

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР  
ХАРЬКОВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ И ОРДЕНА ДРУЖБЫ  
НАРОДОВ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им.А.М.ГОРЬКОГО

На правах рукописи

ДУКАРОВ Сергей Валентинович

УДК 539.216.2:532.64

СМАЧИВАНИЕ В ОСТРОВКОВЫХ ПЛЕНКАХ

01.04.07 - физика твердого тела

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Харьков - 1986

Работа выполнена в Харьковском ордена Трудового Красного Знамени и ордена Дружбы народов государственном университете им.А.М.Горького.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
профессор Гладких И.Т.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор Тихинский Г.Ф.

доктор физико-математических наук,  
профессор Пугачев А.Т.

Ведущая организация: Львовский государственный университет  
им.И.Франко.

Защита состоится "\_\_\_" \_\_\_\_\_ 1986 года в \_\_\_\_\_ часов  
на заседании специализированного совета Д 068.31.07 при Харьков-  
ском государственном университете им.А.М.Горького (310077, Харь-  
ков-77, пл.Дзержинского,4, ауд.им.К.Д.Синельникова).

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библио-  
теке ХГУ.

Автореферат разослан "\_\_\_" \_\_\_\_\_ 1986 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета



Р.И.Кузнецова

Актуальность тем. В настоящее время уделяется большое внимание исследователями и технологами высокодисперсным системам, что обусловлено уникальностью их структурных и физико-химических свойств. Применение высокодисперсных систем, к которым относятся, например, малые частицы, конденсированные пленки, порошки, пористые среды, тонкие нити и т.д., позволяет на их основе получать материалы с заданными характеристиками, а также осуществлять процессы, которые для массивных объектов либо вообще нереализуемы, либо протекают в технологически не приемлемых условиях.

Высокодисперсные системы занимают промежуточное положение между молекулярными системами и массивными телами, что, с одной стороны, обуславливает многообразие их свойств, а, с другой, - приводит к значительным трудностям при их теоретических и экспериментальных исследованиях. Отличие высокодисперсных систем от массивных материалов обусловлено возрастанием роли поверхностных процессов и явлений и поэтому необходимо знание их поверхностных свойств. К числу важных характеристик объектов малых размеров относится поверхностная энергия, сведения о которой можно получить, например, при изучении смачивания в островковых пленках. Подобные исследования важны также потому, что величина краевого угла ( $\theta$ ) существенно влияет на зарождение, рост и морфологию островковых пленок, а также на образование и температурную устойчивость жидкой фазы в конденсированных пленках. Несмотря на важность знания капиллярных свойств малых объектов для теории и практики высокодисперсных систем, исследования в этом направлении крайне немногочисленны, а имеющиеся экспериментальные данные и теоретические выводы в ряде случаев неоднозначны.

Целью настоящей работы явилось исследование смачивания в островковых пленках в зависимости от размеров островков, толщины, материала и температуры пленок-подложек и давления остаточных газов при их препарировании. Для этого необходимо было решить следующие задачи: разработать методики исследования смачивания в островковых пленках при изменении в широких пределах как размеров фаз, так и температуры подложки; изучить зависимость краевого уг-

ла от степени дисперсности твердой и жидкой фаз и выяснить причины, приводящие к размерным эффектам при смачивании; установить влияние условий препарирования островковых пленок (температуры и давления остаточных газов) на смачивание.

Научная новизна. Впервые на основании комплексных исследований установлены новые закономерности влияния ряда параметров (размер островков, материал, толщина и температура подложек, давление остаточных газов) на смачивание в островковых пленках.

Практическая ценность. Полученные результаты по смачиванию в островковых пленках важны для понимания процессов при формировании конденсированной фазы, в частности конденсированных пленок, из пересыщенного пара, при взаимодействии твердой и жидкой фаз в дисперсном состоянии, а также при практическом использовании высокодисперсных систем.

На защиту выносятся следующие основные результаты.

1. При смачивании в островковых пленках РЬ, Вi и Ас на углеродных подложках и РЬ на аморфных кремниевых подложках наблюдается размерный эффект, проявляющийся в уменьшении краевого угла с уменьшением размеров жидких капель.

