
Раздел I

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ И ТВЕРДЫХ ТЕЛ, СМАЧИВАНИЕ, АДГЕЗИЯ

УДК 539.216.2:532.64

С. В. Дукаров*

РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ СМАЧИВАНИИ В ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ ОСТРОВКОВЫХ ПЛЕНКАХ ОЛОВА

Приводятся результаты исследований смачивания аморфных углеродных подложек островковыми пленками олова, сконденсированными по механизму пар—жидкость при различных температурах. Установлено, что ниже температуры плавления олова, то есть для переохлажденных жидких наночастиц, наблюдается снижение краевого угла смачивания с уменьшением их размеров, обусловленное размерной зависимостью поверхностной энергии капель и межфазной энергии границы капля—подложка. Характер размерного эффекта сохраняется и при переходе от несмачивания к частичному смачиванию.

Ключевые слова: островковые пленки, смачивание, переохлаждение, размерный эффект.

Введение

Известно, что нанодисперсные системы благодаря размерному эффекту имеют уникальные физико-химические характеристики [1—3]. Это позволяет на их основе создавать новые материалы с заданными свойствами, а также осуществлять процессы, которые на массивных объектах или вообще не реализуются, или протекают в технологически неприемлемых условиях. В настоящее время интенсивно изучаются и широко используются многокомпонентные структуры, такие как, например, наночастицы, введенные в твердотельную матрицу, пропитанные жидкостью пористые среды, нанодисперсные слои для пайки неметаллических материалов [4, 5] и т. д. Эти структуры отличаются сочетанием твердой и жидкой фаз, одна из которых является высокодисперсной. Для прогнозирования поведения таких гетерофазных

* С. В. Дукаров — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина.

структур следует знать характер и направленность процессов на границе фаз, то есть капиллярные свойства высокодисперсных систем.

Изменение свойств вещества при его диспергировании в значительной степени обусловлено ростом вклада поверхностных процессов и явлений по сравнению с объемными. Ряд известных размерных эффектов, таких как понижение температуры плавления малых частиц и тонких пленок, изменение температур полиморфных превращений, уменьшение параметра кристаллической решетки и т. д., в рамках термодинамического подхода определяются увеличением вклада поверхностной энергии в общую энергию системы [1—3, 6]. Поэтому поверхностная энергия (или межфазная энергия границы раздела фаз) является важной характеристикой, знание которой крайне необходимо для объяснения поведения отдельных наночастиц и их ансамблей и при разработке новых технологических процессов с их использованием.

Следует отметить, что в случае наноразмерных структур ситуация принципиально усложняется тем, что для объектов, характерный размер которых сопоставим с радиусом сферы межмолекулярного взаимодействия, использование макроскопического значения поверхностной энергии становится неправомерным, так как сама поверхностная энергия уже становится зависимой от размера. Естественно, что эта зависимость в большей или меньшей степени будет влиять на все физико-химические свойства высокодисперсных систем, а в случае процессов и явлений, в которых поведение нанообъектов контролируется в основном поверхностной энергией, таких как смачивание, адгезионное взаимодействие, испарение малых частиц, образование зародышей конденсированной фазы, переохлаждение при кристаллизации и т. д., ее роль может оказаться определяющей.

Несмотря на это, в настоящее время исследования поверхностных явлений и размерных поверхностных эффектов в высокодисперсных системах немногочисленны, а имеющиеся в литературе экспериментальные данные и теоретические выводы в ряде случаев неоднозначны, что обусловлено значительными экспериментальными трудностями исследования капиллярных свойств нанообъектов.

Теоретические исследования и оценки, выполненные, например, в рамках термодинамики гетерогенных систем Гиббса [6—8], электронной теории поверхностной энергии металлов [9], методов машинного моделирования [10] и т. п., указывают на то, что поверхностная (или межфазная) энергия нанообъекта σ зависит от его характерного размера R и в первом приближении эта зависимость описывается выражением

$$\sigma = \sigma^{\infty} (1 - \delta/R), \quad (1)$$

где σ^{∞} — соответствующая поверхностная (межфазная) энергия объекта в массивном состоянии; δ — параметр с размерностью длины, величиной порядка межмолекулярного расстояния.

