

Температурная зависимость поверхностной энергии твердых тел

Н.Т.Гладких, С.В.Дукаров*, В.И.Ларин

Харьковский государственный университет, 310077, г.Харьков, пл.Свободы, 4

* Научный физико-технологический центр, 310145, г.Харьков, ул.Новгородская, 1

Рукопись поступила в редакцию 16 июня 1994 г.

Определена поверхностная энергия металлов In, Sn, Bi, Pb и Au в твердой фазе в интервале температур $(0,6-1)T_s$ по данным зависимости температуры плавления малых частиц этих металлов от их размера. Установлено нелинейное уменьшение поверхностной энергии в области предплавления температур, которое объясняется увеличением концентрации вакансий. Проведено сравнение полученных результатов с имеющимися данными для массивных образцов.

Визначено поверхневу енергію металів In, Sn, Bi, Pb та Au в твердій фазі в інтервалі температур $(0,6-1)T_s$ за даними залежності температури плавлення малих частинок цих металів від їх розміру. Встановлено нелінійне зменшення поверхневої енергії в області передплавлення температур, яке пояснюється збільшенням концентрації вакансій. Проведено порівняння одержаних результатів з наявними даними для масивних зразків.

Величина поверхностной энергии определяет характер и направленность капиллярных процессов в многофазных системах. Особенно знание ее необходимо для прогнозирования поведения высокодисперсных систем (порошки, малые частицы, тонкие пленки), для которых вклад поверхностного слагаемого в общую энергию является существенным. В настоящее время для жидких металлов разработан ряд методов, позволяющих получать достоверную информацию об их поверхностной энергии (σ_s) и ее температурной зависимости [1]. Совершенно иная ситуация имеет место при определении поверхностной энергии твердой фазы (σ_s). Известные методы нахождения σ_s (например, нулевой ползучести, многофазных равновесий, ионного проектора, измерения теплоты растворения и т.д.) дают большую погрешность (до 10 %) и не позволяют измерять σ_s в широком интервале температур. В частности, наиболее развитый метод нулевой ползучести ограничен интервалом температур вблизи температуры плавления металла. На величине σ_s сказывается также адсорбция газов в условиях эксперимента, которую сложно исключить или однозначно учесть. Поэтому имеющиеся в литературе данные о величинах σ_s для металлов весьма ограничены и недостаточно достоверны. Информация о температурной зависимости поверхностной энергии металлов в твердом со-

стоянии в основном носит оценочный характер и также противоречива [2], поскольку точность существующих методов определения σ_s не позволяет достаточно надежно проследить за ее изменением с температурой.

В то же время эти данные необходимы при решении целого ряда научных и практических задач. Достаточно указать на проблему стабильности многослойных систем, для которых определяющей является поверхностная и межфазная энергия. Также смачиваемость твердых тел жидкостями, представляющая проблему огромной практической важности, непосредственно связана с поверхностной энергией твердых тел и ее температурной зависимостью.

В работе [3] было показано, что величина σ_s и ее температурная зависимость в широком интервале может быть определена из данных по измерению температуры плавления малых частиц следующим образом. В модели тройной точки зависимость температуры плавления свободных частиц от их размера описывается выражением

$$T_r = T_s (1 - 3\Delta\Omega / \lambda \rho_s r) \quad (1)$$

где T_s и T_r - температуры плавления массивного образца и частицы радиуса r соответственно, λ - теплота плавления, $\Delta\Omega$ - изменение поверхностной энергии при плавлении частицы, определяемое как $\Delta\Omega = \sigma_s - \sigma_l$ (ρ_l/ρ_s)¹.

(здесь ρ_s и ρ_l - плотности твердой и жидкой фаз, соответственно). Из (1) следует, что по экспериментальной зависимости $T_f(r)$ можно определить значения $\Delta\Omega$ при различных температурах и, если известен температурный ход поверхностной энергии жидкой фазы $\sigma_l(T)$ ниже T_s , найти σ_s . По этой методике в работе [3] была вычислена поверхностная энергия σ_s для олова в интервале температур 400-500 К на основании экспериментальных исследований понижения температуры плавления островковых пленок.

