В. М. ЮРОВ, В. Ч. ЛАУРИНАС, С. А. ГУЧЕНКО, О. Н. ЗАВАЦКАЯ

(Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова, г. Караганда)

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР

Аннотация

Полученные ранее результаты по размерной зависимости физических свойств твердых тел использованы при рассмотрении теплопроводности металлических наноструктур. Показано, что коэффициенты теплопроводности металлов размером 1 нм уменьшаются в 3-5 раз по сравнению с массивными образцами, и при размерах в 50 нм они уже мало отличаются от последних. Полученные значения коэффициентов теплопроводности могут служить справочным руководством для тепловых расчетов элементов космической и авиационной техники, конструкционных материалов. Показано, что числа Лоренца для массивного образца и наночастиц совпадают в пределах погрешности эксперимента. Полученный результат свидетельствует о том, что перенос тепла в металлических наноструктурах осуществляется электронами, как и в массивных образцах.

Ключевые слова: теплопроводность, размерная зависимость, наноструктура, металл, размерный фактор.

Кілт сөздер: жылуөткізгіштік, өлшемділік тәуелділігі, наноқұрылым, металл, өлшемділік фактор.

Keywords: heat conductivity, dimensional dependence, nanostructure, metal, the dimensional factor.

Введение. Характерной особенностью наноструктур является размерная зависимость их физических свойств: электрических, магнитных, тепловых, оптических и других. Это послужило толчком для создания наноматериалов и нанокомпозитов с уникальными свойствами и стремительному развитию нанотехнологий в целом [1-5]. Тепловые и теплофизические свойства наноструктур экспериментально исследованы пока недостаточно. Среди них можно отметить методы экспериментального определения температуры плавления наночастиц, обзор которых дан в работе [6], и немногочисленные сведения о теплоте плавления наночастиц [7]. В работе [8] нами получена формула, которая описывает зависимость физического свойства твердого тела от его размера r:

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

Здесь A_0 – физическое свойство массивного образца; A(r) – физическое свойство малой частицы или тонкой пленки; d – размерный параметр. Для размерного параметра нами получена формула [8]:

$$d = \frac{2\sigma\upsilon}{RT}. \quad (2)$$

Здесь σ – поверхностное натяжение массивного образца; υ – молярный объем; R – газовая постоянная; T – температура.

При r < d формула (1) теряет физический смысл ($A(r) \to \infty$), поэтому доопределим функцию A(r) в этой области так, чтобы в точке r = 0 функция A(r) обращалась в ноль. Это условие выполняется, когда функция (1) представима в виде:

$$A(r) = A_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{d + r}\right). \quad (3)$$

Как показано нами в работах [10,11], уравнения (1)-(3) имеют универсальный характер и справедливы для размерной зависимости многих свойств наноструктур, включая и теплофизические.

Температура плавления металлических наночастиц. Возможное понижение температуры плавления малых частиц с уменьшением их размера была высказана Дж. Томсоном еще в конце XIX века и затем теоретически рассмотрена П. Павловым [12]. В дальнейшем появилось большое число теоретических и экспериментальных работ, обзор которых приведен в [6]. Используя формулу (3), где ($A(r) = T_m$, и значения параметра d из [9], рассчитаем температуру плавления наночастиц металлов размерами 1 и 10 нм (таблицы 1 и 2).

Таблица 1 – Температура плавления наночастиц металлов размером 1 нм

M	T_m, K	M	T_m, K	M	T_m, K	M	T_m, K	M	T_m, K	M	T_m, K
Li	188,3	Sr	110,8	Sn	168,3	Cr	452,7	Ni	466,5	Ho	197,1
Na	119,7	Ba	99,3	Pb	166,7	Mo	383,1	Ce	168,3	Er	201,1
K	71,7	Al	291,6	Cu	411,0	W	390,7	Pr	172,6	Tm	216,4
Rb	60,0	Ga	159,3	Ag	301,0	Mn	399,2	Nd	175,4	Yb	146,3
Cs	48,7	In	165,0	Au	310,7	Tc	405,4	Sm	181,5	Lu	209,2
Be	556,3	Tl	169,4	Zn	277,2	Re	422,6	Eu	126,3	–	

Mg	225,1	Si	285,8	Cd	204,8	Fe	441,0	Gd	184,3	–	
Ca	139,8	Ge	246,2	Hg	127,7	Co	464,0	Dy	191,9	–	

