

# ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ БОРОСИЛИКАТОВ

*Юров Виктор Михайлович*

*кандидат физ.-мат. наук, доцент*

*Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова,  
Казахстан, Караганда*

## SURFACE PROPERTIES OF NATURAL BOROSILICATES

*Yurov Viktor*

*Candidate of phys.-mat. sciences, associate professor  
Karaganda State University named after EA. Buketov,  
Kazakhstan, Karaganda*

### Аннотация

В работе 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. При  $h=d$  в поверхностном слое происходит фазовый переход. Наша задача определить толщину тонких пленок керамических материалов и их влияние на физические свойства последних.

### Abstract

The paper summarizes the proposed model of the surface layer of atomically smooth metals. The surface layer of an atomically smooth metal consists of two layers, d(I) and d(II). The layer with thickness  $h = d$  is called layer (I), and the layer at  $h \approx 10d$  is called layer (II) of an atomically smooth crystal. At  $h \approx 10d$ , the size dependence of the physical properties of the material begins to appear. When  $h=d$ , a phase transition occurs in the surface layer. Our task is to determine the thickness of thin films of ceramic materials and their influence on the physical properties of the latter.

**Ключевые слова:** поверхность, боросиликат, толщина слоя, атомный объем, физические свойства.

**Keywords:** surface, borosilicate, layer thickness, atomic volume, physical properties.

### Введение

Боросиликаты, в том числе и природные, широко применяются в технике и электронике. Возросший за последние годы интерес к боросиликатам щелочноземельных металлов систем  $MO-B_2O_3-SiO_2$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) обусловлен их применением в современных технологиях: для изготовления низкотемпературных керамических материалов, используемых при производстве тонких пленок для электроники, жидкокристаллических матриц, сенсоров и т.д.

Для настоящего анализа была выбрана тройная система  $BaO-B_2O_3-SiO_2$ , в которой известно всего два тройных соединения -  $BaB_2Si_2O_8$  (малеевит) и  $Ba_3B_6Si_2O_{16}$ , а также силикаты системы  $BaO-SiO_2$  и водные боросиликаты кальция - датолит  $CaBSiO_4(OH)_4$ , бакерит  $Ca_4B_5Si_3O_{15}(OH)_5$  и говлит  $Ca_2B_5SiO_9(OH)_5$  [1].

Наша задача определить толщину тонких пленок керамических материалов и их влияние на физические свойства последних.

### Описание используемой модели

В работе [2] 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. При  $h=d$  в поверхностном слое происходит фазовый переход.

Для определения толщины поверхностного слоя различных соединений нами использовалась размерная зависимость физического свойства  $A(r)$  [3]:

$$A(r) = A_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{r}\right), r \gg d$$

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

Параметр  $d$  связан с поверхностным натяжением  $\sigma$  формулой [3]:

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

Здесь  $\sigma$  – поверхностное натяжение массивного образца;  $v$  – объем одного моля;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура.

В работе [3], а также [4], 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:

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

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

**Толщина поверхностного слоя боросиликатов**

Используя уравнение (4) определим параметры боросиликатов табл. 1

При  $d(I) = 32,2$  нм происходит фазовый переход (рис. 1). Несмотря на большое количество работ по исследованию влияния размерного фактора на механические свойства наноструктур, физические механизмы этого влияния остаются предметом продолжающихся дискуссий [5, 6]. В работе [7] для предела текучести нами получено уравнение:

$$\sigma_T = \sigma_M + C\sigma d^{-1/2}. \tag{5}$$

Уравнение (5) по форме совпадает с уравнением Холла-Петча [6]. Однако коэффициенты пропорциональности в этих формулах различаются.

Таблица 1

**ТОЛЩИНА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ D(I) БОРОСИЛИКАТОВ**

Минерал	Молярная масса, моль <sup>-1</sup>	Плотность г/см <sup>3</sup>	d(I), нм	d(II), нм
Ва <sub>3</sub> В <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>16</sub> боросиликат	790,0	4,17	32,2	322
ВаВ <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> малеевит	341,9	3,78	15,4	154
SrВ <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> пековит	291,0	3,35	14,3	143
СаВ <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> данбурит	245,6	3,0	14,0	140
СаBSiO <sub>4</sub> (OH) датолит	159,98	2,96	9,2	92
Са <sub>4</sub> В <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>15</sub> (OH) <sub>5</sub> бакерит	623,65	2,88	36,8	368
Са <sub>2</sub> В <sub>5</sub> SiO <sub>9</sub> (OH) <sub>5</sub> говлит	391,33	2,65	25,1	251