Однако при использовании предложенного в [3] метода определения $\sigma_s(T)$ необходимо учесть следующее. Экспериментально температура плавления измеряется для островков металлов на различных подложках (углерод, SiO, MoS₂ и др.) и поэтому такие малые частицы, строго говоря, нельзя считать свободными. Температура плавления малых частиц заметно отличается от значения в массиве при размерах последних $r \leq 10$ нм, т.е. когда уже сама поверхностная энергия и, соответственно, величина $\Delta\Omega$ начинают зависеть от размера, что также не учитывается в (1). Поскольку поверхностная энергия жидкой фазы известна при $T > T_s$, а для определения $\sigma_s(T)$ необходимо знание величины σ_l значительно ниже T_s , вплоть до температур $(0,6-0,7)T_s$, то возникают сомнения относительно правомерности линейной экстраполяции для нахождения σ_l .

Так, легко показать, что для частицы в форме шарового сегмента радиуса r , образующего с подложкой краевой угол θ , в предположении неизменности угла θ при плавлении, температура плавления также определяется выражением (1). Однако при этом объем плавящейся частицы в $\Phi(\theta)$ раз меньше объема свободной частицы того же радиуса ($\Phi(\theta) = (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)/3$ - геометрический фактор). При $\theta \rightarrow 180^\circ$ объем плавящихся на подложке частиц близок к объему свободных частиц, а при $\theta \rightarrow 0^\circ$ для одного и того же радиуса кривизны их объем стремится к нулю. Обычно для островковых металлических пленок на аморфных нейтральных подложках $\theta = (120-140)^\circ$ [4]. В этом случае влияние подложки несущественно и поэтому при анализе экспериментальных данных по плавлению малых частиц в островковых пленках на несмачиваемых подложках можно пользоваться выражением (1), поскольку определяемый по электронно-микроскопическим снимкам радиус частиц соответствует их радиусу кривизны.

Ошибку в определении поверхностной энергии твердой фазы из данных по плавлению малых частиц, связанную с отличием их по-

верхностной энергии от значения для массивных образцов (σ_∞), можно определить как

$$\frac{\Delta\sigma_s}{\sigma_{s,\infty}} = \frac{\Delta\Omega_\infty}{\sigma_{l,\infty}} \frac{1 - \Delta\Omega_\infty/\Delta\Omega_\infty}{1 + \Delta\Omega_\infty/\sigma_{l,\infty}}$$

Если принять $\Delta\Omega_\infty/\sigma_{l,\infty} \approx 0,15$ [6] и учесть, что для малых металлических частиц, например, Pb, Ag, Au, размером 3-5 нм поверхностная энергия составляет $\sim 0,9\sigma_\infty$ [5], то $\Delta\sigma_s/\sigma_{s,\infty} \leq 1,5\%$. Это находится в пределах погрешности существующих методов определения σ_s для массивных образцов.

Измерения поверхностной энергии жидких Bi, In, Sn, Pb и Ga в широком интервале температур, включающем область переохлажденного состояния ($\Delta T = T_s - T \leq 50$ К), указывают, что линейная зависимость $\sigma_l(T)$ сохраняется и при $T < T_s$ [7].

Правомерность линейной экстраполяции $\sigma_l(T)$ в область переохлаждений до $\Delta T \approx (0,3-0,4)T_s$ подтверждается следующим. В рамках локально-конфигурационной модели, учитывающей вклад только поверхностного слоя, поверхностная энергия определяется через теплоту испарения λ_f в виде [8,9]

$$\sigma = \alpha\lambda_f = \alpha\left(\lambda_f^k + \int_T^{T_k} C_p dT\right) \quad (2)$$

λ_f^k - теплота испарения при температуре кипения T_k , α - структурный коэффициент, зависящий от объемного и поверхностного координационных чисел и плотности атомов в объеме и на поверхности, C_p - теплоемкость при постоянном давлении. Согласно [10], для жидкой фазы коэффициент α весьма слабо зависит от температуры и поэтому из (2) следует, что

$$\partial\sigma_l/\partial T = -\alpha_l C_p^l \quad (3)$$

т.е. температурный коэффициент поверхностной энергии жидкой фазы пропорционален ее теплоемкости. В работе [11] выполнены измерения теплоемкости переохлажденных капель Hg, In, Sn и Bi, согласно которым наблюдается незначительное (3-5 %) возрастание C_p^l при переохлаждениях $\Delta T \approx (0,3-0,4)T_s$. Следовательно, для нахождения σ_l и при $T \approx (0,6-0,7)T_s$ правомерно использовать линейную экстраполяцию.

