

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР



ХАРЬКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

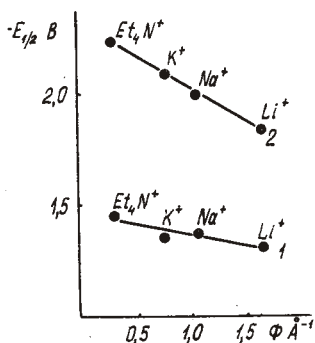
№ 260

ХИМИЯ
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Основан в 1970 г.

ХАРЬКОВ
ИЗДАТЕЛЬСТВО ПРИ ХАРЬКОВСКОМ
ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ
ИЗДАТЕЛЬСКОГО ОБЪЕДИНЕНИЯ «ВИЩА ШКОЛА»
1984

Сдвиг потенциала $E_{1/2}$ для обеих волн восстановления антрахинона, β -хлорантрахинона и β -метилантрахинона в диметилформамиде определяется ионным потенциалом катиона фона [7] в соответствии с эмпирическим уравнением $\Delta E_{1/2} = \mu \Phi$ (4), где μ — фактор пропорциональности, а Φ — ионный потенциал катиона (определяется отношением величины заряда катиона



Зависимость потенциала восстановления β -метилантрахинона от ионного потенциала катиона фона: 1 — для первой волны восстановления, 2 — для второй

к несольватированному, т. е. паулинговскому, радиусу). На рисунке в качестве примера показана такая зависимость для β -метилантрахинона. Линейный характер зависимости для антрахинона и его β -производных свидетельствует об образовании катионами щелочных металлов (K^+ , Na^+ , Li^+) с продуктами электрохимического восстановления указанных выше соединений в диметилформамидных растворах контактных ионных пар.

Таким образом, изучение взаимодействия катионов щелочных металлов с продуктами катодного восстановления антрахинона и некоторых его β -производных методом классической полярографии показало, что в изученных нами системах имеет место процесс образования ионных пар, который зависит от природы катиона фонового электролита и от природы анионной частицы, а именно от величины ее заряда и заместителей, влияющих на ее нуклеофильную реакционную способность.

Список литературы: 1. *Органические растворители*/А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Тупс О. — М.: Изд-во иностр. лит., 1958. — с. 283. 2. В. Д. Безуглый, Л. В. Шкодина, В. А. Шаповалов и др. Журн. орган. химии. 1978, 48, № 9, с. 2086—2091. 3. Peover M. E., Davies J. D. — Journ. Electroanal. Chem., 1963, № 6, p. 46. 4. De Ford D. D., Hume D. N. — Journ. Am. Chem. Soc., 1951, 73, p. 5321. 5. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов — М.: Мир, 1979. — с. 302. 6. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. — М.: Мир, 1979. — с. 134. 7.

Поступила в редколлегию 14.12.82.

УДК 548.2+532.64

С. В. ДУКАРОВ, С. В. СТЕПАНОВА

СМАЧИВАНИЕ ОСТРОВКОВЫМИ КОНДЕНСАТАМИ ТОНКИХ ПЛЕНОК

В настоящей работе приводятся результаты экспериментального исследования размерного эффекта смачивания в сис-

темах «малые жидкие частицы — тонкая пленка переменной толщины — твердая подложка». Постановка такой задачи вызвана следующим. Ранее [1] было установлено, что краевой угол смачивания (θ) уменьшается с уменьшением размера капли, что обусловлено размерной зависимостью поверхностной энергии малых частиц. Так как, в соответствии с выводами работы [2] поверхностная энергия тонкой пленки зависит от ее толщины, то следует ожидать, что исследование смачивания жидкими металлами тонкой пленки переменной толщины позволит получить данные о размерной зависимости поверхностной энергии тонкой пленки.

Для решения этой задачи были выбраны контактные системы, различающиеся характером взаимодействия компонентов. Исследовалось смачивание свинцом пленок никеля на монокристаллах Si и NaCl и оловом пленок углерода на KCl. В системах Pb/Ni/NaCl и Pb/Ni/Si имеет место растворение пленки в жидком металле и возможно образование соединений, а для системы Sn/C/KCl характерно полное отсутствие растворения и химического взаимодействия компонентов.