2. Впервые обнаружен размерный эффект при смачивании переохлажденным металлом ( $\Delta T \approx 100$  К) поверхности твердых тел (система Sn/C).

3. В островковых пленках олова, индия и свинца на свободных углеродных пленках обнаружено уменьшение краевого угла с уменьшением толщины пленок, обусловленное деформацией их металлическими каплями.

4. Впервые установлено улучшение смачивания оловом и индием углеродных подложек с увеличением переохлаждения (до  $\Delta T \approx 1/3T_s$ ).

5. Разработаны новые методы исследования смачивания в высокодисперсных системах (метод зеркального отражения, наклонного наблюдения и фотометрический метод для систем с  $\theta < 90^\circ$ ).

6. Показано, что применение островковых вакуумных конденсатов позволяет исследовать смачивание при изменении характерных размеров контактирующих фаз и температуры в широких пределах, включая область переохлажденного состояния.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуж-

дены на IX Всесоюзной конференции по адгезии, смачиванию и пайке материалов (Николаев, 1982), XII Всесоюзной конференции по электронной микроскопии (Сумы, 1982), IV и V Республиканских семинарах по физике и технологии тонких пленок (Ивано-Франковск, 1982, 1983), IV Всесоюзном симпозиуме "Свойства малых частиц и островковых металлических пленок" (Сумы, 1985).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 13 работ.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы (158 страниц машинописного текста, 44 рисунка, 4 таблицы и список литературы из 134 наименований).

### КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении раскрыта актуальность работы, ее цель и сформулированы основные научные результаты, выносимые на защиту.

Первая глава содержит обзор литературы по поверхностным явлениям в высокодисперсных системах. Рассмотрены теоретические представления о поверхностной энергии малых объектов, способы и результаты ее экспериментального определения. Приводится анализ данных по размерным эффектам при смачивании в системах с высокодисперсной твердой и жидкой фазами и обоснована постановка задачи исследований.

Во второй главе изложены результаты экспериментального изучения смачивания в системах с высокодисперсной жидкой фазой. Для исследований использовались островковые пленки Pb, Bi и Au, конденсированные по механизму пар - жидкость на аморфные углеродные и кремниевые подложки. Препарирование образцов производилось в вакуумной установке с безмасляной системой откачки при давлении остаточных газов  $10^{-6}$  -  $10^{-7}$  Па. Краевые углы смачивания  $\theta$  определялись на закристаллизовавшихся частицах различных размеров с помощью электронномикроскопических методов свертки и фотометрирования.

Метод свертки основан на измерении параметров профиля капель (диаметра  $2R$ , высоты  $H$  и диаметра периметра смачивания  $2r$ ) на электронномикроскопических снимках, снятых в плоскости, перпендикулярной подложке. Выполненные исследования показывают, что частицы размером  $R < 10^5$  нм имеют форму шарового сегмента и поэтому

для определения  $\theta$  могут быть использованы соотношения

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

В методе фотометрирования угол смачивания ( $\theta > 90^\circ$ ) находится через параметры  $R$  и  $r$  путем количественного анализа почернения электронномикроскопического изображения частицы, снятой в плане. В работе показана применимость метода и в случае  $\theta < 90^\circ$ .

Исследованиями смачивания в контактных системах Pb/C, Pb/Si, Bi/C и Au/C установлено, что для частиц размером  $R > 40$  нм сохраняются закономерности смачивания, характерные для массивных объектов, то есть краевые углы не зависят от размеров частиц и соответствуют значениям  $\theta_\infty$  для микронных капель. При  $R \leq 30$  нм в изученных системах наблюдается размерный эффект, аналогичный обнаруженному ранее для системы Sn/C и проявляющийся в улучшении смачивания с уменьшением размеров жидких капель. Величина эффекта  $\Delta\theta = \theta_\infty - \theta(R)$  при  $R \approx 5$  нм составляет  $15-20^\circ$ . Данные по зависимости  $\theta(R)$  для островковых пленок золота на углеродных подложках приведены на рис. I.

