

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО  
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР



# ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 289

---

ФИЗИКО-ХИМИЯ РАСТВОРОВ.  
ЭЛЕКТРОХИМИЯ

---

Основан в 1970 г.

ХАРЬКОВ  
ИЗДАТЕЛЬСТВО ПРИ ХАРЬКОВСКОМ  
ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ  
ИЗДАТЕЛЬСКОГО ОБЪЕДИНЕНИЯ  
«ВИЩА ШКОЛА»  
1986

(для табличных значений межплоскостных расстояний эталонов из работы [5]).

В работе [6] исследовались малые частицы алюминия методом муара. Для частиц  $r \sim 30 \text{ \AA}$  точность измерения составила  $\pm 0,005 \text{ \AA}$ . Но для получения муара необходимы ориентированные частицы на ориентированной подложке. Методом двух эталонов с такой же точностью можно исследовать частицы любого вещества, начиная с размеров, при которых позволяет дифракция, на любой подложке.

- Список литературы: 1. Пугачев А. Т., Чуракова Н. П. Тепловое расширение тонких пленок золота.— Изв. АН СССР. Металлы, 1982, № 3, с. 121—122. 2. Пилянкевич А. Н., Абрамян Г. К. О точности электронографического определения периодов кристаллической решетки тонких пленок.— Электрон. техника, 1970, № 4 с. 17—24. 3. Wasserman H. J., Vermaak J. On the determination of lattice constraction in very small particles.— Surf. Sci., 1970. 22, p. 164—170. 4. Комник Ю. Ф. Наблюдение дефектов упаковки с помощью электронографии.— Физика твердого тела, 1964, 6, с. 873—879. 5. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронографический анализ металлов (приложения).—М.: Metallurgizdat, 1963.— 92 с. 6. Woltersdorf J., Nepijko A. S., Pippel F. Dependence of lattice parameters of small particles on the size of nuclei.— Surf. Sci., 1980, 106, p. 64—69.

Поступила в редколлегию 12.01.85.

УДК 548.2+532.64

В. И. ЛАРИН, канд. физ.-мат. наук,  
С. В. ДУКАРОВ, И. В. СЕВЕРЧЕНКО,  
С. В. ЦАПКО

### СМАЧИВАНИЕ В ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ ОСТРОВКОВЫХ КОНДЕНСАТАХ

---

Температурная зависимость параметров межфазного взаимодействия (работы адгезии, смачивания и т. д.) имеет важное значение при разработке технологических процессов с участием твердой и жидкой фаз и в этом плане для массивных объектов ведутся обширные исследования [1, 2]. В ряде случаев зависимость краевого угла смачивания  $\theta$  от температуры  $T$  не может быть получена из уравнения Юнга и определяется физико-химическим взаимодействием на межфазной границе: растворением компонентов, образованием соединений, разрушением окисных пленок, явлениями адсорбции и десорбции газовых примесей. Особую важность исследования температурной зависимости смачивания приобретают для высокодисперсных систем, свойства которых в значительной мере определяются поверхностными явлениями.

Поскольку в малых объектах легко может быть реализовано переохлажденное состояние, представляет интерес изучение поверхностных явлений в переохлажденных системах. К настоящему вре-

мени достигнут значительный прогресс как в получении предельных переохлаждений, так и в изучении кинетики кристаллизации и условий гомогенного зародышеобразования [3, 4]. Однако экспериментальные исследования поверхностных свойств переохлажденных жидкостей затруднены, а теоретические представления неоднозначны. Согласно работе [5] при значительных переохлаждениях  $\Delta T$  можно ожидать инверсии температурной зависимости поверхностной энергии (ПЭ) жидкой фазы  $\sigma_{ж}(T)$ , т. е. изменения знака температурного коэффициента  $\frac{d\sigma_{ж}}{dT}$ . При экспериментальном исследовании ПЭ переохлажденных металлов (Ga, In, Sn, Bi, Pb) [6, 7] установлено, что вид зависимости  $\sigma_{ж}(T)$  сохраняется при переходе через точку плавления  $T_s$ . Однако эти данные не позволяют однозначно судить об инверсии ПЭ, поскольку в экспериментах не были достигнуты глубокие переохлаждения.

