

3. Жарин А.Л. Метод контактной разности потенциалов и его применение в трибологии. Минск: Бестпринт, 1996. 240 с.
4. Кочаров Э.А. Физические методы в контроле материалов и разработке наукоемких технологий. — М.: ВВИА им. проф. Н.Е. Жуковского, 2008. 477 с.
5. Крячко В.В., Левин М.Н., Татаринцев А.В., [и др.]. Бесконтактный метод исследования зарядового состояния границы раздела полупроводник–диэлектрик // Журнал технической физики. 2004. Том 74. Выпуск 10. С. 128–133.
6. Лоскутов С.В. Закономерности формирования энергетического рельефа металлической поверхности // Вісник Запорізького державного ун-ту. 1999. № 1. С. 138–142.
7. Петров Л.М., Плихунов В.В. Определение энергетического состояния поверхности конструкционных металлических материалов после технологических воздействий // Авиационная промышленность. 2012. № 1. С. 22–26.
8. Форейт И. Емкостные датчики неэлектрических величин. Перевод с чешск. В.И. Дмитриева. Библиотека по автоматике. Выпуск 213. М.-Л.: Энергия, 1966. 160 с.
9. Тявловский А.К., Жарин А.Л. Анализ метода измерения поверхностного потенциала диэлектриков по схеме токовой компенсации // Приборы и методы измерений. 2011. № 2 (3). С. 136–144.
10. Компанец И.В., Комолов В.М., Шкилько А.М. Оценка чувствительности измерителя контактной разности потенциалов // Вестник НТУ «ХПИ»: Серия «Новые решения в современных технологиях». 2010. № 46. С. 89–94.
11. Илюкович А.М. Техника электрометрии. М.: Энергия, 1976. 400 с.
12. Пантелеев К.В. Методы и средства измерения контактной разности потенциалов на основе анализа компенсационной зависимости зонда Кельвина. Автореф. дисс. ... к.т.н. Минск: Белорусский нац. техн. ун-т, 2016. 26 с.
13. Олешко В.С., Юров В.М. Флуктуация контактной разности потенциалов при определении работы выхода электронов из конструкционных материалов ионизационным способом // 10-я Междунар. конф. «Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент». Алматы: КазНУ им. Аль-Фараби. С. 165–169.
14. Олешко В.С., Гученко С.А., Юров В.М. Определение величины поверхностной энергии твердых металлов // Материалы XIV Межд. науч. конф. «Физика твердого тела, функциональные материалы и новые технологии» (ФТТ-2018), посвященной 80-летию проф. Т.А. Кукетаева, Бишкек-Караганда, 2018. – С. 124-128.
15. Yurov V.M., Oleshko V.S. The impact of the environment on the contact potential difference of metal machine parts // Eurasian Physical Technical Journal, 2019. Vol. 16. № 1 (31). С. 99-108.

В.С.Олешко<sup>1</sup>, В.М.Юров<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», Москва, Россия, [ovs\\_mai@mail.ru](mailto:ovs_mai@mail.ru), <sup>2</sup> Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда, Республика Казахстан, [exciton@list.ru](mailto:exciton@list.ru)

### **Работа выхода электронов и толщина поверхностного слоя металлов и сплавов**

*Введение.* Важнейшей характеристикой металлов является работа выхода электронов (РВЭ). По РВЭ судят о многих физико-химических характеристиках металлических деталей. Так в работах [1, 2] разработанный нами способ позволяет оперативно определять величину поверхностной энергии (ПЭ) металлических деталей и может применяться в процессе производства, эксплуатации и ремонта авиационной техники (АТ). Определение ПЭ мы предлагаем проводить по следующему, разработанному нами алгоритму:

1. Определение РВЭ измерительного электрода  $\phi_{иэ}$  прибора измерения контактной разности потенциалов (КРП) (для измерительного электрода разработанного нами прибора, напомним,  $\phi_{иэ}=7,21 \cdot 10^{-19}$  Дж).