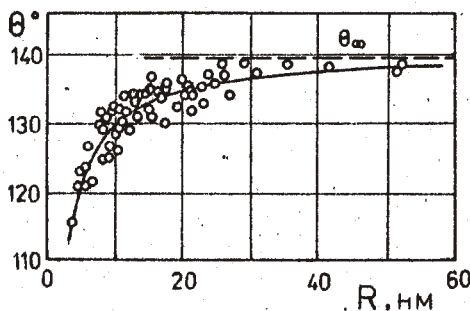


Рис. I. Зависимость краевого угла от размеров жидких капель Au на аморфной углеродной подложке.

Зависимость  $\theta(R)$

обусловлена уменьшением поверхностной энергии жидких частиц ( $\sigma_{ж}$ ) и межфазной энергии границы капля - подложка ( $\sigma_{тж}$ ) с уменьшением  $R$ . Условие равновесия микрокапли радиуса  $R$  на подложке может быть записано следующим образом

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

где  $\sigma_t$  - поверхностная энергия подложки, а  $\alpha$  и  $\beta$  - параметры, определяющие размерные зависимости  $\sigma_{ж}(R)$  и  $\sigma_{тж}(R)$  в соответствии с выражениями

$$\sigma_{ж}(R) = \sigma_{ж}^{\infty} (1 - \alpha/R), \quad \sigma_{тж}(R) = \sigma_{тж}^{\infty} (1 - \beta/R). \quad (3)$$

Количественный анализ экспериментальных данных по  $\Theta(R)$  позволил определить величины  $\beta$ ,  $\theta_{\infty}$  и  $\sigma_{тж}^{\infty}$  для контактных пар металл-углерод (табл.). При расчетах использовались литературные значения  $\sigma_{ж}^{\infty}$ , параметр  $\alpha$  вычислялся из эмпирического соотношения  $\alpha = 0,91 V_a^{1/3}$  ( $V_a$  - атомный объем), а для поверхностной энергии аморфного углерода принято значение  $\sigma_r \approx 120 \text{ мДж/м}^2$ , найденное по данным смачивания тонких свободных углеродных пленок.

Таблица

Результаты по размерному эффекту смачивания для островковых пленок металлов на аморфных углеродных подложках

Система	$\sigma_{ж}^{\infty}, \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$	$\alpha, \text{ нм}$	$\sigma_{тж}^{\infty}, \frac{\text{мДж}}{\text{м}^2}$	$\beta, \text{ нм}$	$\theta_{\infty}, \text{ град}$
Вс/С	376	0,30	417	0,49	142,2
Аu/С	1130	0,24	950	0,78	139,7
Рb/С	450	0,29	473	0,81	141,6

Из полученных данных следует, что отличия величин  $\sigma_{ж}$  и  $\sigma_{тж}$  от их значений в массиве становятся существенными при  $R \leq 5 \text{ нм}$  и поэтому зависимости  $\sigma_{ж}(R)$  и  $\sigma_{тж}(R)$  должны учитываться при исследовании процессов, определяемых в основном поверхностной энергией, таких как, например, смачивание и адгезионное взаимодействие с участием микрофаз, пропитка пористых сред, образование зародышей при фазовых переходах, формирование островковых пленок и др.

Поскольку поверхностные явления весьма чувствительны к примесям, было изучено влияние вакуумных условий препарирования образцов на смачивание. Исследования проводились для островковых пленок золота, конденсированных на аморфные углеродные подложки в вакууме  $10^{-1} \text{ Па}$  и  $10^{-7} \text{ Па}$ . Согласно оценкам, частицы золота в указанных вакуумных условиях должны содержать существенно разное количество растворенных газовых примесей: равновесное при  $p = 10^{-1} \text{ Па}$

и достаточно малое ( $\sim 0,01$  ат.%) при  $p = 10^{-7}$  Па.