Измерения ПЭ переохлажденных расплавов сложны, так как значительные переохлаждения достигаются только в микрообъемах, а при традиционных методах определения  $\sigma_{ж}$  требуется большое количество жидкости. Сведения о зависимости ПЭ от температуры при  $T < T_s$  можно получить, исследуя смачивание переохлажденным расплавом твердой подложки с применением вакуумных конденсатов. Для последних сравнительно легко получить предельные переохлаждения и, используя методы электронной микроскопии, определить краевые углы смачивания с достаточной точностью.

Исследовались контактные пары, представляющие собой островковые пленки олова и индия на аморфных углеродных подложках. Выбор указанных систем обусловлен тем, что Sn и In в широком интервале температур не образуют химических соединений с углеродом и практически не растворяют его.

Температурную зависимость смачивания изучали методом, позволяющим в одном эксперименте определить  $\theta(T)$  в широком температурном интервале: от максимального переохлаждения до критической температуры конденсации. Препарирование образцов выполняли следующим образом. На подложку с градиентом температур (200—900 К) конденсацией через жидкую фазу в вакууме  $10^{-4}$  Па наносили островковую пленку исследуемого металла. В качестве подложек использовали аморфные пленки углерода толщиной 20—30 нм, полученные конденсацией на сколы монокристаллов NaCl или полированные пластины  $Al_2O_3$  непосредственно перед испарением металла. После завершения эксперимента подложку охлаждали до комнатной температуры и измеряли краевые углы смачивания на закристаллизовавшихся каплях, полученных при различных температурах. Как показали предварительные опыты, охлаждение и затвердевание капель не изменяют краевых углов и поэтому величины  $\theta$ , измеренные на закристаллизовавшихся каплях правомерно относить к температурам образования последних в процессе конденсации. Измерения краевых углов проводили методом свертки [9] на электронно-микроскопических снимках про-

филей частиц (рис. 1). Углы смачивания определяли усреднением с учетом погрешностей величин  $\theta$ , найденных для 10—20 микрокапель, конденсированных при фиксированной температуре подложки. Изложенный метод отличается от традиционно используемых тем, что позволяет изучать смачивание переохлажденными расплавами в одном эксперименте со сколь угодно малым температурным шагом и не требует длительной выдержки системы для достижения равновесия.