Экспериментально непосредственное влияние размерной зависимости поверхностной энергии на процессы и явления в высокодисперсных системах удастся наблюдать при испарении микрокапель металлов при

постоянной температуре [3, 11] и при смачивании жидкими островковыми пленками твердых поверхностей [3, 12, 13]. Указанные исследования подтвердили основные теоретические представления о размерной зависимости поверхностной энергии и впервые позволили оценить параметр δ из формулы (1), знак и величина которого определяют характер изменения поверхностной энергии наночастиц. Следует отметить, что исследования смачивания в высокодисперсных системах к которым относятся и конденсированные в вакууме островковые пленки, представляют значительный научный и практический интерес, поскольку позволяют не только проследить за размерным изменением поверхностных характеристик микрофаз, но и делают возможным целенаправленное управление смачиванием при решении различных технологических задач.

При исследовании смачивания в островковых конденсированных пленках на примере ряда контактных систем (Sn—C, In—C, Bi—C, Pb—C, Au—C, Pb—Si) было показано, что смачивание аморфных нейтральных подложек жидкими металлами улучшается при уменьшении размеров микрокапель [3, 12, 13]. Этот эффект является следствием уменьшения поверхностной энергии собственно капли металла σ_i и межфазной энергии границы капля—подложка σ_{li} и исследован только для температур, превышающих температуру плавления металла. Выполненные ранее исследования температурной зависимости смачивания в островковых пленках олова, индия и висмута на аморфных углеродных и алюминиевых подложках обнаружили в области “глубоких” переохлаждений указанных металлов значительное снижение краевых углов и даже переход от несмачивания к частичному смачиванию в системе Sn—C [3, 13—17]. В то же время известно, что кристаллизация малых частиц и, в частности, вакуумных конденсатов происходит при значительных переохлаждениях [3, 18] и для описания этого процесса необходимо знание как абсолютных значений краевых углов при соответствующих температурах, так и их размерной зависимости.

Методика эксперимента

Исследования размерного эффекта при смачивании твердых поверхностей переохлажденными каплями металла были выполнены для островковых пленок олова на аморфных углеродных подложках. Выбор объекта исследований обусловлен тем, что для указанной системы имеются наиболее полные данные о размерном эффекте при смачивании выше температуры плавления и о температурной зависимости смачивания в переохлажденном состоянии [3, 12—16]. Также только в этой системе вблизи максимальных переохлаждений наблюдается изменение характера контактного взаимодействия, то есть переход от несмачивания к частичному смачиванию.

Образцы для исследований препарировали методом вакуумной конденсации, который является удобным для исследований поверхностных явлений, а в некоторых случаях, например для высокодисперсных систем, практически единственным. Этот метод, в отличие от традиционных способов изучения капиллярных эффектов,

позволяет сравнительно легко получать объекты (островковые и сплошные пленки) необходимой и контролируемой степени дисперсности, а также обеспечивает высокую чистоту контактирующих фаз и позволяет минимизировать влияние посторонних факторов, таких как образование адсорбированных слоев, оксидных пленок и т. д.

Для получения образцов использовали высоковакуумную установку с безмасляной системой откачки, которая поддерживала давление остаточных газов в ходе эксперимента в пределах 10^{-5} — 10^{-7} Па. На сколы монокристаллов NaCl, закрепленных в нагревателе, путем испарения из вольтовой дуги наносили тонкие углеродные пленки, которые использовались в качестве подложки. Непосредственно после этого, без нарушения вакуума, на полученные аморфные слои путем термического испарения конденсировались островковые пленки олова, массовая толщина которых в процессе их нанесения контролировалась с помощью кварцевого резонатора и составляла 5—100 нм в различных экспериментах. Для того чтобы обеспечить образование островковых пленок с переохлажденными жидкими частицами, температура подложки при конденсации поддерживалась ниже температуры плавления олова и составляла 400 и 315 К. Полученные образцы остывали в вакууме до комнатной температуры (при этом происходила кристаллизация частиц). Далее пленки отделяли в воде от кристаллов соли, вылавливали на медные сеточки и изучали в электронном микроскопе ЭМ-125.