Установлено, что качественно зависимости  $\theta^B(R)$  и  $\theta^H(R)$  (индексы В и Н соответствуют высокому и низкому вакууму) совпадают, однако, при малых размерах частиц, значения краевых углов для высоковакуумных конденсатов несколько ниже, чем для низковокумных. Количественный анализ экспериментальных данных проводился с помощью выражения (2), которое с учетом неравенств  $R \gg \alpha, \beta$  можно представить в виде

$$\cos \theta = \cos \theta_{\infty} + \gamma/R, \quad (4)$$

где  $\gamma = 2[\rho G_{\text{ж}}/\sigma_{\text{ж}} + \alpha \cos \theta_{\infty}]$ . Получено, что  $\theta_{\infty}^B \approx \theta_{\infty}^H$  а  $\gamma^B \approx 1,14$  нм и  $\gamma^H \approx 0,88$  нм, то есть ухудшение вакуума при препарировании пленок Au незначительно сказывается на величинах поверхностных энергий, соответствующих массивному состоянию, но существенным образом влияет на размерную зависимость  $G(R)$ . Из зависимостей  $\theta^B(R)$  и  $\theta^H(R)$  определено изменение поверхностной энергии  $\Delta G = G_{\text{ж}}^B - G_{\text{ж}}^H$ , обусловленное растворенными газовыми примесями. С уменьшением размеров частиц величина  $\Delta G$  возрастает, а так как поверхностная энергии металлов понижается с увеличением концентрации растворенных газовых примесей, то полученный результат свидетельствует об увеличении растворимости газовых примесей в малых металлических частицах.

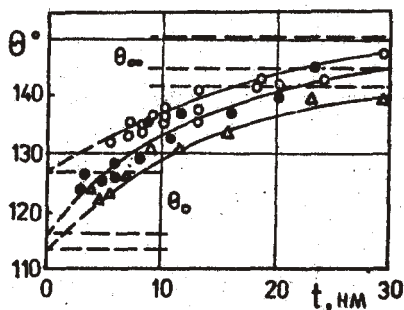


Рис.2. Зависимость угла смачивания от толщины свободных углеродных пленок для Zn (●), Sn (○) и Pb (Δ).

углеродных пленок различной толщины приведены на рис.2. При толщи-

В третьей главе приводятся экспериментальные данные по смачиванию микрокаплями олова, свинца и индия размером  $50 \times 300$  нм свободных аморфных углеродных пленок различной толщины. Образцы препарировались конденсацией металлов на свободные пленки в вакууме  $10^{-4}$  Па. Краевые углы смачивания и толщины пленок ( $t$ ) определялись электронномикроскопически по методу свертки.

Данные по зависимости смачивания островковыми конденсатами олова, свинца и индия свободных

нах пленок менее 30 нм для исследованных систем наблюдается уменьшение  $\theta$  с уменьшением толщины углеродных пленок. Величина  $\Delta\theta = \theta_\infty - \theta(t)$  составляет  $\approx 20^\circ$  при  $t = 5$  нм. Анализ микроснимков профилей частиц показал, что свободные пленки деформированы каплями и величина деформации возрастает с уменьшением их толщины  $t$ . Из условий минимума свободной энергии капли на деформированной пленке получены выражения, описывающие равновесие в системе

$$\begin{cases} \sigma_{ж} \sin \theta = (\sigma_t + \sigma_{тж}) \sin \varphi + \psi_1(\varphi, t) \\ \sigma_{ж} \cos \theta + (\sigma_t + \sigma_{тж}) \cos \varphi + \psi_2(\varphi, t) = 2\sigma_t, \end{cases} \quad (5)$$

где  $\varphi$  – угол прогиба пленки, а  $\psi_1$  и  $\psi_2$  – слагаемые, учитывающие энергию деформации. Конкретный вид функций  $\psi_1$  и  $\psi_2$  может быть найден в предположении упругой деформации пленки для предельных случаев, соответствующих изгибу или растяжению. Однако точное решение задачи о деформации тонкой пленки под жидкой каплей в общем случае затруднено, так как, согласно оценкам и экспериментальным данным, деформация пленок не является малой и, следовательно, нет оснований предполагать ее упругой. Кроме того, упругие постоянные пленок отличны от соответствующих характеристик массивных материалов, а зависимость деформации от напряжения в пленках, в соответствии с литературными данными, является нелинейной.