Образцы для исследования препарировались конденсацией в вакууме $10^{-8} \div 10^{-6}$ мм рт. ст. следующим образом. На монокристаллическую подложку наносилась пленка никеля или углерода переменной толщины, а затем по механизму пар—жидкость конденсировался исследуемый металл. Температура подложки во время эксперимента поддерживалась равной 380°C для Pb/Ni и 250°C для Sn/C. Толщина пленок контролировалась в процессе испарения с помощью кварцевого резонатора.

Измерения краевых углов проводились в оптическом микроскопе на закристаллизовавшихся каплях. При этом использовались различные модификации метода покоящейся капли, основанного на измерении параметров профиля капель. Для малых частиц размером $R < 100$ мкм, когда влиянием силы тяжести можно пренебречь, форма капли представляет сферический сегмент и краевой угол определяется следующим соотношением:

$$\theta = 2\arctg \frac{2h}{d} = \arccos \left(1 - \frac{h}{R} \right) = \begin{cases} \arcsin \frac{d}{2R}, & \text{при } \theta < 90^\circ, \\ 180^\circ - \arcsin \frac{d}{2R} & \text{при } \theta > 90^\circ \end{cases} \quad (1),$$

где R — радиус кривизны капли, d — диаметр ее основания и h — высота.

Для измерения параметров R , d и h были разработаны 2 метода, основанные на использовании оптической микроскопии, позволяющие определять θ , как при $\theta < 90^\circ$, так и для $\theta > 90^\circ$.

1. В методе наклонного наблюдения подложка с частицами располагается под углом к оптической оси микроскопа. При

этом капли имеют вид, представленный на рис. 1. Для определения θ необходимо измерить «кажущуюся» высоту частицы H и ее радиус кривизны R (или d в случае $\theta < 90^\circ$). Угол смачивания определяется при этом из соотношения

$$H = R(1 + \sin(\theta - \alpha)) = \frac{d}{2} \frac{1 + \sin(\theta - \alpha)}{\sin \theta}, \quad (2)$$

где α — угол между нормалью к подложке и оптической осью микроскопа.

Зависимость θ от d , H и α имеет громоздкий вид, и поэтому для вычисления θ в случае $\theta < 90^\circ$ удобно использовать номо-

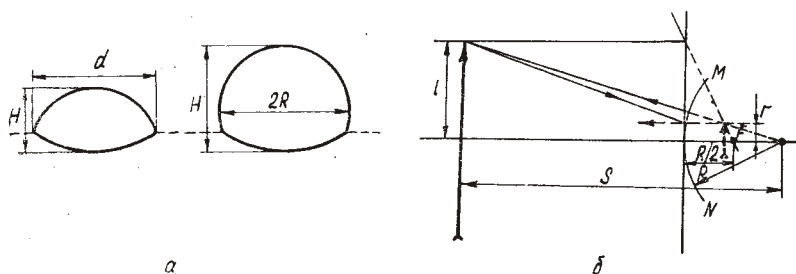


Рис. 1. К методам определения углов смачивания

грамму, на которой в координатах $H/d - \theta$ нанесено семейство кривых, соответствующих различным значениям α . Изложенный метод позволяет находить краевые углы смачивания для частиц размером более нескольких микрон. При выборе угла наклона следует учитывать увеличение погрешности определения θ с уменьшением α , а также то, что $\alpha > |\theta - 90^\circ|$ (в противном случае невозможно измерить H).

2. Метод зеркального отражения применим для частиц с $\theta < 90^\circ$. В этом методе краевой угол определяется через радиус кривизны (R) и диаметр основания частицы (d). Величина d измеряется непосредственно при наблюдении частиц в оптическом микроскопе, а R находится по измерению изображения удаленного предмета, которое формируется зеркальной сферической поверхностью капли [3]. Из геометрической оптики следует, что радиус кривизны зеркала (капли) R , расстояние до удаленного предмета S , размер предмета $2l$ и его изображения $2r$ (рис. 1) связаны соотношением

$$R = \frac{2Sr}{l}, \text{ при } S \gg R. \quad (3)$$

Этот метод применим для определения угла смачивания при $\theta < 90^\circ$, как на прозрачных подложках [3] в проходящем и отраженном свете, так и на непрозрачных подложках в отражен-

ном свете. В настоящей работе метод зеркального отражения реализован на металлографическом микроскопе МИМ-8. В качестве удаленного предмета использовалась апертурная диафрагма осветительной системы микроскопа. В этом случае, учитывая (1), можно записать

$$\theta = \arcsin \left(\frac{d}{2r} \cdot \frac{AL}{2F} \right), \quad (4)$$

где F — фокусное расстояние объектива; L — диаметр апертурной диафрагмы; A — постоянная.