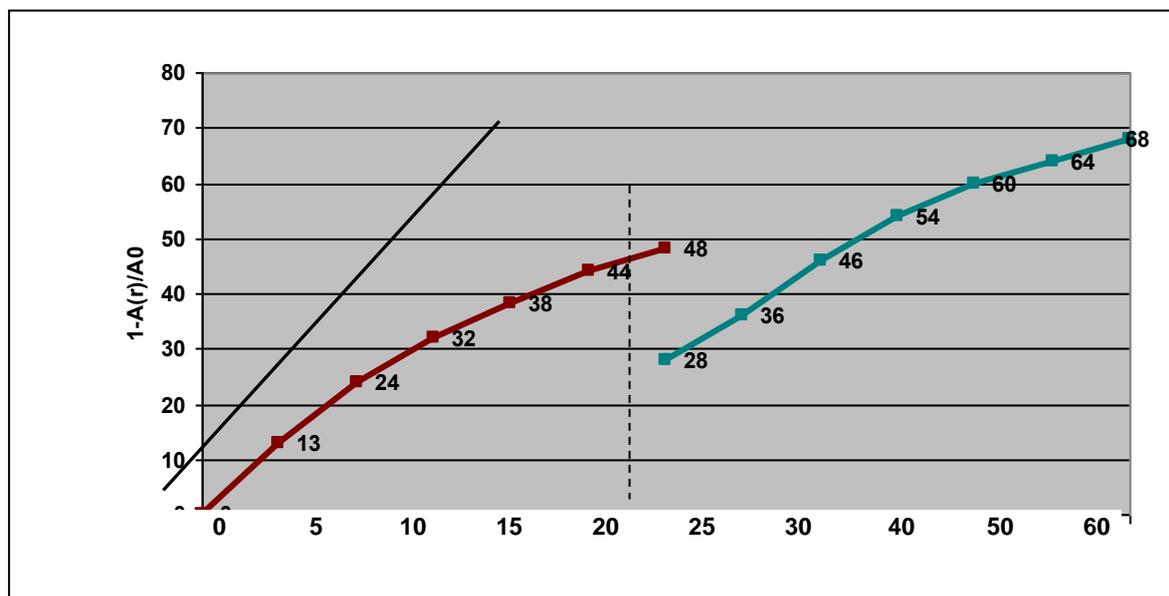


Рисунок 1. Схематическое изображение поверхностного слоя

**Ва<sub>3</sub>В<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>16</sub> боросиликата**

В случае уравнения (5) поведение предела текучести малых частиц определяется также величиной их поверхностного натяжения  $\sigma$ .

Для малых  $d$  А.И. Русанов получил асимптотическую линейную зависимость (см., рис. 1-1) [8]:

$$\sigma = Kd. \tag{6}$$

Здесь  $K$  – коэффициент пропорциональности. Формула (6) получена на основе термодинамического рассмотрения и должна быть

применима к малым объектам различной природы. В этом случае уравнение (5) принимает вид:

$$\sigma_T = \sigma_M + CKd^{1/2}. \tag{7}$$

Уравнение (7) представляет собой обратный эффект Холла-Петча. Из уравнения (5) следует, что уравнение Холла-Петча начинает нарушаться с того момента, когда начинает проявляться размерная зависимость поверхностного натяжения ( $\gamma < d$ ), т.е. в слое  $d(I)$ .

Для описания фазовых переходов в наноструктурах (при  $h = d(I)$ ) предложены различные модели, среди которых можно отметить метод среднего поля Ландау, в котором используется параметр порядка. Этот подход использован нами в

работе [9]. При раскалывании монокристаллов в вакууме по плоскости спайности могут образовываться три типа поверхностей: сингулярные (атомно-гладкие), вициальные (ступенчатые), несингулярные (диффузные) поверхности (рис. 2) [10]. Значение параметров плоскостей определим, разделив  $d(I)$  на параметр кристаллической решетки  $a, b, c$  [1],  $a = 0,5038$  нм,  $b = 0,7657$  нм,  $c = 0,8526$  нм, имеем:  $a/b/c = 64/42/39$ , т.е. в среднем 40-60 кристаллических решеток находится в слое  $d(I)$ .

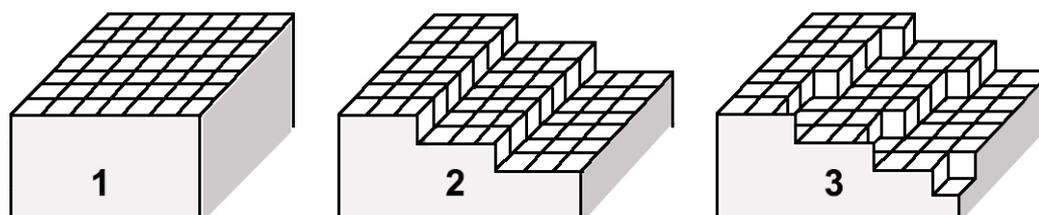


Рисунок 2 – Три типа поверхностей: сингулярные (атомно-гладкие) – 1, вициальные (ступенчатые) – 2, несингулярные (диффузные) – 3

Из табл. 1 видно, что количество монослоев  $R$  в слое  $d(I)$  боросиликатов и других элементов составляет  $\sim 20 - 60$  постоянных решеток. На сингулярных поверхностях переход от твердой фазы к парообразной осуществляется в пределах одного слоя, на вициальных – переход осуществляется через несколько кристаллографических плоскостей, отделенных моноатомными ступеньками, а на диффузионных – переход от твердого тела к парообразной фазе осуществляется на протяжении нескольких атомных слоев. Толщина сегнетоэлектрической доменной стенки, измеренная экспериментально с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения [11], составляет несколько постоянных решетки, тогда как в ферромагнетиках толщина доменной стенки достигает порядка сотни постоянных решетки. Это означает, что механические напряжения вблизи доменных стенок должны быть вициальными (ступенчатыми) или несингулярными (диффузными).