Количественный анализ результатов по смачиванию тонких пленок упрощается в предельном случае  $t \rightarrow 0$ . При этом энергия деформации становится малой по сравнению с поверхностными энергиями контактирующих фаз и решение системы уравнений (5) относительно  $\sigma_t$  имеет вид

$$\sigma_t = \frac{\sigma_{ж} \sin^2 \theta_\infty}{4(\cos \theta_0 - \cos \theta_\infty)}. \quad (6)$$

Величины  $\theta_0$  и  $\theta_\infty$  могут быть определены из экспериментальных данных и, таким образом, выражение (6) позволяет оценить величину  $\sigma_t$ . Из зависимостей  $\theta(t)$  в системах  $\text{In/C}$ ,  $\text{Sn/C}$  и  $\text{Pb/C}$ , с использованием литературных значений  $\sigma_{ж}$ , найдена поверхностная энергия свободных углеродных пленок  $\sigma_t \approx 120 \pm 30 \text{ мДж/м}^2$ .

Четвертая глава посвящена изучению смачивания в системах с рас-

творением и химическим взаимодействием компонентов: "жидкие частицы свинца - пленка никеля переменной толщины - твердая подложка ( $\text{NaCl}$  и  $\text{Si}$ )". Образцы для исследований получались конденсацией металлов в вакууме  $10^{-5}$  Па на монокристаллы  $\text{NaCl}$  (100) и  $\text{Si}$  (111) при температуре 650 К. Измерения углов смачивания проводились на закристаллизовавшихся каплях размером  $5 < R < 50$  мкм с помощью оптической микроскопии. Использовались известный ранее метод скола и разработанные новые методы зеркального отражения и наклонного наблюдения.

В методе скола измерение параметров профиля капель  $R$ ,  $r$  и  $H$  проводится для частиц, находящихся в плоскости скола подложки, а угол  $\theta$  определяется из соотношения (1).

В методе наклонного наблюдения подложка располагается под углом к оптической оси микроскопа. Это дает возможность использовать в качестве подложек любую гладкую поверхность, т.е. исчезает необходимость делать сколы, что позволяет значительно расширить диапазон используемых подложек и увеличить число частиц доступных измерениям. Метод применим как при  $\theta > 90^\circ$ , так и при  $\theta < 90^\circ$ .

В методе зеркального отражения (для систем с  $\theta < 90^\circ$ ) угол смачивания определяется через параметры  $R$  и  $r$ : радиус основания капли  $r$  измеряется непосредственно при наблюдении подложки с частицами в плане, а радиус кривизны  $R$  находится по данным измерений изображения удаленного предмета (например, апертурной диафрагмы осветительной системы металлографического микроскопа), создаваемого зеркальной сферической поверхностью капли.

Методы скола и наклонного наблюдения могут быть реализованы также с помощью растровой электронной микроскопии, что дает возможность снизить нижний предел размеров частиц до  $10^2$  нм.

Установлено, что смачивание в тройных системах зависит от толщины пленок никеля ( $t$ ), так что при  $t < 5$  нм угол  $\theta$  стремится к значениям, соответствующим смачиванию чистой подложки (то есть к  $\theta(\text{Pb}/\text{NaCl}) = 134^\circ$  и  $\theta(\text{Pb}/\text{Si}) = 130^\circ$ ), а при больших  $t$  ( $t > 40$  нм для  $\text{NaCl}$  и  $t > 100$  нм для  $\text{Si}$ ) краевой угол соответствует смачиванию свинцом компактного никеля ( $\theta(\text{Pb}/\text{Ni})_\infty = 40^\circ$ ) (рис.3).

Зависимости  $\theta(t)$  в изученных системах обусловлены различ-

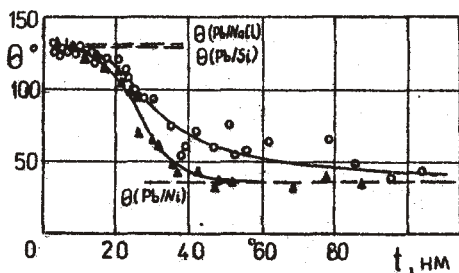


Рис. 3. Изменение краевого угла смачивания с толщиной пленки никеля в системах  $\text{Pb/Ni/Si}$  (  $\circ$  ) и  $\text{Pb/Ni/NaCl}$  (  $\Delta$  ).

гетерогенности подложки изменяется с толщиной пленки никеля, что и приводит к изменению  $\theta$ .

