

СМАЧИВАНИЕ ОСТРОВКОВЫМИ ВАКУУМНЫМИ КОНДЕНСАТАМИ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

С.В. Дукаров

(Харьковский государственный университет,
Научный физико-технологический центр, г. Харьков)

Приводятся результаты исследований смачивания в тройных системах типа "жидкий металл - тонкая пленка переменной толщины - твердая подложка". Установлено, что причиной изменения краевого угла в таких системах является гетерогенность смачиваемой поверхности, которая, в свою очередь, определяется характером взаимодействия на межфазных границах расплав - пленка и пленка - подложка.

При смачивании расплавами металлизированных поверхностей наблюдаются специфические размерные эффекты, связанные как собственно с толщиной пленки покрытия, так и с особенностями межфазного взаимодействия компонентов системы. Такие системы представляют значительный научный и практический интерес, так как они позволяют управлять смачиванием в широких пределах в результате изменения толщины промежуточной тонкой пленки. В работе выполнены исследования ряда тройных систем (Pb/Ni/[NaCl, Si, GaAs], Sn/[C, Al, Al₂O₃]/KCl, Bi/Fe/KCl), отличающихся типом взаимодействия расплав - пленка и пленка - подложка.

Образцы для исследований препарировались в вакууме $10^{-4} \dots 10^{-7}$ Па путем термического испарения исследуемых металлов, а также элементов и соединений, выбранных в качестве промежуточной пленки, на сколы щелочно-галогидных монокристаллов и полированные и очищенные монокристаллы Si и GaAs (грань (111)). Температура подложки во время эксперимента поддерживалась несколько выше температуры плавления исследуемого металла, что обеспечивало его конденсацию по механизму пар-жидкость. Взаимное расположение испарителей и подложки позволяло в одном эксперименте получать серию образцов с различной толщиной промежуточной пленки. Краевые углы смачивания (θ) измерялись на закристаллизовавшихся каплях с помощью специально разработанных методик [1], основанных на применении оптической и электронной микроскопии.

Установлено, что краевой угол (θ) в таких системах определяется гетерогенностью смачиваемой поверхности и изменяется в крайних пределах, соответствующих смачиванию чистой подложки ($t \rightarrow 0$) и материала пленки в массивном состоянии ($t > t_k$). Критическая толщина t_k , при которой наблюдается полное экранирование массивной подложки тонкой пленкой, зависит от характера взаимодействия компонентов системы и изменяется от единиц нанометров (взаимодействие отсутствует) до десятков и сотен (растворение пленки в расплаве, образование химических соединений). Анализ полученных результатов и литературных данных по смачиванию в тройных системах позволяет выделить основные типы зависимостей $\theta(t)$ для смачивания расплавом тонкой пленки на массивной поверхности (рис. 1).

а) Невзаимодействующие системы (см. рис. 1, а). Значение t_k в таких системах определяется микроструктурой промежуточной пленки и в некоторых пределах может зависеть от технологических параметров ее получения (температура подложки, скорость конденсации и др.). Примерами таких систем могут быть Sn/C/KCl, Sn/Al₂O₃/KCl (рис. 2), Sn/C/Ge [3]. Поскольку изменение смачивания в таких системах наблюдается при толщинах пленок менее 10 нм, в данном случае возможно также проявление эффектов, связанных с изменением поверхностной энергии пленки с уменьшением ее толщины. Так в системе Sn/C/KCl (см. рис. 2) изменение θ наблюдается в интервале $2 < t < 7$ нм. В то же время электронно-микроскопичес-

кие исследования чистых пленок углерода указывают на их сплошность при уменьшении толщины вплоть до 1,5...2 нм. Это дает основания предположить, что зависимость $\theta(t)$ в системе Sn/C/KCl обусловлена кроме несплошности углеродных пленок и изменением их поверхностной энергии. Так как при уменьшении t изменяется не только поверхностная энергия пленки σ_t , но и межфазная энергия границы раздела пленка-частица $\sigma_{тж}$, то указанная зависимость, строго говоря, отражает изменение адгезионного натяжения $\sigma_t - \sigma_{тж}$ при уменьшении толщины углеродной пленки, находящейся на массивной поверхности монокристалла KCl.