Таблица 2 – Температура плавления наночастиц размером 10 нм

M	T_m, K	M	T_m, K	M	T_m, K	M	T_m, K	M	T_m, K	M	T_m, K
Li	396,5	Sr	562,8	Sn	420,8	Cr	1574,6	Ni	1359,1	Ho	974,2
Na	306,6	Ba	520,1	Pb	600,0	Mo	1741,2	Ce	699.4	Er	994,4
K	246,1	Al	764,8	Cu	1102,4	W	1996,2	Pr	755,0	Tm	1044,8
Rb	219,7	Ga	277,6	Ag	942,0	Mn	1185,2	Nd	791,5	Yb	664,8
Cs	198,7	In	369,8	Au	1004,5	Tc	1637,7	Sm	812,9	Lu	1057,7
Be	1320,4	Tl	464,5	Zn	602,6	Re	2001.8	Eu	642,1	–	
Mg	704,6	Si	1131,5	Cd	499,2	Fe	1380.2	Gd	900,6	–	
Ca	657,6	Ge	879,3	Hg	216,1	Co	1377,3	Dy	932,0	–	

Из полученных результатов следует, что большинство наночастиц металлов размером 1 нм нестабильны при комнатной температуре. Стабильными оказываются наночастицы бериллия, подгрупп меди, хрома, марганца и железа. Большинство наночастиц металлов размером 10 нм стабильны при обычных условиях, за исключением калия, рубидия, цезия и галлия.

Теплопроводность металлических наноструктур. Расчет коэффициента теплопроводности произво-дился по формуле (3).

Здесь $A(r)) = \lambda$, $A_0 = \lambda_0$ – коэффициент теплопроводности массивного образца, значение которого взято из справочника [14], d – размерный параметр, значение которого получено нами в работе [9]. В таблице 3 приведено значение λ_0, а в таблицах 4, 5 представлены значения коэффициента теплопроводности наночастиц металлов размером 1 и 10 нм.

Таблица 3 – Коэффициент теплопроводности (Вт/(м·К) чистых металлов (M) [14]

M	λ_0,	M	λ_0,	M	λ_0,	M	λ_0,	M	λ_0,	M	λ_0,
Li	84,8	Sr	–	Sn	65	Cr	67	Ni	92	Ho	16

Na	142,0	Ba	–	Pb	35	Mo	162	Ce	11	Er	15
K	79,0	Al	207	Cu	395	W	130	Pr	13	Tm	17
Rb	58,2	Ga	33	Ag	418	Mn	8	Nd	17	Yb	35
Cs	35,9	In	88	Au	310	Tc	51	Sm	13	Lu	16
Be	182	Tl	47	Zn	111	Re	50	Eu	14	–	
Mg	165	Si	167	Cd	93	Fe	75	Gd	11	–	
Ca	98	Ge	60	Hg	8	Co	71	Dy	11	–	

Таблица 4 – Коэффициент теплопроводности наночастиц металлов размером 1 нм

M	λ(r)	M	λ(r)	M	λ(r)	M	λ(r)	M	λ(r)	M	λ(r)
Li	35,3	Sr	–	Sn	22	Cr	14	Ni	25	Ho	2
Na	45,8	Ba	–	Pb	10	Mo	22	Ce	2	Er	2
K	16,8	Al	65	Cu	120	W	14	Pr	2	Tm	2
Rb	11,2	Ga	17	Ag	102	Mn	2	Nd	2	Yb	5
Cs	5,8	In	34	Au	72	Tc	8	Sm	2	Lu	2
Be	65	Tl	14	Zn	44	Re	6	Eu	2	–	
Mg	40	Si	28	Cd	32	Fe	18	Gd	1	–	
Ca	12	Ge	12	Hg	4	Co	19	Dy	1	–	

Таблица 5 – Коэффициент теплопроводности наночастиц металлов размером 10 нм

M	λ(r)	M	λ(r))	M	λ(r)	M	λ(r)	M	λ(r)	M	λ(r)
Li	74,4	Sr	–	Sn	54	Cr	49	Ni	72	Ho	6
Na	117,4	Ba	–	Pb	28	Mo	98	Ce	7	Er	9
K	57,7	Al	170	Cu	321	W	71	Pr	8	Tm	9
Rb	41,0	Ga	30	Ag	319	Mn	6	Nd	10	Yb	9

Cs	23,6	In	76	Au	233	Tc	34	Sm	8	Lu	21
Be	154	Tl	38	Zn	97	Re	29	Eu	8	–	–
Mg	126	Si	112	Cd	78	Fe	57	Gd	6	–	–
Ca	58	Ge	43	Hg	7	Co	55	Dy	6	–	–

В основе механизма передачи тепла теплопроводностью лежит представление о переносе энергии частицами газа. В металлах – это свободный газ электронов, в изоляторах – фононный газ.

