

Размерный эффект при смачивании островковыми пленками висмута и свинца углеродных подложек

**Чижик С.П., Гладких Н.Т., Григорьева Л.К., Ларин В.И., Дукаров С.В.,
Кудрик И.В., Фролов В.Д.**

Электронно-микроскопическими исследованиями смачивания островковыми вакуумными конденсатами свинца и висмута углеродных подложек установлено, что при размерах частиц менее 20–30 нм наблюдается размерный эффект смачивания, проявляющийся в уменьшении краевого угла с понижением размера частиц. На основании анализа зависимости краевого угла от размера частиц показано понижение поверхностной энергии малых металлических частиц, с уменьшением их размеров. Определена зависимость поверхностной энергии от размера частиц для свинца и висмута.

[УДК 669.76+669.4] — 154 : 532.696.1

РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ СМАЧИВАНИИ ОСТРОВКОВЫМИ ПЛЕНКАМИ ВИСМУТА И СВИНЦА УГЛЕРОДНЫХ ПОДЛОЖЕК

ЧИЖИК С. П., ГЛАДКИХ Н. Т., ГРИГОРЬЕВА Л. К.,
ЛАРИН В. И., ДУКАРОВ С. В., КУДРИК И. В., ФРОЛОВ В. Д.

Расширение исследований физических свойств объектов малых размеров, например, островковых и сплошных пленок, высокодисперсных порошков, пористых сред и т. д., связано с тем, что уменьшение размеров объектов приводит к существенному изменению их физико-химических, структурных, термодинамических и кинетических свойств. В широком понимании размерный эффект обусловлен возрастанием вклада поверхностных процессов и свойств по сравнению с объемными [1, 2]. Для высокодисперсных систем следует также ожидать проявления эффектов, связанных с размерной зависимостью поверхностной энергии (ПЭ) микрообъектов [3]. В частности, это должно приводить к зависимости краевого угла смачивания от размеров микрочастиц [4]. Исследование размерного эффекта смачивания представляет несомненный интерес, поскольку знание капиллярных свойств контактирующих макро- и микрофаз важно для понимания процессов зародышеобразования при фазовых переходах. Необходимость этих исследований обусловлена также неоднозначностью выводов о характере и даже знаке зависимости ПЭ от размеров микрообъектов¹ [5—10]. Использование высокодисперсных сред в ряде технологических процессов, например, при пайке через пористую среду, в которых наряду с физико-химическим взаимодействием и увеличением растворимости размерный эффект смачивания играет существенную роль, также стимулирует указанные исследования.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментального исследования размерного эффекта смачивания в высокодисперсных системах, представляющих островковые пленки висмута и свинца (размер частиц $5 \cdot 10^{-7} \div 3 \cdot 10^{-5}$ см) на аморфных углеродных подложках.

Методика эксперимента. Для исследований использовались островковые пленки висмута и свинца, конденсированные по механизму пар→жидкость на аморфные углеродные подложки в вакууме $3 \cdot 10^{-9} \div 1 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст. (система откачки безмасляная). Метод вакуумной конденсации позволяет получать в одинаковых условиях набор частиц в широком диапазоне размеров при высокой чистоте контактирующих поверхностей. Краевые углы смачивания θ определялись на закристаллизовавшихся частицах различных размеров ($5 \cdot 10^{-7} \div 3 \cdot 10^{-5}$ см) с помощью методов электронной микроскопии. Использовались два метода.

а. Метод покоящейся капли. Этот метод определения краевых углов заключается в измерении параметров профиля частиц (диаметр — $2R$, диаметр основания — $2r$, высота — h) на снимках, полученных электронно-микроскопически в плоскости, перпендикулярной поверхности подложки (фиг. 1б). Так как закристаллизовавшиеся частицы имеют форму шарового сегмента², то для определения θ можно использовать соотношения:

$$\cos \theta = 1 - \frac{h}{R} = \left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right)^{1/2} = \frac{1 - (h/r)^2}{1 + (h/r)^2} \quad (1)$$