Для нахождения постоянной A выполнены измерения величин R и r для частиц с $\theta > 90^\circ$ (при этом в формуле (4) $\theta = 90^\circ$, а $d = 2R$) при различных значениях диафрагмы (L) и с различными объективами (F). Полученные результаты в координатах $2rF/R - L$ дают прямую с коэффициентом наклона $A = 0,53$. Метод дает возможность измерять θ для капель размером $2 \div 100$ мкм в интервале углов $40^\circ < \theta < 70^\circ$. Нижний предел обусловлен несферичностью частиц при хорошем смачивании, верхний — увеличением погрешности при приближении θ к 90° .

Результаты измерений углов смачивания, выполненные с помощью изложенных методов и метода скола [4], представлены на рис. 2. Во всех исследованных системах краевой угол изменяется с толщиной промежуточного слоя t следующим образом. При малой толщине пленки θ стремится к значению, соответствующему смачиванию чистой подложки, а при большой толщине промежуточного слоя краевой угол соответствует смачиванию жидким металлом материала пленки. При этом зависимость $\theta(t)$ в разных системах наблюдается при различных толщинах промежуточного слоя. Так, в системах Pb/Ni/NaCl и Pb/Ni/Si изменение θ происходит в интервале толщин $10 \text{ нм} < t < 40 \text{ нм}$, а в системе Sn/C/KCl при толщине углеродной пленки $2,5 \div 7 \text{ нм}$.

Анализ результатов показывает, что зависимости могут быть обусловлены следующими причинами: несплошностью пленки промежуточного слоя [5], изменением ее поверхностной энергии [2], растворением пленки в жидком металле и образованием химических соединений на границе пленка—подложка, которые приводят к изменению контактного взаимодействия. Поскольку, в соответствии с данными работы [1], размерная зависимость поверхностной энергии становится заметной при размерах менее 10 нм, то можно предположить, что основной причиной, вызвавшей изменение θ в системах Pb/Ni/Si и Pb/Ni/NaCl является несплошность пленки никеля, возникающая вследствие растворения ее в жидком свинце. В системе Pb/Ni/Si также должно проявляться влияние факторов, связанных с химическим взаимодействием никеля с кремниевой подложкой [6]. Электронографические исследования двухслойных пленок Ni/Si

(толщина пленок $20 \div 80$ нм), сконденсированных на NaCl подложке при различных температурах, показали, что характер взаимодействия зависит от температуры следующим образом. При температуре $T < 160^\circ\text{C}$ взаимодействие отсутствует: на электронограммах наблюдаются линии исходных веществ.

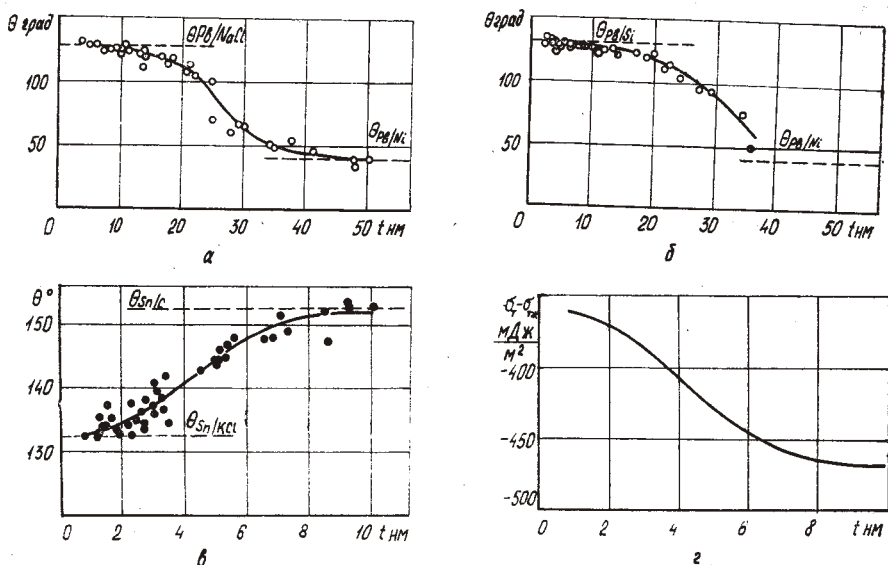


Рис. 2. Зависимость угла смачивания и адгезионного натяжения от толщины промежуточного слоя

В интервале $160^\circ\text{C} < T < 300^\circ\text{C}$ образуется мелкодисперсная фаза, природа которой окончательно не выяснена. При температуре подложки $300^\circ\text{C} < T < 380^\circ\text{C}$ появляется NiSi_2 , и выше 380°C взаимодействие приводит к образованию кроме NiSi_2 также и NiSi . Полученные результаты показывают, что характер контактного взаимодействия зависит от температуры.