С учетом изложенных соображений в настоящей работе определена поверхностная энергия в твердой фазе для In, Sn, Bi, Pb и Au в широком интервале температур (рис.1-2). При этом использованы результаты работ по плавлению твердых частиц указанных металлов [12-19], в которых достаточно надежно, наряду с температурой плавления, измерялся

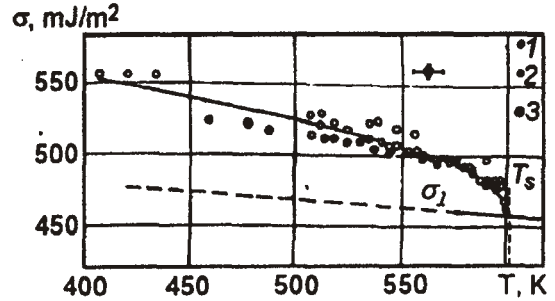
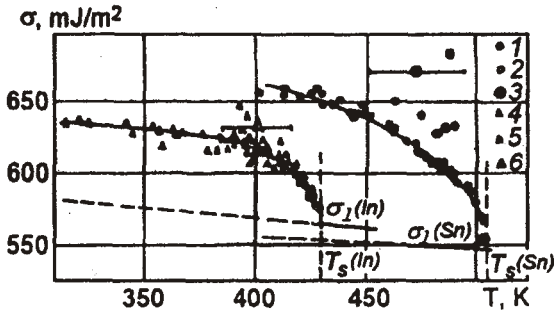


Рис.1. Температурная зависимость поверхностной энергии для In, Sn (а) (по данным $T_r(r)$ 1 - [19], 2 - [12], 4 - [13], 5 - [14], 3, 6 - σ_s по крипу [20]) и Pb (б) (по данным $T_r(r)$ 1 - [14], 2 - [19], 3 - σ_s по крипу [20]). Пунктир - экстраполяция значений $\sigma_l(T)$.

и соответствующий размер частиц (методы электронографии и просвечивающей электронной микроскопии, темнопольной микроскопии, *in situ* измерения скорости испарения частиц). Значения поверхностной энергии металлов в жидкой фазе взяты из [1].

При определении поверхностной энергии в твердой фазе по понижению температуры плавления малых частиц необходимо иметь в виду следующее. Обычно малые частицы в островковых пленках при предплавильных температурах являются однокристалльными и имеют равновесную форму в соответствии с условием Вульфа

$$\left(\sum_i \sigma_i / h_i \right)_v = \min,$$

где σ_i - поверхностная энергия i -й грани, а h_i - расстояние по перпендикуляру от нее до центра масс. Поэтому входящее в выражение (1) значение σ_s представляет собой поверхностную энергию, усредненную по всем граням. Только в случае ГЦК кристаллов габитус может составлять одна грань (111), обладающая минимальной поверхностной энергией. И такие однокри-

сталльные малые частицы в соответствии с электронно-микроскопическими данными имеют округлую форму, близкую к сферической. В случае же кристаллов других систем замкнутую форму не могут составлять лишь наиболее плотноупакованные грани.

Следует заметить, что для всех металлов, кроме Вi, результаты расчетов σ_s по данным измерений $T_r(r)$ различных авторов согласуются между собой в пределах погрешности, определяемой точностью измерения температуры плавления частиц и их размера и составляющей не более 3 %. Для Вi наблюдается расхождение в значениях σ_s по данным $T_r(r)$ работ [17] и [18,19], которое составляет 10 % во всем температурном интервале (рис.2,а). Отдать предпочтение одному из результатов не представляется возможным, поскольку авторы [17,19] не приводят сведений об исходном состоянии микрокристаллитов висмута. В то же время известно, что форма кристаллитов может оказывать значительное влияние на их температуру плавления. Так, согласно [18], переход от близкой к сферичной к пластинча-

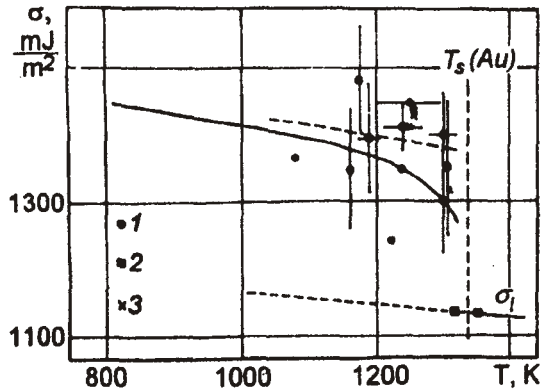
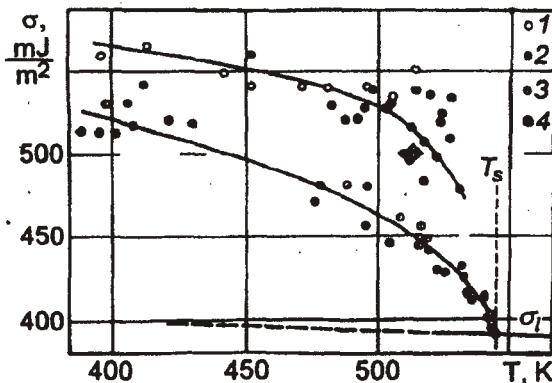