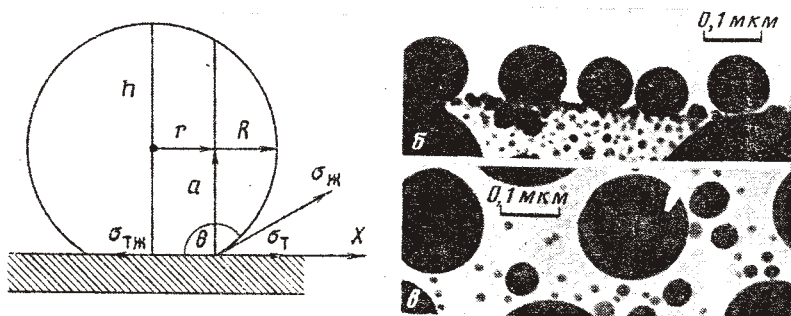
Величины R , r и h измерялись на микроснимках частиц, полученных при увеличении $4,2 \cdot 10^5$ ($6 \times 7 \cdot 10^4$). Критерием достоверности результа-

¹ Ларин В. И. Образование и температурная устойчивость жидкой фазы в островковых металлических пленках. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. ф.-м. наук. Харьков, 1979.

² См. сноску¹.

тов служил разброс значений углов, вычисленных по различным соотношениям (1), не превышающий двух градусов.

Поскольку точность измерений θ по электронно-микроскопическим снимкам профиля частиц понижается при размерах последних $< 10^{-6}$ см, то в работе для определения θ использовался также метод фотометрирования.



Фиг. 1. Схема расположения микрочастицы на подложке (а) и микроснимки закристаллизовавшихся частиц свинца на углеродной подложке (б, в)

б. Метод фотометрирования. В рассматриваемом методе θ определяется через параметры R и r , которые могут быть найдены путем фотометрирования электронно-микроскопических снимков микрочастиц, снятых в плане (фиг. 1в). На фиг. 2а приведена зависимость почернения (S) от текущей координаты (x), полученная фотометрированием электронно-микроскопического изображения частицы в диаметральной направлении. Анализ зависимости $S(x)$ позволяет определить параметры R и r следующим образом.

При электронно-микроскопическом исследовании в области края частицы наблюдаются максимумы интенсивности, обусловленные дифракционными эффектами, которые, как показывает анализ, совпадают с первыми максимумами дифракции Френеля от края объекта. Согласно [11], в случае электронно-микроскопического изображения положение френелевских максимумов относительно края объекта зависит от условий фокусировки так, что расстояние от края объекта до n -го максимума равно

$$\delta = [\Delta f(2n-1)\lambda]^{1/2} \quad (2)$$

где Δf — величина дефокусировки объективной линзы, равная расстоянию между фокальной плоскостью объективной линзы и плоскостью, в которой находится объект, λ — длина волны электронов. В случае, когда объект находится точно в фокальной плоскости объектива, величина $\delta = 0$ и краевых контуров не наблюдается. В электронной микроскопии обычно $n=1$ и поэтому $\delta = (\Delta f\lambda)^{1/2}$. Величина дефокусировки Δf может быть определена по углу наклона φ_0 тест-объекта, представляющего собой углеродную или коллодиевую пленку с отверстием $0,5 \div 2 \cdot 10^{-4}$ см, с помощью гониометра. Угол φ_0 соответствует появлению френелевского краевого контура. В этом случае $\Delta f = \frac{L}{2} \operatorname{tg} \varphi_0$ (где L — линейный размер тест-объекта).

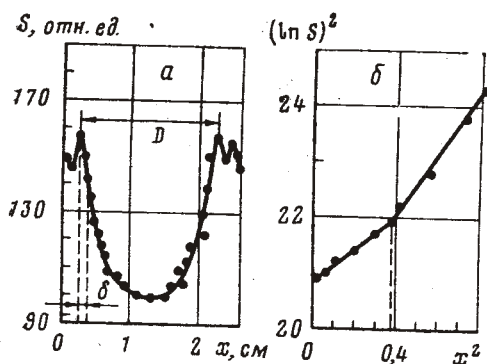
Таким образом, радиус кривизны частицы определяется из профиля почернения ее электронно-микроскопического изображения по соотно-