В слое  $d(I)$  должны наблюдаться реконструкция или релаксация поверхности [12]. Под релаксацией поверхности понимается отличие расстояний между последними кристаллографическими плоскостями, параллельными плоскости границы с вакуумом, от расстояний между такими же плоскостями в объеме. При этом предполагается, что расположение атомов в последней плоскости полностью совпадает с расположением атомов во всех остальных параллельных ей плоскостях. В свою очередь релаксация подразделяется на нормальную и латеральную (последнюю называют также параллельной или тангенциальной). Нормальная релаксация соответствует случаю, когда атомная структура верхнего слоя та же, что и в объеме, но расстояние между верхним и вторым слоем отличается от расстояния между

плоскостями в объеме. В чистом виде нормальная релаксация наблюдается в металлах. Отклонения межслойного расстояния от объемного значения убывает с глубиной, причем часто осциллирует. В частности, в случае поверхности  $Al(110)$  второе межслойное расстояние растянуто на  $+5,0\%$ , а третье опять сжато, хотя и незначительно, на  $-1,6\%$ .

В слое  $d(II)$  (около 150-400 нм – табл. 1) начинают возникать размерные эффекты, что выше 100 нм по Глейтеру [13]. Считается, что необходимым условием для проявления наноструктурных свойств конденсированной среды является размерная зависимость ее физических свойств. «Обычные» размерные эффекты связаны с вкладом поверхностной энергии в энергию Гиббса. Их называют размерными эффектами I рода (по Щербакову Л.М. [14]). Такие размерные эффекты характерны для любых систем и определяются рассеянием квазичастиц (электронов, фононов и пр.) на границах системы.

Фазовые размерные эффекты (размерные эффекты II рода) определяются всем коллективом атомов в системе (коллективные процессы). Такие размерные эффекты наблюдаются только в нанокластерах и наноструктурах [15].

#### Заключение

Если за основу брать размерную зависимость какого-либо свойства (длина свободного пробега электрона, фонона, магнона и т.п.), то будем иметь множество размерных эффектов. Однако все эти эффекты разыгрываются в области размеров  $d(I)$  или  $d(II)$ , которые определяются одним параметром – атомным объемом вещества, который играет фундаментальную роль и периодически изменяется в соответствии с периодическим законом

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РК. Гранты №0118PK000063 и №Ф.0781.

**Литература:**

1. Горелова Л.А. Кристаллохимия ряда природных и синтетических боросиликатов и силикатов бария и кальция. – Диссер. кандидата геолого-минералогических наук. - Санкт-Петербург. 2017. – 176 с.
2. Юров В.М., Гученко С.А. Толщина поверхностного слоя высокоэнтропийных покрытий CrNiTiZrCu // Национальная ассоциация ученых (НАУ) . №44. Часть 1. 2019. - С. 40-43.
3. 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.
4. Рехвиашвили С.Ш., Кишტიкова Е.В., Кармокова Р.Ю., Кармоков А.М. К расчету постоянной Толмена // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. вып. 2. – С. 1-7.
5. Saada G. Hall-Petch revisited // *Mat. Sci. Eng.*. 2005. A400-401. – P. 146-149.
6. Dunstan, D.J., Bushby, A.J. Grain size dependence of the strength of metals: The Hall–Petch effect does not scale as the inverse square root of grain size // *Int. J. Plasticity*. 2014. Vol. 53. – P. 56–65.
7. Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А. Некоторые вопросы физики прочности металлических наноструктур // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2013. Вып. 5. - С. 408-412.
8. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. - Л.: Химия. 1967. - 346 с.
9. Yurov V.M., Guchenko S.A., Laurinas V.Ch., Zavatskaya O.N. Structural phase transition in a surface layer of metals // *Вестник КарГУ. Физика*. 2019. №1. – P. 50-60.
10. Desjonqueres M.-C., Spanjaard D. Concepts in Surface Physics. - Springer Science & Business Media. 2012. – 607 p.
11. Васильева Д.С. – Дисс. канд. хим. наук. Екатеринбург. 2018. - 168 с.
12. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. М.: Наука. 2006. – 490 с.
13. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // *Acta mater.*, 2000. V.48. - P. 1-29.
14. Щербачев Л.М. О статистической оценке избыточной свободной энергии малых объектов в термодинамике микрогетерогенных систем // *Доклады АН СССР*. 1966. Т. 168. № 2. – С. 388-391.
15. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем // *Успехи химии*. 2001. Т. 70 (4). – С. 307-329.