В соответствии с диаграммой состояния растворение и химическое взаимодействие в системе Sn/C при 250°C отсутствуют. Поскольку электронно-микроскопические исследования пленок углерода показывают, что они являются сплошными до толщины ~ 3 нм, то фактор гетерогенности для данной системы не проявляется. Это дает основание предположить, что изменение θ с толщиной пленки углерода обусловлено размерной зависимостью поверхностной энергии собственно пленки. Так как, согласно [1], с уменьшением размера должна изменяться не только поверхностная энергия пленки (σ_t), но и межфазная энергия границы олово—углерод ($\sigma_{\text{тж}}$), то зависимость $\theta(t)$ в системе $\text{Sn}/\text{C}/\text{KCl}$ отражает изменение адгезионного натяжения $\sigma_t - \sigma_{\text{тж}}$ с уменьшением толщины углеродной пленки, на-

ходящейся на KCl. На рис. 2 приведен график зависимости адгезионного натяжения в системе Sn/C/KCl от толщины углеродной пленки. Если принять, что поверхностная энергия микрообъективов уменьшается с размером [1, 2], то увеличение $\sigma_t - \sigma_{тж}$ свидетельствует о том, что межфазная энергия границы частицы олова—пленка зависит от толщины пленки сильнее, чем поверхностная энергия углеродной пленки.

Таким образом, полученные результаты показывают, что изменение краевого угла смачивания в трехкомпонентных системах происходит из-за растворения, образования химических соединений или вследствие изменения поверхностной энергии промежуточного слоя при значительно меньших толщинах пленки, если растворение и взаимодействие отсутствуют.

Список литературы: 1. *Размерный эффект при смачивании островковыми пленками висмута и свинца углеродных подложек*/С. П. Чижик, Н. Т. Гладких, Л. К. Григорьева и др. — Изв. АН СССР. Металлы, 1981, № 4, с. 73—79. 2. *Задумкин С. Н., Хоконов Х. Б.* Поверхностная энергия тонких металлических пленок. — ФММ, 1962, 13, № 5, с. 698—703. 3. *Анкилов А. Н., Бородулин А. И.* Измерение размеров капель жидких туманов методом сферического зеркала. — Коллоидный журнал, 1978, № 40, с. 195—201. 4. *Определение смачиваемости подложек островковыми конденсатами*/Л. С. Палатник, Н. Т. Гладких, М. Н. Набока, Н. К. Мишнева. Зав. лаборатория, 1973, 39, № 9, с. 1098—1100. 5. *Костюк Б. Д., Колесниченко Г. А., Шайкевич С. С.* Смачивание расплавом олова пленок углерода и окиси алюминия, нанесенных на металлические поверхности. — Адгезия расплавов и пайка материалов, Киев: Наук. думка, 1980, вып. №, с. 37—39. 6. *Ottaviani G.* Review of binary alloy formation by thin film interactions. — Journ. Vac. Sci. Technol. 1979, 16, № 5, p. 1112—1119.

Поступила в редколлегию 18.01.83.

УДК 539.234

В. И. ЛАРИН, канд. физ.-мат. наук, В. Н. СУХОВ

ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЕ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МАЛЫХ ЧАСТИЦ ОСТРОВКОВЫХ КОНДЕНСАТОВ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

Физико-химические и структурные свойства материалов, получаемых выращиванием из жидкого расплава, существенно зависят от кинетики процесса кристаллизации, в частности, от величин переохлаждения. Поэтому при разработке технологии получения новых материалов необходимо четкое представление о механизме кристаллизации, в особенности при больших степенях переохлаждения. Современная теория кристаллизации, основанная на термодинамических представлениях о зарождении центров кристаллизации и законах кинетики, предсказывает возможность гомогенного зарождения флуктуационным путем при больших степенях переохлаждения. Это следствие теории до сих пор не получило надежного экспериментального подтверждения, так как не решен вопрос об экспериментальных крите-