2. Определение относительно твердости по шкале Мооса  $H_c$  по справочнику, экспериментально или расчетом по формуле.

3. Подготовка поверхности контролируемой детали к измерению .

4. Измерение КРП на поверхности контролируемой детали.

5. Расчет ПЭ контролируемой детали.

Разработанный нами способ позволяет оперативно определять ПЭ не только авиационных металлических деталей, но применяться и в других отраслях науки и техники. А метод КРП определения РВЭ, являющейся универсальным параметром, отображающим энергетические состояния твердых тел, в том числе и неравновесные, является перспективным методом неразрушающего контроля.

В работах [3-5] проведены экспериментальные исследования, включающие измерения контактной разности потенциалов на образцах из Al, Ti и Ni способом Кельвина-Зисмана при различных: температуре, давлении и относительной влажности воздуха, а также в неравновесных и равновесных условиях окружающей среды. Полученные результаты экспериментальных исследований показали прямое влияние изменение температуры окружающей среды на контактную разность потенциалов и работу выхода электронов металлических образцов, имеющее среднюю корреляционную зависимость.

Обнаружено, что атмосферное давление и относительная влажность воздуха оказывает слабое влияние на КРП и РВЭ исследуемых металлов, их влиянием можно пренебречь. Исследовано влияние на КРП и РВЭ металлических образцов равновесных и неравновесных параметров окружающей среды.

В настоящей работе мы продолжим исследование работа выхода электронов (РВЭ), сравним ее с толщиной поверхностного слоя металлов.

*Описание модели.* В работе [6] обобщена, предложенная нами, модель поверхностного слоя атомарно-гладких металлов. Поверхностный слой атомарно-гладкого металла состоит из двух слоев – d(I) и d(II). Слой толщиной  $h=d$  назван слоем (I), а слой при  $h \approx 10d$  – слоем (II) атомарно-гладкого кристалла. При  $h \approx 10d$  начинает проявляться размерная зависимость физических свойств материала. Для определения толщины поверхностного слоя различных соединений нами использовалась размерная зависимость некоторого физического свойства  $A(r)$  [6]:

$$\begin{aligned} A(r) &= A_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{r}\right), & r \gg d \\ A(r) &= A_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{d+r}\right), & r \leq d. \end{aligned} \quad (1)$$

Параметр  $d$  связан с поверхностным натяжением  $\sigma$  формулой [6]:

$$d = \frac{2\sigma v}{RT}, \quad (2)$$

Здесь  $\sigma$  – поверхностное натяжение массивного образца;  $v$  – объем одного моля;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура. В работе [6] было показано, что с большой точностью выполняется соотношение:

$$\sigma = 0.7 \cdot 10^{-3} \cdot T_m, \quad (3)$$

где  $T_m$  – температура плавления твердого тела (К). Соотношение выполняется для всех металлов и для других кристаллических соединений. Если его подставить в (2), то при  $T = T_m$  получим:

$$d(I) = 0.17 \cdot 10^{-6} \nu. \quad (4)$$

Уравнение (4) показывает, что толщина поверхностного слоя  $d(I)$  определяется одним фундаментальным параметром – молярным (атомным) объемом элемента ( $\nu = M/\rho$ ,  $M$  – молярная масса (г/моль),  $\rho$  – плотность (г/см<sup>3</sup>)), который периодически изменяется в соответствии с таблицей Д.И. Менделеева.

*Результаты расчета и их обсуждение.* В табл. 1 показаны результаты расчета  $d$  по формуле (4) и значения  $\phi$  из работы [7].