Краевые углы смачивания в островковых пленках определяли методами с использованием оптической и электронной микроскопии [3, 13, 19]. Как показывают оценки и измерения, в случае, когда влиянием силы тяжести можно пренебречь (для жидких металлов это заведомо выполняется при размерах капель $R < 100$ мкм), форма микрокапель представляет собой сферический сегмент и поэтому краевой угол θ может быть найден с помощью простых соотношений, связывающих θ с геометрическими параметрами, которые характеризуют каплю на подложке (обычно это: R — радиус кривизны поверхности капли, H — высота капли и r — радиус периметра смачивания).

Разработанные для островковых пленок методы отличаются способами, которыми проводятся измерение или определение указанных геометрических параметров. В данной работе, учитывая размер частиц и использование просвечивающей электронной микроскопии, краевые углы смачивания определяли с помощью метода “свертки”. Метод основан на непосредственном измерении параметров профиля микрочастиц на электронно-микроскопических снимках, полученных в плоскости, перпендикулярной подложке, и метода наклонного наблюдения, в котором подложка расположена под произвольным (известным) углом к оптической оси микроскопа [3, 13, 19]. Практически угол наклона можно либо задать с помощью специального поворотного устройства (например, гониометра), или определить его локальное значение на конкретном электронно-микроскопическом снимке (рис. 1) точными измерениями профиля частиц максимального размера, для которых краевой угол смачивания известен из независимых измерений методом свертки.

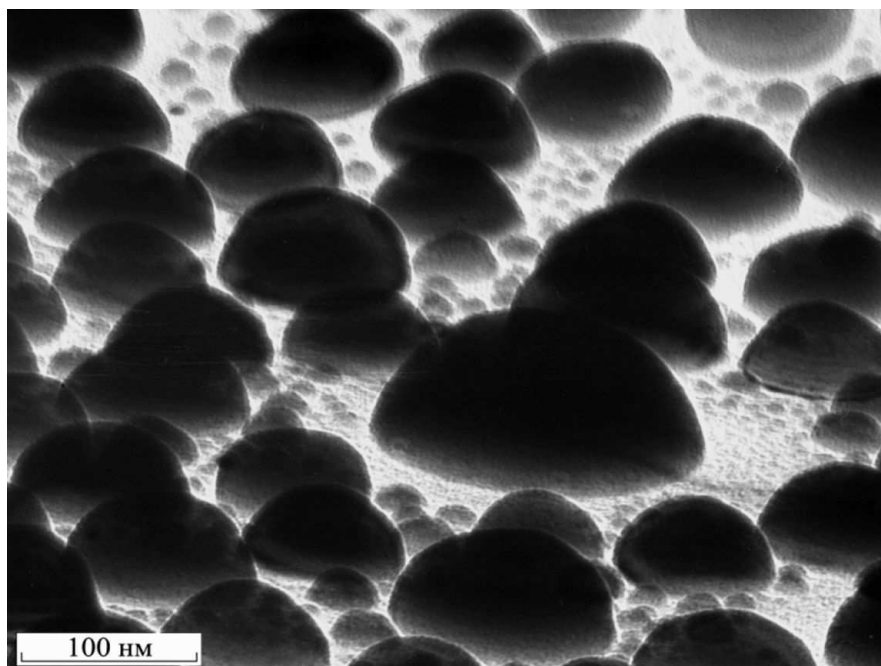


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок наклонного участка островковой пленки олова, которая была сконденсирована на углеродной подложке при температуре 315 К

Fig. 1. Electron microscopic image of oblique section of the island film of tin, which was condensed on the carbon substrate at a temperature of 315 K

Результаты и их обсуждение

Результаты измерений краевых углов смачивания в системе Sn—C при температурах 400 и 315 К приведены на рис. 2. Видно, что для переохлажденных капель, так же, как и для равновесных [3, 12, 13], наблюдается снижение краевого угла с уменьшением размеров капель. Однако численные значения краевых углов для частиц одинаковых размеров оказываются другими и полученные зависимости $\theta(R)$ для переохлажденных капель смещены относительно зависимости для равновесных частиц в область меньших значений θ на величины $\Delta\theta \approx 15$ и 55° для температур 400 и 315 К соответственно.