шению

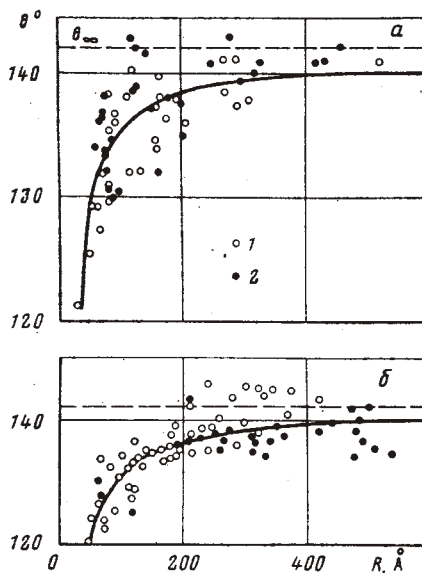
$$R = \frac{D - 2\delta}{2} \quad (3)$$

где D — диаметр первого френелевского контура, который находится по зависимости почернения изображения частицы от расстояния до ее центра (фиг. 2а). Оценки показывают, что при ускоряющем напряжении 100 кВ ($\lambda \approx 3,7 \cdot 10^{-10}$ см) и глубине дефокусировки $\Delta f = 10^{-5}$ см величина $\delta \approx 6$ Å.

Радиус основания частицы r определяется по зависимости $S(x)$ следующим образом. Поскольку почернение фотослоя S при получении электронно-



Фиг. 2



Фиг. 3

Фиг. 2. Зависимость $S(x)$ для частицы свинца на углеродной подложке

Фиг. 3. Зависимости краевого угла смачивания от размеров частиц висмута (а) и свинца (б) на углеродной подложке (1 — данные по свертке, 2 — по фотометрированию); сплошная кривая — аппроксимация экспериментальных значений в соответствии с уравнением (11)

микроскопического изображения объекта пропорционально интенсивности I прошедшего электронного пучка, т. е. $S = kI\tau$, и $I = I_0 \exp(-\mu h)$, то можно записать

$$S \sim \exp(-\mu h) \quad (4)$$

где k — коэффициент пропорциональности, учитывающий свойства фотослоя; τ — время экспозиции; I_0 — интенсивность первичного пучка; μ — коэффициент поглощения; h — толщина объекта. Как видно из фиг. 1а, на котором приведена схема расположения частицы на подложке, высота шарового сегмента в зависимости от координаты x равна

$$h = \begin{cases} a + (R^2 - x^2)^{1/2} & \text{при } x < r \\ 2 \cdot (R^2 - x^2)^{1/2} & \text{при } r \leq x \leq R \end{cases} \quad (5)$$

Из выражений (4) и (5) для плотности почернения в пределах изображения частицы получаем соотношение

$$\ln S \sim \begin{cases} a + (R^2 - x^2)^{1/2} & \text{при } x < r \\ 2(R^2 - x^2)^{1/2} & \text{при } r \leq x \leq R \end{cases} \quad (6)$$

из которого следует, что в диаметрально направлении изображения частицы зависимость $S(x)$ в координатах $(\ln S)^2 - x^2$ в точке $x=r$ будет иметь излом (фиг. 2б; здесь координата x , как и на фиг. 1а, отсчитывается от центра частицы).

Таким образом, на основании данных фотометрирования электронно-микроскопических снимков микрочастиц по зависимости почернения от расстояния до центра изображения частицы определяются радиусы R и r и по соотношению (1) вычисляется краевой угол θ . Согласно оценкам, точность определения θ составляет $2 \div 3^\circ$. Нужно отметить, что для частиц с $R \geq 4 \div 5 \cdot 10^{-6}$ см величины краевых углов, найденные по измерению изображения профиля частиц и по фотометрированию, для обеих исследованных систем хорошо согласуются между собой (фиг. 3).

Использование высоковольтного микроскопа ЭМ-200 для получения микроснимков частиц на просвет при ускоряющем напряжении 150 кВ. позволило применять метод фотометрирования для определения угла θ при размерах частиц $5 \cdot 10^{-7} \div 7 \cdot 10^{-6}$ см. Результаты измерений θ для частиц висмута и свинца на углеродных подложках приведены на фиг. 3. Для обеих контактных систем наблюдается уменьшение краевого угла смачивания с уменьшением размеров частиц, т. е. имеет место размерный эффект смачивания, обнаруженный ранее на системе олово — углерод [4].