Таблица 1 - Работа выхода электронов  $\phi$  и толщина поверхностного слоя металлов  $d$

Металл	$\times 10^{-19}$ $\phi$ , Дж	$d$ , нм	Металл	$\times 10^{-19}$ $\phi$ , Дж	$d$ , нм
Li	3,81	2.2	Zr	6,24	2.2
Be	6,28	1.8	Ni	7,21	1.1
Na	3,76	4.5	Nb	6,39	1.3
Mg	5,83	2.4	Mo	6,89	1.8
K	3,55	7.7	Ag	6,89	1.7
Al	6,81	1.6	Cd	6,56	3.4
Ti	6,33	1.7	Ta	6,60	4.7
V	6,60	1.7	Sn	7,02	2.8
Cr	7,34	1.2	W	7,27	1.6
Cu	7,05	1.2	Re	8,00	1.5
Zn	6,79	1.6	Pt	8,52	1.6
Fe	6,91	1.2	Au	6,89	1.7
Co	7,06	1.1	Pb	6,41	3.1

Уравнение (4) показывает, что толщина поверхностного слоя  $d$  атомарно гладкого твердого тела определяется одним параметром – атомным объемом элемента, изменяющемуся в соответствии с периодическим законом Менделеева Д.И. (рис. 1).

Уравнение (2) показывает, что между поверхностным натяжением  $\sigma$  и толщиной поверхностного слоя  $d$  существует линейная связь, и она изменяется в соответствии с периодическим законом Менделеева Д.И. (рис. 1).

По мнению С.Н. Задумкина, основным недостатком имеющихся расчетов поверхностного натяжения металлов, на его взгляд, является то обстоятельство, что число свободных электронов  $Z$  на атом металла, входящее в теоретически полученные формулы, берется авторами до известной степени произвольно. Одни из них принимают за  $Z$  максимальную валентность атома, другие - среднее значение химической валентности, третьи - один свободный электрон на атом металла и т. п.

Подобная связь была обнаружена еще в 1957 году С.Н. Задумкиным [8]:

$$\sigma_1 = \alpha \frac{\rho}{M}, \quad (5)$$

где  $\rho$  - плотность,  $M$  - атомная масса,  $\alpha$  - коэффициент, равный  $7,87 \cdot 10^{-3}$  мДж/м<sup>2</sup>.

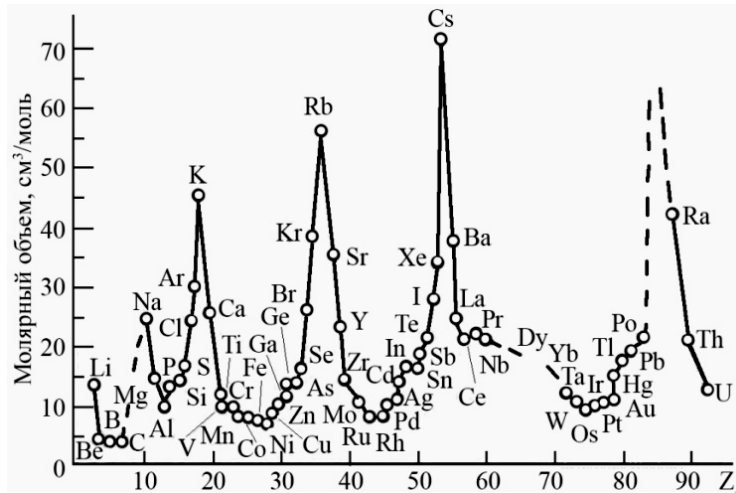


Рисунок 1 – Периодическое изменение атомного объема элементов

Однако такая важная характеристика металла, какой является число  $Z$ , должна определяться прежде всего на основании опыта. Приняв полярную модель, С.Н. Задумкин получил уравнение (5). Из работы [8] следует, что вычисленные значения  $\sigma$ , несмотря на грубость принятой модели металла и приближенность всего расчета, хорошо согласуются с наиболее достоверными экспериментальными данными, особенно для РЬ, для которого экспериментальное значение  $\sigma$  известно достаточно точно. В большинстве остальных случаев отклонение  $\sigma$  от эксперимента составляет не более 5%, и лишь для Си, Fe и других; оно равно 10-20%.