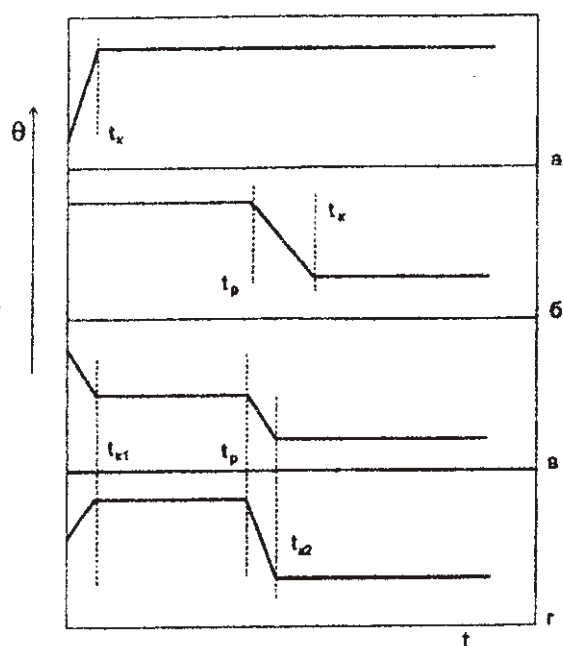


Рис. 1. Основные типы зависимостей $\theta(t)$ для систем "расплав-пленка-подложка": не взаимодействующие системы (а); системы с растворением пленки в расплаве (б); системы с химическим взаимодействием на границе пленка-подложка (в, г)

б) Системы с растворением пленки в жидком металле (см. рис. 1, б). В этом случае на зависимости присутствует еще одна характерная толщина t_p , до которой промежуточная пленка полностью растворяется в расплаве. Значение t_p зависит от растворимости материала пленки в жидком металле при данной температуре. В интервале толщин $t_p < t < t_k$ наблюдается частичное растворение пленки в жидком металле, которое

приводит к ее несплошности, т. е. подложка становится гетерогенной. Поскольку растворимость материала пленки в расплаве для исследованных систем ограничена, то степень гетерогенности подложки зависит от толщины пленки, что и обуславливает наблюдаемую зависимость $\theta(t)$. Зависимости такого типа наблюдаются в системах Pb/Ni/NaCl (рис. 3), Bi/Fe/KCl [2] Sn/Al/KCl и для ряда систем, изученных в работах [4, 5]: [Cu, Ag, Pb, Sn]/[Mo, V, Fe]/[кварц, сапфир, графит].

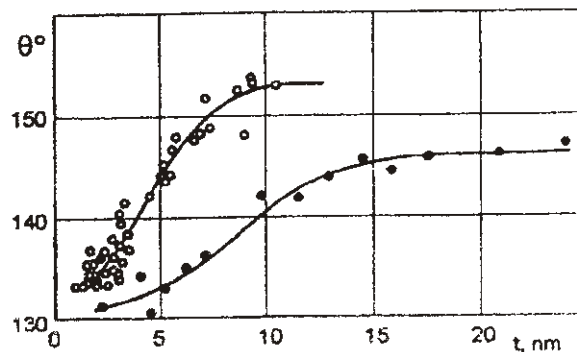


Рис. 2. Краевой угол смачивания оловом пленок углерода (○) и Al_2O_3 (●) различной толщины, нанесенных на поверхность KCl