Сравнение полученных данных с известными результатами по размерному эффекту смачивания при $T > T_s$ [3, 12, 13] позволяет предположить, что механизм эффекта для метастабильных капель (при $T < T_s$) тот же, что и для равновесных, то есть обусловлен зависимостью от величин поверхностной энергии собственно капли и межфазной энергии границы капля—подложка. Это подтверждается еще и тем, что полученные зависимости $\theta(R)$ оказываются линейными в координатах $\cos\theta$ — $1/R$, что характерно и для исследованных ранее других контактных систем [3, 13]. В рамках этого предположения интерпретация результатов может быть проведена по методике, которую использовали для ряда

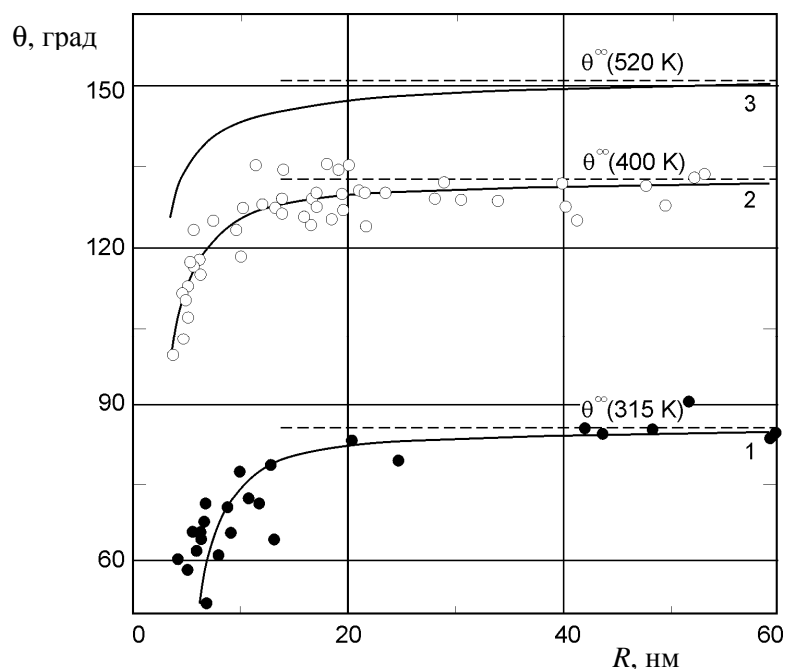


Рис. 2. Зависимость угла смачивания от радиуса переохлажденных (1, 2) и равновесных (3) [12] микрокапель олова

Fig. 2. The dependence of the contact angle on the radius of supercooled (1, 2) and equilibrium (3) [12] droplets of tin

контактных систем при температурах выше температуры плавления, с помощью соотношения, описывающего равновесное состояние микрокапли на твердой подложке [3, 13, 20] с учетом размерных зависимостей соответствующих поверхностных энергий

$$\cos \theta = \cos \theta_{\infty} - \frac{\alpha}{R} + \frac{\beta}{2R} \frac{\sigma_{ul}^{\infty}}{\sigma_l^{\infty}} \frac{1}{\sin \theta}, \quad (2)$$

где параметры α и β определяют размерные зависимости поверхностной энергии жидкой фазы

$$\sigma_l = \sigma_l^{\infty} (1 - \alpha/R) \quad (3)$$

и межфазной энергии границы капля—подложка

$$\sigma_{ul} = \sigma_{ul}^{\infty} (1 - \beta/r). \quad (4)$$

Необходимо отметить, что численная обработка результатов эксперимента затруднена из-за отсутствия данных по поверхностной энергии олова при больших переохлаждениях. Однако, согласно измерениям поверхностного натяжения ряда переохлажденных металлов [21],