Уравнение (2) перепишем в виде:

$$\sigma = \frac{dRT}{2\vartheta} = \alpha \frac{\rho}{M} = \frac{\alpha}{\vartheta}, \quad (6)$$

из которого видно совпадение двух величин (2) и (6). Но формула С.Н. Задумкина дает заниженный результат и не содержит зависимости от температуры.

Еще известна формула Л.Л. Кунина [9]:

$$\sigma_2 = 444,5 \frac{\varphi}{R^2}, \quad (7)$$

где  $\varphi$  - работа выхода электронов,  $R$  - атомный радиус.

Если атомный объем определить как сферически симметричной системой  $\vartheta = R^3$ , то:

$$\sigma_2 = 444,5 \frac{\varphi \cdot R}{\vartheta}, \quad (8)$$

Действительно, на практике имеет место хождение различных радиусов ( $R$ ), таких как ван-дер-ваальсовы, кинетические, орбитальные, ковалентные и др. [10]. Аналогичная неопределенность в выборе оптимального радиуса характерна и для других атомов таблицы Менделеева. Сложилась парадоксальная ситуация, когда для описания простейшей сферически симметричной системы, какой является атом, понадобилось такое обилие разношерстных радиусов [11]. Поэтому мы наблюдаем разницу в определениях

поверхностного натяжения  $\sigma$ , работы выхода электронов  $\phi$  и толщины поверхностного слоя металлов  $d$ , связанной, видимо, с атомным объемом.

В работе [11] сделан вывод: «В отличие от сложившихся в квантовой механике представлений о неопределенности размеров атомов и их размытых границах, в настоящей работе показано, что объем атома точно задан и характеризуется «абсолютным» радиусом, который можно определить на основании данных измерения поляризуемости атомов».

Рассмотрим теперь работу [12], в которой представлены обобщенные данные значений работы выхода электрона поликристаллических металлов и их карбидов.

Таблица 2 – Температура плавления  $T$ , поверхностное натяжение  $\sigma$ , работа выхода электронов  $\phi$  и толщина поверхностного слоя металлов  $d$

Металл	$T_m$ , К	$\sigma$ , Дж/м <sup>2</sup>	$d(I)$ , нм	$\phi$ , эВ
Nb	2743	1.920	1.3	3.99
NbC	4173	2.920	2.3	3.58
Mo	2893	2.025	1.8	4.30
MoC	2973	2.081	2.1	3.80
Ta	3273	2.291	4.7	4.12
TaC	4153	2.907	2.3	3.70
W	3683	2.587	1.6	4.54
WC	3053	2.137	2.1	3.60
Ti	1943	1.360	1.8	3.95
TiC	3683	2.576	2.1	3.85
Zr	2125	1.488	2.4	3.90
ZrC	3903	2.732	2.6	3.80

Здесь значения РВЭ приведены в единицах эВ. Видно, что меньшим значениям поверхностного слоя металлов соответствуют большие значения РВЭ. Это и понятно, так как речь идет об эмиссии электронов. Рассмотрим данные, в которой представлены оксиды.

Таблица 3 – Температура плавления  $T$ , поверхностное натяжение  $\sigma$ , работа выхода электронов  $\phi$  и толщина поверхностного слоя металлов  $d$  оксидов металлов

Металл	$T_m$ , К	$\sigma$ , Дж/м <sup>2</sup>	$d(I)$ , нм	$\phi$ , эВ
SiO <sub>2</sub>	1983	1.388	3,9	4,1
MgO	3098	2,169	1,9	3,8
BeO	2803	1,962	1,4	4,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2317	1,622	4,3	3,6
TiO <sub>2</sub>	2116	1,481	3,3	4,1
CaO	2843	1,990	2,8	4,35
CdO	1723	1,206	2,7	4,2
FeO	1650	1,155	2,1	4,7
WO <sub>2</sub>	1803	1,262	3,0	4,65
Cu <sub>2</sub> O	1515	1,061	4,0	4,1
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2593	1,815	8,4	2,2
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	1823	1,276	7,2	4,1

Из табл. 3 следует, что РВЭ оксидов незначительно отличается от чистых металлов и от карбидов. Толщина поверхностного слоя металлов  $d$  оксидов металлов превышает только для La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, имеющих большую массу и небольшую плотность ( $d=0,17v=0,17 M/\rho$ ).