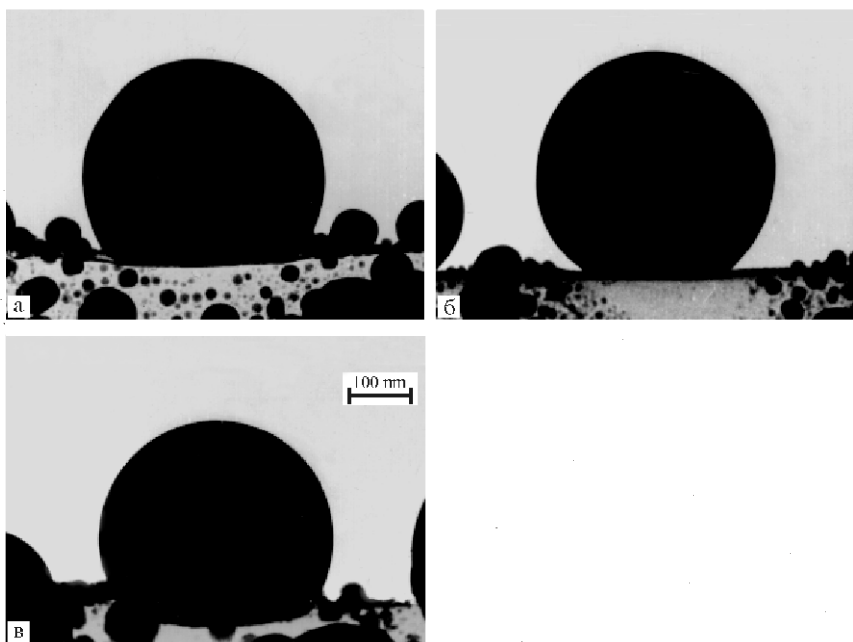


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки частиц олова, конденсированных на углеродные подложки при различных температурах:  
 а —  $T = 400$  К; б — 570 К; в — 730 К ( $\times 110000$ )

Результаты измерений краевых углов смачивания приведены на рис. 2. Полученные зависимости характеризуются максимумом при температурах 550 и 500 К для Sn и In соответственно. Ниже  $T_s$  угол смачивания плавно уменьшается с понижением температуры. Уменьшение  $\theta$  для исследованных систем составляют примерно  $25^\circ$  при максимальных достигнутых переохлаждениях  $\Delta T_{Sn} = 160$  К и  $\Delta T_{In} = 100$  К. Зависимость  $\theta(T)$  для индия несколько смещена относительно кривой  $\theta(T)$  для олова в область низких температур, что представляется естественным следствием различных температур плавления этих металлов. Улучшение смачивания наблюдается также и выше  $T_s$  при возрастании температуры, причем для индия и олова  $\theta$  уменьшается в одном и том же температурном

интервале  $550 < T < 650$  К. Выше 700 К краевой угол в системе Sn/C обнаруживает поведение, типичное для не взаимодействующих систем, заключающееся в слабом уменьшении  $\theta$  с ростом температуры [1, 2]. При этом зависимость  $\theta(T)$  близка к линейной с коэффициентом наклона  $\frac{d\theta}{dT} \approx -0,01$  град/К.

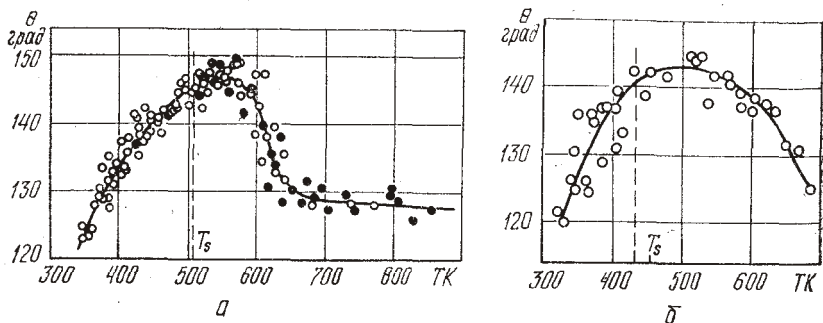


Рис. 2. Температурные зависимости краевого угла смачивания островковыми конденсаторами олова (а) и индия (б) углеродных пленок (подложка — основание:

(○ — NaCl; ● —  $Al_2O_3$ )

Наблюдаемые зависимости  $\theta(T)$  не могут быть объяснены линейным изменением ПЭ контактирующих фаз. Здесь следует разделить две температурные области  $T < T_{max}$  и  $T > T_{max}$  ( $T_{max}$  — температура, соответствующая максимуму на кривой  $\theta(T)$ ), в которых изменение  $\theta$  обусловлено различными механизмами.

Зависимость  $\theta(T)$  в интервале  $550 < T < 650$  К, вероятнее всего, обусловлена десорбцией газов с поверхности углеродной пленки, что повышает ее ПЭ. Это подтверждается уменьшением краевого угла для систем Sn/C и In/C в одном и том же температурном интервале, а при более высоких температурах, выше 650 К, когда адсорбция газов становится минимальной, угол  $\theta$  слабо изменяется с температурой.