В рамках кинетического подхода для классического электронного газа была получена связь между коэффициентом теплопроводности λ и электрической проводимостью металла σ:

$$\lambda = \frac{\pi^2}{3} \cdot \left(\frac{k}{e}\right)^2 \cdot T\sigma. \qquad (4)$$

Здесь k – постоянная Больцмана; e – заряд электрона; T – температура. Соотношение (4) называется законом Видемана-Франца. В более общем виде этот закон записывается:

$$\lambda = L\sigma T \qquad (5)$$

и называется законом Видемана-Франца-Лоренца.

В таблице 6 представлены числа Лоренца для массивного образца [14] и наночастиц.

Таблица 6 – Числа Лоренца некоторых металлов (Вт Ом/К^2) (L_0 – массивного образца [14], L_1, L_{10} – для частиц 1 и 10 нм, соответственно)

M	L_0, 10^{-8}	L_1, 10^{-8}	L_{10}, 10^{-8}	M	L_0, 10^{-8}	L_1, 10^{-8}	L_{10}, 10^{-8}
Li	2,22	2,40	2,40	Fe	2,61	2,40	2,40
Na	2,12	2,00	2,00	Zn	2,28	2,20	2,20
K	2,23	2,00	2,00	Cd	2,49	2,16	2,16
Rb	2,42	2,20	2,20	Al	2,14	2,00	2,00
Cu	2,20	2,21	2,21	In	2,58	2,41	2,41

Ag	2,31	2,06	2,10	Tl	2,75	2,75	2,75
Au	2,32	2,14	2,14	Sn	2,48	2,82	2,82
Be	2,36	2,00	2,00	Pb	2,64	2,38	2,38

Из таблицы 6 видно, что числа Лоренца для массивного образца и наночастиц совпадают в пределах погрешности эксперимента. Основной вклад в погрешность измерения вносит погрешность определения коэффициента теплопроводности, которая даже для массивных образцов достигает 10%.

Полученный результат свидетельствует о том, что перенос тепла в металлических наноструктурах осуществляется электронами, как и в массивных образцах.

Если толщина пленки соизмерима с длиной дебройлевской волны электронов, то может быть реализован квантовый размерный эффект. Суть его в том, что поперечное движение электронов становится квантован-ным: проекция квазиимпульса электрона на направление малого размера может принимать лишь дискретный набор значений. В чистых металлах длина дебройлевской волны электронов имеет порядок 0,1 нм, что на порядок больше самого малого размера пленки, рассматриваемого в нашем случае. Таким образом, при рассмотрении размерных эффектов в металлических наноструктурах с размером 1–50 нм мы остаемся в рамках классического или квазиклассического электронного газа.

Заключение. Создание в последнее время сложных устройств на базе нанообъектов требует серьезного анализа тепловых процессов в наносистемах [16]. Помимо бурного развития наноэлектроники, появились не менее неожиданные приложения нанотехнологий, в частности, в энергетике, транспорте, ракетно-косми-ческой технике, прикладной химии и т.п. Полученные в настоящей работе результаты могут оказаться полезными для указанных выше областей науки и техники.

ЛИТЕРАТУРА

1 Андриевский Р.А., Глезер А.М. Физика металлов и металловедение. – 1999. – Т. 88, № 1. – С. 50-73.

2 Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2007. – 416 с.

3 Щука А.А. Наноэлектроника. – М.: Физматлит, 2007. – 464 с.

4 Суздалев И.П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.

5 Эрлих Г. Малые объекты – большие идеи. Широкий взгляд на нанотехнологии. – М.: Бином, 2011. – 254 с.

6 Макаров Г.Н. // УФН. – 2010. – Т. 180, № 2. – С. 185-207.

7 Магомедов М.Н. // ЖТФ. – 2011. – Т. 81, вып. 9. – С. 57-62.

8 Юров В.М. // Вестник КарГУ. Сер. Физика. – 2007. – № 1(45). – С. 23-29.

9 Jurov V.M. // Eurasian Physical Technical journal. – 2011. – Vol. 8, N 1(15). – P.10-14.

10 Юров В.М., Ибраев Н.Х., Гученко С.А. // Известия ВУЗов. Физика. – 2011. – Т. 54, № 1/3. – С. 335-340.

11 Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А., Завацкая О.Н // Успехи современного естествознания. – 2012. – № 7. – С. 88-93.

12 Pawlow P.Z. // Phys. Chem. – 1909. – B. 65, N 1. – S. 1-65.

13 Таблицы физических величин. Справочник под ред. акад. И. К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.

14 Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. – Т. 1. – М.: Мир, 1979. – 399 с.