Табл. 2 и 3 показывают неплохое сходство между значениями, выраженными в нанометрах (нм) и электрон-вольтах (эВ). Это значит, что толщина поверхностного слоя металлов  $d$  соответствует потенциальному барьеру, необходимого для эмиссии электрона.

Уравнения (2), (5) и (6) отличаются лишь некоторыми параметрами, но со существу речь идет о поверхностной энергии.

Величина РВЭ связана напрямую с физико-химическими и механическими свойствами вещества в конденсированном состоянии. Изменение физико-химических и механических параметров поверхности твердого тела должно вызывать соответствующее изменение РВЭ и соответствующее изменение толщины поверхностного слоя металлов  $d$ . При  $h \approx 10d$  начинает проявляться размерная зависимость физических свойств материала и мы попадаем в наноструктурную область ( $h \approx 100$  нм).

*Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РК. Гранты №0118РК000063 и №Ф.0781.*

*Литературы:*

1. Олешко В.С., Самойленко В.М. Применение прибора измерения контактной разности потенциалов «Поверхность-11» в неразрушающем контроле деталей машин // Оборонный комплекс — научно-техническому прогрессу России. — 2011. — № 2. — С. 3–6.
2. Олешко В.С., Пиговкин И.С. Оперативное определение поверхностной энергии металлических деталей авиационной техники // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ» 2016. Том 8. №3. — С. 1-15.
3. Олешко В.С., Юров В.М. Флуктуация контактной разности потенциалов при определении работы выхода электронов из конструкционных материалов ионизационным способом // 10-я Междунар. конф. «Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент». Казахстан. Алматы. 16–18 июня 2017. — Алматы: КазНУ им. Аль-Фараби. — С. 165–169.
4. Олешко В.С., Гученко С.А., Юров В.М. Определение величины поверхностной энергии твердых металлов // Материалы XIV Межд. науч. конф. «Физика твердого тела, функциональные материалы и новые технологии» (ФТТ-2018), посвященной 80-летию проф. Т.А. Кукетаева, Бишкек-Караганда, 2018. — С. 124-128.
5. Yurov V.M., Oleshko V.S. The impact of the environment on the contact potential difference of metal machine parts // Eurasian Phys. Tech. J. 2019. Vol.16. №1(31). - С. 99-108.
6. Юров В.М., Гученко С.А., Лауринас В.Ч. Толщина поверхностного слоя, поверхностная энергия и атомный объем элемента // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2018. Вып. 10. — С. 691-699.
7. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. - М.: Киев: Наукова думка. 1981. - 339 с.
8. Задумкин С.Н. Приближенный расчет поверхностного натяжения металлов // Докл. АН СССР. 1957. Том 112. № 3. - С. 453–456.
9. Кунин Л.Л. Поверхностные явления в металлах. М.: Металлургия. 1955. - 304 с.
10. Потапов А.А. Деформационная поляризация: поиск оптимальных моделей. Новосибирск: Наука, 2004. — 511 с/
11. Потапов А.А. Абсолютный радиус многоэлектронных атомов по данным их поляризуемостей // Электронный журнал «ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ». <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/048.pdf>.
12. Арзамасов В.Б., Смирнова Э.Е. и др. Термоэмиссионные свойства сплавов на основе тугоплавких металлов // Известия МГТУ «МАМИ». № 2(6). 2008. — С. 105-107.

Г.С. Омарова

*Институт молекулярной нанофотоники, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, г. Караганда, Республика Казахстан, E-mail: guldenserikovna@mail.ru*

### **Влияние размера наночастиц серебра на спектрально-люминесцентные свойства родамина бж**

В настоящее время активно ведутся исследования, связанные с возбуждением локализованного плазмонного резонанса (ЛПР) НЧ металлов. Молекулы органических