В системе  $\text{Pb/Ni/Si}$  кроме растворения проявляется также влияние факторов, связанных с химическим взаимодействием никеля с кремниевой подложкой. Для выяснения характера этого взаимодействия были проведены электронографические исследования фазового состава двухслойных пленок  $\text{Ni/Si}$ , конденсированных при различных температурах. Установлено, что химическое взаимодействие в системе начинается при температуре 430 К. Согласно электронографическим данным при температуре препарирования образцов системы

$\text{Pb/Ni/Si}$  (650 К) образуется соединение  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . Наличие промежуточных фаз  $\text{Ni}_3\text{Si}$  и  $\text{NiSi}$ , которые должны предшествовать фазе  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , не обнаруживается. Таким образом, зависимость  $\theta(t)$  при  $t < 50$  нм связана с образованием при конденсации дисилицида никеля, который лучше смачивается свинцом, чем чистый кремний. Согласно электронномикроскопическим исследованиям, пленки системы  $\text{Ni/Si}$ , конденсированные при 650 К, являются неоднородными, причем размер зерен  $\text{Ni}_2\text{Si}$  зависит от количества никеля. Это приводит к гетерогенности подложки, степень которой определяется толщиной пленки  $\text{Ni}$ , и, в конечном итоге, к изменению угла смачивания в пределах от  $\theta(\text{Pb/Si}) = 130^\circ$  до  $\theta(\text{Pb/NiSi}_2) \approx 70^\circ$ . При увеличении толщины пленки никеля  $t > 50$  нм на подложке остается слой непрореагировавшего металла и здесь определяющим

ными механизмами. В системе  $\text{Pb/Ni/NaCl}$  изменение  $\theta$  определяется растворением пленки никеля в жидком свинце, которое приводит к несплошности промежуточного слоя, т.е. при толщинах пленок  $t < 40$  нм смачиваемая поверхность становится гетерогенной. Так как растворимость в системе  $\text{Pb-Ni}$  ограничена ( $\approx 0,6$  ат. % при  $T = 650$  К), то степень

будет растворение никеля в жидком свинце.

В пятой главе приводятся результаты исследований смачивания островковыми пленками олова и индия аморфных углеродных подложек в интервале температур 350–800 К. Измерения смачивания в области переохлажденного состояния металлов 500+350 К выполнены впервые. Обнаружен размерный эффект смачивания для переохлажденных микрокапель олова на углеродной подложке. На рис. 4 приведена зависи-

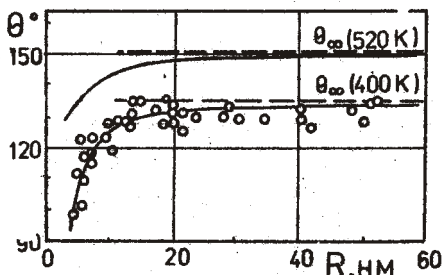


Рис. 4. Размерный эффект при смачивании для системы Sn/C при температурах  $T = 400$  К (данные настоящей работы) и  $T = 520$  К.

мость  $\Theta(R)$  для системы Sn/C при  $T = 400$  К, где также представлены литературные данные для этой системы при  $T = 520$  К. Сравнение этих результатов показывает, что и для переохлажденных островковых пленок наблюдается размерный эффект смачивания, обусловленный зависимостью от размера поверхностной энергии переохлажденной капли и межфазной энергии на границе с подложкой. Найдены параметры, характеризующие зависимость  $\Theta(R)$  в соответствии с выражением (2):  $\rho = 0,86$  нм,  $\Theta_{\infty} = 134^{\circ}$  и  $\sigma_{\text{тл}} = 500$  мДж/м<sup>2</sup>. Поскольку значения краевых углов смачивания для переохлажденных капель существенно отличаются от величин  $\Theta$ , полученных выше  $T_g$ , были проведены исследования смачивания при различных температурах в области переохлажденного состояния.

Для изучения температурной зависимости краевого угла образцы препарировались конденсацией в вакууме на подложку с градиентом температуры 200+900 К. Углы смачивания измерялись на закристаллизовавшихся частицах методом свертки. В предварительных экспериментах было установлено, что уменьшение температуры и скачок объема при затвердевании капель не приводит к заметным изменениям величины  $\Theta$  и поэтому значения углов смачивания, измеренные для закристаллизовавшихся капель, можно относить к температурам образования частиц в процессе их роста на подложке.