Обсуждение результатов. В работе [4] было показано, что в задаче о нахождении равновесной формы краевого угла жидкой микрочастицы на подложке как функции ее размера необходимо учитывать не только размерную зависимость ПЭ собственно частицы ($\sigma_{ж}$), но и межфазной энергии границы микрочастица — подложка ($\sigma_{тж}$). Решение задачи о минимизации свободной ПЭ системы частица — подложка позволяет получить уравнение для краевого угла смачивания с учетом размера частицы

$$\cos \theta = \frac{\sigma_t - (\sigma_{тж} - R^{\partial \sigma_{тж} / \partial R})}{\sigma_{ж} - R^{\partial \sigma_{ж} / \partial R}} \quad (7)$$

где σ_t — ПЭ твердой подложки. Из этого выражения следует, что в случае систем с ограниченной смачиваемостью ($\theta_\infty > 90^\circ$) уменьшение размера приводит к уменьшению краевого угла при выполнении неравенств $\partial \sigma_{тж} / \partial R > \partial \sigma_{ж} / \partial R > 0$.

В работах [5, 6] показано, что ПЭ жидкой фазы зависит от размера частиц так, что

$$\sigma_{ж} = \sigma_{ж}^\infty (1 - \alpha/R) \quad (8)$$

где $\sigma_{ж}^\infty$ — ПЭ при $R \rightarrow \infty$; α — имеет смысл радиуса действия молекулярных сил (радиуса экранирования взаимодействия для металлов). В работе [9] на основе термодинамического анализа показано, что для различных дисперсных систем знак параметра α может быть различным.

В настоящее время в литературе нет единого мнения относительно знака параметра α для металлов. Теоретические исследования размерной зависимости ПЭ дают существенно разные результаты [5—9]. Поэтому следует кратко проанализировать имеющиеся экспериментальные возможности решения этой задачи.

Параметр α можно оценить по результатам дифракционных измерений изменения периода кристаллической решетки в островковых пленках. Действительно, согласно [12], изменение периода решетки малых частиц, обусловленное действием размерного эффекта, равно

$$\frac{\Delta a}{a} = -2\sigma\kappa/R \quad (9)$$

где a — период решетки, κ — линейная изотермическая сжимаемость. В работе [10] было выполнено электронографическое изучение эффекта изменения межплоскостных расстояний в малых кристаллических частицах островковых пленок висмута и цинка, обладающих заметной анизотропией свойств, и найдено, что эффект сжатия также анизотропен, причем основной вклад в анизотропию эффекта вносит линейный коэффициент изотермической сжимаемости. На основании этих экспериментов в предположении независимости κ от размера частиц были найдены величины $\alpha \approx -(15 \div 20)$ Å для висмута и $\alpha \approx -2$ Å для цинка, что указывает на возрастание ПЭ с уменьшением размера частиц.

В работе [13] на основании анализа экспериментальных данных по изменению размера частиц золота и серебра, а также свинца в процессе испарения при постоянной температуре непосредственно в электронном микроскопе показано, что с уменьшением размера частиц ПЭ уменьшается. С учетом этого и данных по определению периода решетки малых частиц на примере золота установлено, что изотермическая сжимаемость с уменьшением размера частиц возрастает [14, 15]. Таким образом, из результатов измерений параметров решеток частиц висмута и цинка также следует понижение ПЭ малых частиц [10].

Такой же вывод вытекает из анализа изменения периода решетки и температуры плавления с уменьшением размера частиц на основе вакансионного механизма размерного эффекта [16].

В работах [4, 17] на основании электронно-микроскопического исследования смачивания малыми частицами олова и индия аморфных углеродных подложек были получены результаты, также свидетельствующие об уменьшении ПЭ для малых металлических капель.

Следует отметить, что, если допустить, согласно [10], повышение ПЭ для висмута, то следовало бы ожидать другого знака размерного эффекта смачивания в случае висмута. Полученные в настоящей работе данные по $\theta(R)$ для висмута и свинца указывают, что знак параметра α должен быть таким же, как для олова и индия, т. е. положительным. Таким образом, можно заключить, что различные экспериментальные данные указывают на уменьшение ПЭ с уменьшением размера частиц.