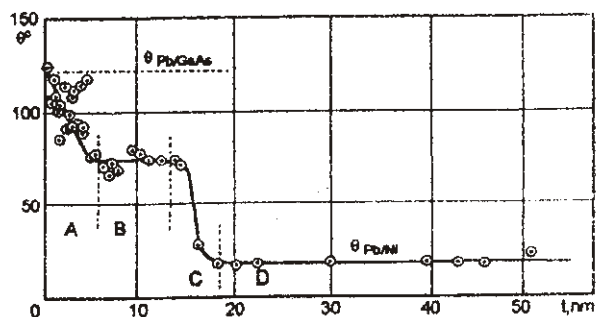


Рис. 3. Зависимость краевого угла смачивания от толщины пленки никеля в системе Pb/Ni/NaCl

в) Системы с химическим взаимодействием пленки с подложкой (см. рис. 1, в, г). (Системы Pb/Ni/Si и Pb/Ni/GaAs [6], рис. 4). Системы такого типа могут быть разделены на две подсистемы и в соответствии с этим характеризуются двумя значениями критической толщины. Вторая подсистема (области В, С, D, см. рис. 4) относится к типу а) или б). В первой подсистеме гетерогенность подложки на переходном участке $0 < t$

$< t_{k1}$ (область А, см. рис. 4) является следствием роста островков новой фазы (химического соединения пленки с подложкой) и величина t_{k1} , соответствующая образованию сплошной пленки соединения, определяется механизмом взаимодействия промежуточной пленки с подложкой. Если при взаимодействии происходит образование соединений, которые смачиваются металлом хуже, чем исходные вещества, то возможно появление немонотонных зависимостей $\theta(t)$ (см. рис. 1,г).

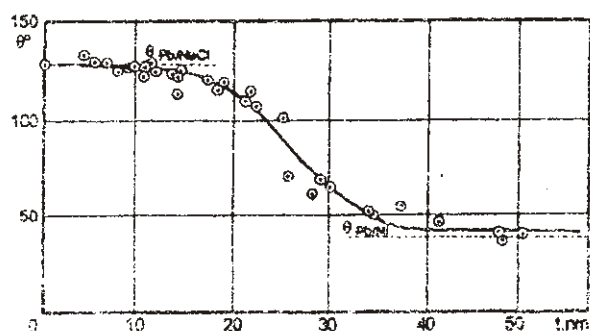


Рис. 4. Зависимость $\theta(t)$ в системе Pb/Ni/GaAs

Следует отметить, что приведенные на рис. 1 зависимости являются простейшими, и влияние других факторов (например, взаимодействия с остаточной атмосферой Sn/Al/KCl [7]) может привести к более сложному изменению краевого угла с толщиной промежуточной пленки.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить искреннюю признательность проф. Н.Т. Гладких за постоянное внимание к работе и плодотворное обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гладких Н.Т., Чижик С.П., Ларин В.И. и др. Методы определения смачивания в

высокодисперсных системах // Поверхность. 1985. №11. С. 124-131.

2. Чижик С.П., Гладких Н.Т., Григорьева Л.К. и др. Размерные эффекты при смачивании в ультрадисперсных системах // Поверхность. 1985. №12. С. 111-121.
3. 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. 1980. Вып. 6. С. 37-39.
4. Костюк Б.Д., Найдич Ю.В., Колесниченко Г.А. Смачиваемость жидкими металлами металлизированных поверхностей неметаллических материалов // Адгезия расплавов. Киев: Наукова думка, 1974.
5. Найдич Ю.В., Костюк Б.Д., Колесниченко А.Г., Шайкевич С.С. Смачиваемость в системе металлический расплав - тонкая металлическая пленка - неметаллическая подложка // Физическая химия конденсированных фаз, сверхтвердых материалов и их границ раздела. Киев: Наукова думка, 1980. №6. С. 37-79.
6. Gladkikh N.T., Dukarov S.V. Lead wetting of thin nickel films deposited onto GaAs / Functional materials. 1996. Vol. 3. № 1. P. 97-99.
7. Степанова С.В., Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Лазарев В.И. и др. Смачивание островковыми конденсатами олова алюминиевых пленок // Адгезия расплавов и пайка материалов. 1984. №12. С. 23-26.

Статья поступила:

в редколлегию 21.10.97

в редакцию 25.11.97