Зависимости  $\theta(T)$  для островковых пленок олова и индия, полученных конденсацией в вакууме  $10^{-4}$  Па на углеродные подложки, оказываются немонотонными и имеют максимум при температурах 550 К и 500 К, соответственно. Ниже температуры плавления металла ( $T_s$ ) угол смачивания уменьшается с понижением  $T$  и составляет  $125^\circ$  для олова и  $120^\circ$  для индия при переохлаждениях  $\Delta T_{sn} = 160$  К и  $\Delta T_{In} = 100$  К. Улучшение смачивания наблюдается также и выше  $T_s$  при возрастании температуры в интервале  $550 < T < 650$  К. Выше 700 К зависимость  $\theta(T)$  в системе Sn/C оказывается линейной с коэффициентом  $\frac{d\theta}{dT} \approx -0,01$  град/К.

Анализ результатов показывает, что зависимости  $\theta(T)$  не могут быть объяснены линейным изменением поверхностных энергий контактирующих фаз. Так как при  $T > T_s$  улучшение смачивания для исследованных систем происходит примерно в одном и том же температурном интервале, то наиболее вероятной причиной уменьшения  $\theta$  является изменение поверхностной энергии углеродной пленки вследствие десорбции газов с ее поверхности. Это подтверждается данными для системы Sn/C выше 700 К, когда зависимость  $\theta(T)$

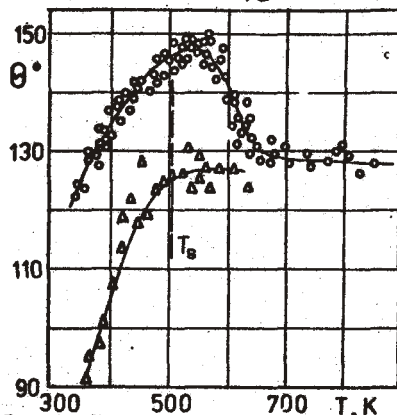


Рис.5. Температурные зависимости смачивания для островковых пленок олова, конденсированных на углеродные подложки в вакууме  $10^{-4}$  Па (o) и  $10^{-6}$  Па (Δ).

становится линейной с малым температурным коэффициентом, что характерно для температурных зависимостей смачивания в не взаимодействующих системах. Уменьшение давления остаточных газов в процессе конденсации до  $10^{-6}$  Па приводит к сглаживанию максимума на кривой  $\theta(T)$  и к смещению зависимости в область меньших значений углов на величину  $\Delta\theta \approx 25^\circ$  (рис.5). Это свидетельствует о том, что немонотонная зависимость смачивания с температурой определяется в основном влиянием остаточных газов.

Смещение зависимости  $\theta(T)$

при изменении давления от  $10^{-4}$  до  $10^{-6}$  Па, в соответствии с изложенными выше результатами по влиянию остаточных газов на размерный эффект при смачивании в системе  $\text{Au/C}$ , указывает, что, вероятно, основной причиной наблюдаемого экспериментально улучшения смачивания с увеличением переохлаждения является возрастающая с понижением температуры адсорбция примесей из остаточных газов, приводящая к уменьшению как поверхностной энергии жидких капель, так и межфазной энергии на границе с подложкой.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы работы.

На основании выполненных исследований смачивания в островковых вакуумных конденсатах на различных подложках при изменении размеров металлических частиц в интервале  $3 < R < 5 \cdot 10^4$  нм, толщин пленок -  $0 < t < 100$  нм, температуры подложек -  $300 < T < 900$  К и давления остаточных газов -  $10^{-1} < p < 10^{-7}$  Па показано, что смачивание в островковых пленках определяется размером островков, толщиной, материалом и температурой пленок-подложек, а также давлением остаточных газов в процессе препарирования образцов:

1. В островковых конденсатах свинца, висмута и золота на углеродных и кремниевых аморфных подложках обнаружено уменьшение краевого угла смачивания с уменьшением размеров частиц, обусловленное уменьшением их поверхностной энергии и межфазной энергии границы частица - подложка. На основании анализа результатов по размерному эффекту при смачивании оценена размерная зависимость поверхностной энергии для исследованных систем.