Зависимость  $\theta(T)$  при  $T < 500$  К не может быть интерпретирована в рамках проведенного рассмотрения. Как следует из уравнения Юнга, улучшение смачивания в области переохлажденного состояния свидетельствует о существенном изменении с температурой ПЭ жидкого металла  $\sigma_{ж}$  или межфазной энергии границы капля — подложка  $\sigma_{тж}$ . Оценки показывают, что предположение о возрастании или неизменности  $\sigma_{тж}$  с уменьшением температуры к нормально большому значению ПЭ  $\sigma_{ж}$  при температурах максимальных переохлаждений.

Таким образом, из полученных данных следует, как наиболее вероятное, уменьшение межфазной энергии границы переохлажденная капля — подложка при понижении температуры. Физически

это является следствием уменьшения различия между твердой и жидкой фазами при приближении к точке кристаллизации. Изменение межфазной энергии  $\theta_{тж}$  при понижении температуры от  $T_s$  до температуры максимального переохлаждения, рассчитанное с помощью линейной экстраполяции  $\sigma_{ж}(T)$  в область больших переохлаждений по данным работы [6], составляет 160—180 мДж/м<sup>2</sup> или  $\Delta\sigma_{тж} \approx 0,3\sigma_{тж}(T_s)$ .

Авторы выражают благодарность проф. Н. Т. Гладких за полезные обсуждения результатов.

**Список литературы:** 1. *Найдич Ю. В.* Контактные явления в металлических расплавах.— К.: Наук. думка, 1972.— 196 с. 2. *Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В.* Физико-химические основы смачивания и растекания.— М.: Химия, 1976.— 232 с. 3. *Овсиенко Д. Е.* Зарождение центров кристаллизации в переохлажденных жидких металлах.— Пробл. современ. кристаллографии.— М.: Наука, 1975, с. 127—149. 4. Переохлаждение при кристаллизации островковых пленок / Н. Т. Гладких, С. П. Чижик, В. И. Ларин и др.— Изв. АН СССР. Металлы, 1982, № 5, с. 196—212. 5. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния.— М.: Мир, 1978.— 400 с. 6. *Задумкин С. Н., Ибрагимов Х. И., Озниец Д. Г.* Исследование поверхностного натяжения и плотности переохлажденных олова, индия, висмута, свинца и галлия.— Изв. вузов. Цветная металлургия, 1979, № 1, с. 82—85. 7. *Карашаев А. А., Задумкин С. Н., Кухно А. И.* Зависимость поверхностного натяжения галлия от температуры и его межфазное натяжение на границе с некоторыми неполярными органическими жидкостями.— Поверхностные явления в расплавах.— К.: Наук. думка, 1968. с. 219—225. 8. *Гладких Н. Т., Ларин В. И., Усатенко О. В.* Размерный эффект при смачивании.— Физика и химия обработки материалов, 1979, № 2, с. 96—103.

*Поступила в редколлегия 10.01.85.*

УДК 539.234

*В. И. ЛАРИН*, канд. физ.-мат. наук,  
*А. В. КУЗНИЧЕНКО*, канд. физ.-мат. наук,  
*В. Н. СУХОВ, А. Л. САМСОНИК*, канд. физ.-мат. наук,  
*В. И. МАЙСТРЕНКО, Т. И. БОРОВСКАЯ*

#### **ИЗУЧЕНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ Bi—Sb В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ**

Конденсированные пленки все чаще применяют как объекты для научных исследований, а в современных технологических разработках широко используют композиционные материалы в пленочном состоянии, а также различные многокомпонентные пленки сплавов и химических соединений.

Исследования фазовых равновесий в многокомпонентных высокодисперсных системах принципиально новы в физико-химии высокодисперсных материалов. Анализ известных экспериментальных методов, используемых для построения диаграмм состояния массивных систем, указывает на их ограниченное применение для дисперсных систем [1].