Если для межфазной энергии границы микрочастица — подложка принять зависимость [4]

$$\sigma_{\text{тж}} = \sigma_{\text{тж}}^{\infty} (1 - \beta/R) \quad (10)$$

(где $\beta \ll R$), то с учетом уравнений (8) и (10) выражение для краевого угла как функции размера запишется в явном виде

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{т}} - \sigma_{\text{тж}}^{\infty} (1 - 2\beta/R)}{\sigma_{\text{ж}}^{\infty} (1 - 2\alpha/R)} \quad (11)$$

Учитывая, что $R \gg \alpha, \beta$, выражение (11) можно представить в виде, удобном для анализа:

$$\cos \theta = \frac{\cos \theta_{\infty}}{1 - 2\alpha/R} + \frac{2\beta}{R} \frac{\sigma_{\text{ж}}^{\infty}}{\sigma_{\text{тж}}^{\infty}} \quad (12)$$

В уравнении (12) первое слагаемое определяет вклад в размерный эффект смачивания, обусловленный зависимостью $\sigma_{\text{ж}}(R)$, а второе слагаемое — $\sigma_{\text{тж}}(R)$. При выполнении неравенств $\beta > \alpha(1 - \sigma_{\text{т}}/\sigma_{\text{тж}}^{\infty}) > 0$ размерный эффект должен приводить к увеличению смачиваемости как для систем с $\theta_{\infty} < 90^\circ$, так и с $\theta_{\infty} > 90^\circ$, что и наблюдается экспериментально [4, 18].

Обработка экспериментальных результатов зависимости $\theta(R)$ для висмута и свинца по методике, описанной в работе [4], позволила оценить параметры α и β , а также величины θ_∞ и $\sigma_{\text{тж}}^\infty$. Параметр α был определен по выражению $\alpha = 0,91 (V_s/N_a)^{1/3}$ (где V_s — атомный объем, N_a — число Авогадро) [19]. Полученные величины и использованные для расчетов постоянные приведены в таблице, где для сравнения приведены также данные по олову, найденные ранее [4]. Следует отметить, что параметр β для свинца примерно вдвое больше, чем для олова и висмута. Это, вероятно, обусловлено более высокой чувствительностью островковых пленок свинца к примесям, источником которых являются остаточные газы в процессе конденсации и которые изменяют межфазную энергию $\sigma_{\text{тж}}$. На фиг. 3 приведены зависимости $\theta(R)$ для свинца и висмута, рассчитанные при помощи уравнения (11) для значений параметров α и β , указанных в таблице.

Система	$\sigma_{\text{ж}}^\infty$, эрг/см ²	α , Å	$\sigma_{\text{тж}}^\infty$, эрг/см ²	β , Å	θ^∞ , град
Sn-C	531	2,46	574	5,53	150,0
Bi-C	376	3,01	407	4,97	142,2
Pb-C	450	2,86	463	8,32	141,6

Для исследованных металлов величина параметра α близка к значению $\alpha = 3$ Å, которое получено на основе электронной теории поверхностной энергии металлов [20]. Расчет показывает, что при таких значениях α понижение поверхностной энергии $\sigma_{\text{ж}}(R)$ существенно для частиц размером $10 \div 20$ Å ($\sigma/\sigma_\infty \approx 0,6$).

Полученные данные позволяют оценить работу адгезии малых частиц к подложке в зависимости от их размера. Из выражения для работы адгезии $W_a^\infty = (1 + \cos \theta_\infty) \sigma_{\text{ж}}^\infty$ и соотношений (8) и (11) получается, что

$$W_a(R) = \left[W_a^\infty + \frac{2}{R} (\beta \sigma_{\text{тж}}^\infty - \alpha \sigma_{\text{ж}}^\infty) \right] (1 + \alpha/R) \quad (13)$$

Из уравнения (13) следует, что W_a возрастает при уменьшении размеров частиц. Это означает, что увеличение степени дисперсности приводит к увеличению энергии связи островков — подложка, т. е. высокодисперсные слои адгезионно более прочны. Этот вывод находится в согласии с измерениями работы адгезии тонких пленок целого ряда металлов [21].

В заключение необходимо отметить, что, как видно из изложенных данных и результатов работ [13, 14], поверхностная энергия малых частиц как в твердой, так и в жидкой фазе понижается с уменьшением их размера. Поскольку поверхностная энергия прямо пропорциональна энергии образования вакансий [22], то в малых частицах энергия образования вакансий понижена. Следовательно, эти результаты наряду с другими экспериментальными данными указывают на повышенную по сравнению с массивными образцами равновесную концентрацию вакансий в малых частицах.