2. Впервые в островковых пленках олова на аморфных углеродных подложках исследован размерный эффект при смачивании переохлажденным металлом ( $\Delta T \approx 100$  К) поверхностей твердых тел.

3. В островковых пленках олова, индия и свинца на свободных тонких углеродных пленках обнаружено улучшение смачивания при уменьшении толщины пленок, связанное с деформацией пленки металлическими каплями. На основании анализа условий равновесия капли на свободной тонкой пленке с учетом ее деформации и экспериментальных данных по зависимости смачивания от толщины оценена поверхностная энергия углеродных пленок.

4. Установлено, что изменение угла смачивания свинцом пленок

никеля различной толщины на монокристаллах  $\text{NaCl}$  и  $\text{Si}$  определяется в основном растворением никеля в свинце и образованием силицидов никеля.

5. Обнаружена немонотонная зависимость краевого угла смачивания оловом и индием углеродных подложек от температуры в широком интервале, включающем область переохлажденного состояния, при этом увеличение переохлаждения приводит к улучшению смачивания.

6. Разработаны методы измерения краевых углов смачивания в высокодисперсных системах, основанные на применении оптической и растровой электронной микроскопии (метод зеркального отражения для частиц размером  $R \geq 5 \cdot 10^3$  нм и метод наклонного наблюдения  $R \geq 3 \cdot 10^2$  нм). Расширена область применимости электронномикроскопического метода фотометрирования на случай  $\theta < 90^\circ$ .

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Размерный эффект при смачивании островковыми пленками висмута и свинца углеродных подложек / С.П.Чижик, Н.Т.Гладких, Л.К.Григорьева, В.И.Ларин, С.В.Дукаров, И.В.Кудрик, В.Д.Фролов. - Изв. АН СССР. Металлы, 1981, № 4, с.73-79.

2. Дукаров С.В., Степанова С.В. Смачивание островковыми конденсатами тонких пленок. - Вестн.Харьк.ун-та, 1984, № 260, с.84-89.

3. Определение смачиваемости островковыми пленками различных подложек / Н.Т.Гладких, С.В.Дукаров, С.В.Степанова, Л.И.Мидьто. - Адгезия расплавов и пайка материалов, Киев: Наук.думка, 1985, № 15, с.32-36.

4. Смачивание свинцом пленок никеля различной толщины на кремниевой подложке/ С.П.Чижик, Н.Т.Гладких, Л.К.Григорьева, В.И.Ларин, С.В.Дукаров. - Адгезия расплавов и пайка материалов, Киев: Наук.думка, 1985, № 14, с.27-28.

5. Ларин В.И., Дукаров С.В., Сорокина И.В. Смачивание островковыми конденсатами олова свободных углеродных пленок. - Вестн. Харьк.ун-та, 1985, № 275, с.15-18.

6. Методы определения смачивания в высокодисперсных системах/ Н.Т.Гладких, С.П.Чижик, В.И.Ларин, Л.К.Григорьева, С.В.Дукаров. - Поверхность, 1985, № II, с.124-131.

7. Размерные эффекты при смачивании в ультрадисперсных системах/ С.П.Чижик, Н.Т.Гладких, В.И.Ларин, Л.К.Григорьева, С.В.Дука-

ров, С.В.Степанова. - Поверхность, 1985, № 12, с.111-121.

8. Дукаров С.В., Северченко И.В. Температурная зависимость смачивания в островковых пленках. - В кн.: Свойства малых частиц и островковых металлических пленок. Тез.докл. IV Всесоюзн.симпоз., Киев: Наук.думка, 1985, с.168-169.

*С.В.Дукаров*

Ответственный за выпуск канд. физ.-мат. наук Ларин В.И.  
БЦ № 08585. Подписано к печати 19.03.1986 г.  
Формат 60х84 1/16. Бумага тип. Печать офсетная.  
Объем 1,0 печ.л. Тираж 100 экз. Зак. № 1172.

---

Харьковский филиал Межвузовского полиграфического  
объединения  
310093, Харьков, ул.Свердлова, 115.