при переходе через точку плавления на зависимости $\sigma_l(T)$ не наблюдается каких-либо особенностей. Поэтому, учитывая то, что обычно температурная зависимость поверхностной энергии жидких металлов в широком интервале температур близка к линейной, для определения σ_l при $T < T_s$ в первом приближении можно использовать линейную экстраполяцию имеющихся литературных данных, относящихся к более высоким температурам. Используя найденные таким образом значения $\sigma_l = 560$ мДж/м² при $T = 400$ К и $\sigma_l \sim 580$ мДж/м² при $T = 315$ К и предполагая, что характер размерной зависимости $\theta(R)$ сохраняется и в переохлажденном состоянии, то есть принимая для параметра α значения, соответствующие равновесным каплям ($\alpha = 0,52$ нм [3, 13]), для $T = 400$ К из анализа экспериментальных данных с помощью выражения (2) можно получить оценку параметров, определяющих полученную размерную зависимость: $\beta = 1,6$ нм, $\theta^\infty = 134^\circ$ и $\sigma_{ul}^\infty = 500$ мДж/м². Для равновесных капель, то есть при $T = 520$ К, соответствующие параметры зависимости $\theta(R)$ оказываются несколько иными: $\beta = 1,0$ нм, $\theta^\infty = 152,7^\circ$ и $\sigma_{ul}^\infty = 592$ мДж/м² [3, 12, 13]. Поскольку для олова в переохлажденном состоянии наблюдается понижение краевого угла, вплоть до изменения характера контактного взаимодействия, то есть переход от несмачивания к частичному смачиванию [3, 15, 16], это сопровождается значительным уменьшением межфазной энергии границы раздела капля—подложка σ_{ul}^∞ . В соответствии с выполненными оценками при температуре $T = 315$ К краевой угол смачивания составляет $\theta^\infty = 86^\circ$, а величина межфазной энергии уменьшается в несколько раз — $\sigma_{ul}^\infty \approx 90$ мДж/м² и становится меньше поверхностной энергии твердой подложки. Вследствие этого, а также ввиду того, что экстраполяция значений поверхностных энергий от температуры плавления олова (505 К) до 315 К выглядит неправомерной, провести численную оценку размерных зависимостей поверхностной и межфазной энергий в исследованной контактной системе при “глубоких” переохлаждениях не представляется возможным. В то же время полное сходство зависимостей $\theta(R)$ для равновесных и переохлажденных частиц дает основание утверждать, что они обусловлены теми же закономерностями, то есть изменением в зависимости от величин соответствующих поверхностной и межфазной энергий.

Выводы

Использование переохлажденных вакуумных конденсатов дает возможность на примере одной и той же контактной системы проследить за поведением размерного эффекта при смачивании для существенно различных краевых углов, включая труднодоступную ранее область значений $\theta < 90^\circ$. Изложенные экспериментальные результаты показывают, что характер зависимости $\theta(R)$ сохраняется в переохлажденном состоянии и при переходе из области несмачивания к частичному смачиванию.

РЕЗЮМЕ. Наводяться результати досліджень змочування аморфних вуглецевих підкладок острівцевими плівками олова, конденсованими за

механізмом пара—рідина при різних температурах. Встановлено, що нижче температури плавлення олова, тобто для переохолоджених рідких наночастинок, спостерігається зниження крайового кута змочування зі зменшенням їх розмірів, зумовлене розмірною залежністю поверхневої енергії крапель і міжфазної енергії межі крапля—підкладка. Характер розмірного ефекту зберігається і при переході від незмочування до часткового змочування.

Ключові слова: *острівцеві плівки, змочування, переохолодження, розмірний ефект.*

1. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. — М.: Физ.-мат. лит, 2005. — 416 с.
2. Нагаев Э. Л. Малые металлические частицы // Успехи физ. наук. — 1992. — **35**, № 9. — С. 49—124.
3. Гладких Н. Т., Дукаров С. В., Крышталь А. П. и др. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках: (Монография). — Харьков, ХНУ им. В. Н. Каразина, 2004. — 276 с.
4. Найдич Ю. В., Габ И. И., Костюк Б. Д. и др. Нанопленки металлов в процессах соединения (пайки) керамических материалов // Доп. Національної академії наук України. — 2007. — № 5. — С. 97—104.
5. Габ И. И., Костюк Б. Д., Стецюк Т. В. и др. Исследование морфологии нанопленок благородных металлов, нанесенных на оксидные и углеродные материалы // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 2007. — Вып. 40. — С. 46—54.
6. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Лаповок В. Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. — М.: Энергоатомиздат, 1984. — 224 с.
7. Tolman R. C. The effect of droplet size on surface tension // J. Chem. Phys. — 1949. — **17**, No. 3. — P. 333—337.
8. Vogelsberger W., Sonnefeld J., Rudakoff G. Some general consideration on a curvature dependent surface tension in the capillarity of liquids // Z. Phys. Chem., Leipzig. — 1985. — **226**, No. 2. — P. 225—238.
9. Хоконов Х. Б., Дигилов Р. И., Орквасов Ю. А., Асадов В. Г. К электронной теории размерного эффекта поверхностной энергии и работы выхода электронов из металла // Поверхность. Физика, химия, механика. — 1982. — № 11. — С. 37—44.
10. Natanson G., Amar F., Berry R. S. Melting and surface tension of microclusters // J. Chem. Phys. — 1983. — **78**, No. 1. — P. 399—408.
11. Larin V. I. Determination of surface energy of small particles from their evaporation // Functional Materials. — 1998. — **5**, No. 1. — P. 104—109.
12. Чижик С. П., Гладких Н. Т., Ларин В. И. и др. Размерные эффекты при смачивании в ультрадисперсных системах // Поверхность. Физика, химия, механика. — 1985. — № 12. — С. 111—121.
13. Гладких Н. Т., Дукаров С. В., Фареник В. И. Смачивание в островковых пленках. — Харьков: Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина, 2003. — 112 с.

14. *Dukarov S. V.* Size and temperature effects on wetting in supercooled vacuum condensates // *Thin Solid Films*. — 1998. — **323** (1–2). — P. 136–140.
15. *Гладких Н. Т., Чижики С. П., Ларин В. И. и др.* Температурная зависимость смачивания в островковых конденсатах // *Адгезия расплавов и пайка материалов*. — 1988. — Вып. 21. — С. 16–18.
16. *Дукаров С. В., Гладких Н. Т., Бородин С. А.* Температурная зависимость смачивания в переохлажденных конденсатах олова на углеродной подложке // *Физ. инженерия поверхности*. — 2003. — № 1. — С. 89–93.
17. *Дукаров С. В.* Температурная зависимость смачивания в островковых пленках висмута, индия и меди // *Вестник ХГУ. Серия “Физика”*. — 1998. — № 417, вып. 1. — С. 106–109.
18. *Gladkikh N. T., Dukarov S. V., Sukhov V. N.* Supercooling during metal crystallization under conditions close to weightlessness using island vacuum condensates // *Zeitschrift für Metallkunde*. — 1996. — No. 3. — P. 233–239.
19. *Гладких Н. Т., Чижики С. П., Ларин В. И. и др.* Методы определения смачивания в высокодисперсных системах // *Поверхность. Физика, химия, механика*. — 1985. — № 11. — С. 124–131.
20. *Гладких Н. Т., Григорьева Л. К., Дукаров С. В. и др.* Размерная и температурная зависимости поверхностного натяжения ультрадисперсных металлических частиц // *Физика тв. тела*. — 1989. — **31**, № 5. — С. 13–22.
21. *Задумкин С. Н., Ибрагимов Х. И., Озиев Л. Т.* Исследование поверхностного натяжения и плотности переохлажденных олова, индия, висмута, свинца и галлия // *Изв. вузов. Цветная металлургия*. — 1979. — № 1. — С. 82–85.

Поступила 28.11.10

Dukarov S. V.

Size effect on wetting in a supercooled island films of Sn

This article presents the results of the studies of the wetting in island films of tin, condensed by the vapour—liquid mechanism on the amorphous carbon substrate at different temperatures. It has been proved that below the melting point of tin, that is, for the supercooled liquid nanoparticles, a decrease is observed in contact angle with a decrease in their size due to the size dependence of the surface energy drops and the interfacial energy of the drop—substrate interface. The nature of the size effect persists during the transition from the non-wetting to partial wetting.

Keywords: *island films, wetting, supercooling, size effect.*