Выводы. 1. Электронно-микроскопическими исследованиями смачивания островковыми вакуумными конденсатами свинца и висмута углеродных подложек установлено, что при размерах частиц $< 2 \div 3 \cdot 10^{-6}$ см наблюдается размерный эффект смачивания, проявляющийся в уменьшении краевого угла с понижением размера частиц.

2. На основании анализа зависимости краевого угла от размера частиц показано понижение поверхностной энергии малых металлических частиц с уменьшением их размеров. Определена зависимость поверхностной энергии от размера частиц для свинца и висмута.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Морохов И. Д., Трусов Л. И., Чижик С. П.* Ультрадисперсные металлические среды. М.: Атомиздат, 1977.
2. *Комник Ю. Ф.* Физика металлических пленок. М.: Атомиздат, 1979.
3. *Щербаков Л. М.* Общая теория капиллярных эффектов II рода.— В сб.: Исследования в области поверхностных сил. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с. 28.
4. *Гладких Н. Т., Ларин В. И., Усатенко О. В.* Размерный эффект при смачивании. Ж. физ. и хим. обработ. материалов, 1979, № 2, с. 96.
5. *Tolman R. C.* The Effect of Droplet Size on Surface Tension.— J. Chem. Phys., 1949, v. 17, No. 3, p. 333.
6. *Buff F. P.* The Spherical Interface. I. Thermodynamics.— J. Chem. Phys., 1951, v. 19, No. 12, p. 1591.
7. *Задумкин С. Н.* О зависимости избыточной поверхностной энергии капли от ее радиуса.— Ж. физ. химии, 1961, № 35, с. 2818.
8. *Белослудов В. Р., Набутовский В. М.* Вклад сил Ван-дер-Ваальса в термодинамику сферической частицы.— ЖЭТФ, 1975, № 68, с. 2177.
9. *Русанов А. И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. М.: Химия, 1967, с. 185.
10. *Комник Ю. Ф., Пилипенко В. В., Яцук Л. А.* Исследование изменений периодов кристаллической решетки в металлических частицах малого радиуса. Деп. в ВИНТИ, с. 245.
11. *Хейденрайх Р.* Основы просвечивающей электронной микроскопии. М.: Мир, 1966, с. 134.
12. *Комник Ю. Ф.* О возможной причине уменьшения периода решетки в тонких пленках.— Физ. твердого тела, 1963, № 6, с. 611.
13. *Морохов И. Д., Чижик С. П., Гладких Н. Т., Григорьева Л. К., Степанова С. В.* Определение зависимости поверхностного натяжения металлических частиц от их размеров.— Изв. АН СССР, Металлы, 1976, № 6.
14. *Морохов И. Д., Чижик С. П., Гладких Н. Т., Григорьева Л. К., Степанова С. В.* О возможной причине уменьшения периода решетки в малых частицах.— Изв. АН СССР, Металлы, 1979, № 5, с. 210.
15. *Гладких Н. Т., Ларин В. И., Чекарев М. А.* Размерная зависимость параметра решетки в островковых пленках золота.— В сб.: Структура и физические свойства тонких пленок, Ужгород: Патент, 1977, с. 35.
16. *Морохов И. Д., Чижик С. П., Гладких Н. Т., Григорьева Л. К., Степанова С. В.* Вакансионный размерный эффект.— Докл. АН СССР, 1979, 248, с. 603.
17. *Гладких Н. Т., Ларин В. И., Усатенко О. В.* Размерный эффект при смачивании островковыми пленками подложек.— В сб.: Структура и физические свойства тонких пленок. Ужгород: Патент, 1977, с. 15.
18. *Петрянов Н., Розенблюм Н.* О краевых углах малых капель.— Докл. АН СССР, 1948, т. 61, с. 661.
19. *Vogelsberger W., Marx G.* Zur Krümmungsabhängigkeit der Oberflächenspannung kleiner Tröpfchen.— Z. Phys. Chem. (DDR), 1976, v. 257, No. 3, p. 580.
20. *Задумкин С. Н., Хокотов Х. Б.* К теории поверхностной энергии и работы выхода электрона из металла.— Физ. металлов и металловед., 1967, 23, с. 565.
21. *Butler D. W. et al.* The Meagement of Adhesion Work for Some Metals.— J. Phys. D, 1970, v. 3, p. 887.
22. *Yoshida A.*— J. Jap. Inst. Metals, 1979, v. 43, No. 9, p. 815.

Харьков

Поступила в редакцию
15.I.1981