15 Дмитриев А.С. Тепловые процессы в наноструктурах. – М.: Физматлит, 2012. – 303 с.

REFERENCES

1 Andrievskij R.A., Glezer A.M. // Fizika metallov i metallovedenie. – 1999. – T. 88, № 1. – S. 50-73.

2 Gusev A.I. Nanomaterialy, nanostruktury, nanotehnologii. – M.: Fizmatlit, 2007. – 416 s.

3 Shhuka A.A. Nanojelektronika. – M.: Fizmatlit, 2007. – 464 s.

4 Suzdalev I.P. Nanotehnologija. Fiziko-himija nanoklasterov, nanostruktur i nanomaterialov. – M.: KomKniga, 2006. – 592 s.

5 Jerlih G. Malye obekty bol'shie idei. Shirokij vzgljad na nanotehnologii. – M.: Binom, 2011. – 254 s.

6 Makarov G.N. // UFN. – 2010. – T. 180, № 2. – S. 185-207.

7 Magomedov M.N. // ZhTF. – 2011. – T. 81, vyp. 9. – S. 57-62.

8 Jurov V.M. // Vestnik KarGU. Ser. Fizika. – 2007. – № 1 (45). – S. 23-29.

9 Jurov V.M. // Eurasian Physical Technical journal. – 2011. – Vol. 8, № 1(15). – P. 10-14.

10 Jurov V.M., Ibraev N.H., Guchenko S.A. // Izvestija VUZov. Fizika. – 2011. – T. 54, № 1/3. – S. 335-340.

11 Jurov V.M., Laurinas V.Ch., Guchenko S.A., Zavackaja O.N. // Uspehi sovremennogo estestvoznanija. – 2012. – № 7. – S. 88-93.

12 Pawlow P.Z. // Phys. Chem. – 1909. – B. 65, № 1. – S.1-65.

13 Tablicy fizicheskih velichin. Spravochnik pod red. akad. I. K. Kikoina. – M.: Atomizdat, 1976. – 1008 s.

14 Ashkroft N., Mermin N. Fizika tverdogo tela. – T. 1. – M.: Mir, 1979. – 399 s.

15 Dmitriev A.S. Teplovye processy v nanostrukturah. – M.: Fizmatlit, 2012. – 303 s.

Резюме

В. М. Юров, В. Ч. Лауринас, С. А. Гученко, О. Н. Завацкая

(Е. А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қарағанды қ.)

МЕТАЛДЫҚ НАНОҚҰРЫЛЫМДАРДЫҢ ЖЫЛУФИЗИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Қатты денелердің физикалық қасиеттерінің өлшемділік тәуелділігіне қатысты алғашқыда алынған нәтижелер наноқұрылымды металдардың жылуөткізгіштігін қарастыруға қолданылған. Көлемді металдармен салыстырғанда, өлшемдері 1 нм металдардың жылуөткізгіштік коэффициенттері 3–5 есе төмендейтіні, ал өлшемдері 50 нм болғанда айырмашылығы мүлдем байқалмайтыны көрсетілген. Анықталған жылу өткізгіштік коэффициенттердің шамалары конструкциялық материалдар, авиациялық және ғарыштық техника элементтеріне жылулық есептерді жүргізу үшін анықтамалық мәліметтер ретінде қолданылуы мүмкін. Көлемді үлгімен нанобөлшек үшін анықталған Лоренц саны, эксперименттік қателіктер шамасында ғана сәйкес келеді. Алынған нәтижелерден, металл наноқұрылымдарда жылуды тасымалдайтын электрондар екені анық болды.

Кілт сөздер: жылуөткізгіштік, өлшемділік тәуелділік, наноқұрылым, металл, өлшемділік фактор.

Summary

V. M. Jurov, V. Ch. Laurinas, S. A. Guchenko, O. N. Zavatskaja

(Karaganda state university of E.A. Buketov, Karaganda)

THERMAL PROPERTIES OF METAL NANOSTRUCTURES

The results received earlier on dimensional dependence of physical properties of solid states are used by consideration of heat conductivity of metal nanostructures. It is shown, that factors of heat conductivity of metals in the size of 1 nanometers decrease in 3-5 times in comparison with massive samples and at the sizes in 50 nanometers they already differ from the last a little. The received values of factors of heat conductivity can serve as a help management for thermal calculations of elements of space and aviation technics, constructional materials. It is shown, that Lorentz's numbers for the massive sample and nanoparticles coincide within an experiment error.

The received result testifies that carrying over of heat to metal nanostructures is carried out electrons, as well as in massive samples.

Keywords: heat conductivity, dimensional dependence, nanostructure, metal, the dimensional factor.

Поступила 27.03.2013г