Рис.2. Температурная зависимость поверхностной энергии для Вi (а) (по данным $T_r(r)$ 1 - [19], 2 - [18], 3 - [17], 4 - σ_s по крипу [20]) и Au (б) (сплошная линия - σ_s по данным $T_r(r)$ [15,16] 1 - σ_s по крипу [20], 2,3 - данные по испарению малых частиц [15] и [23] соответственно). Пунктир - экстраполяция значений $\sigma_l(T)$.

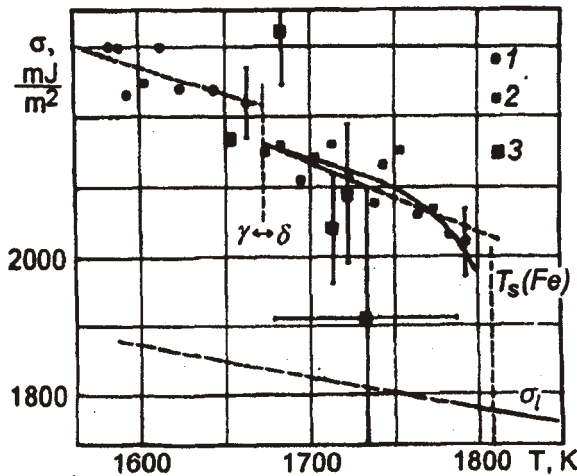


Рис.3. Температурная зависимость поверхностной энергии для Fe (1,2 - по гистерезису смачивания [6], 3 - значения σ_s по крипу [20]).

той форме частиц при равном отношении площади к объему сопровождается изменением температуры плавления. Среди исследованных металлов висмут наиболее склонен к пластичному росту конденсатов, что, вероятно, и является причиной различия данных $T_p(r)$ работ [17,19] и, следовательно, вычисленных величин σ_s .

На рис.1-2 представлены также величины σ_s для соответствующих металлов, полученные различными методами на массивных образцах [20]. Значения поверхностной энергии для массивных образцов согласуются с данными настоящей работы при соответствующих тем-

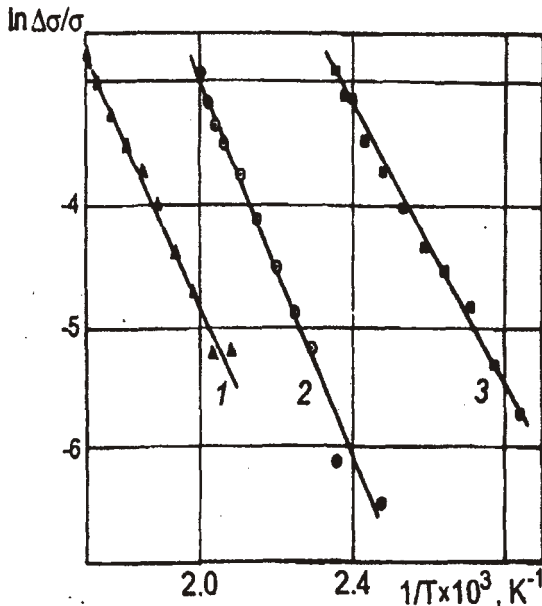


Рис.5. Зависимость логарифма изменения поверхностной энергии, обусловленного возрастанием концентрации вакансий от обратной температуры (1 - Pb, 2 - Sn, 3 - Bi).

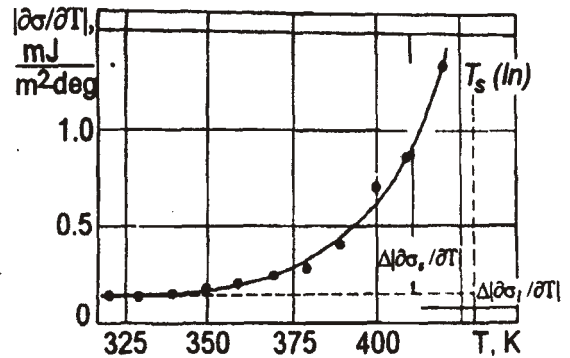


Рис.4. Зависимость $|d\sigma/dT|$ от температуры для индия

пературах. Это наглядно прослеживается в случае золота (рис.2,б), для которого в литературе имеется наибольшее количество данных.

Нелинейное уменьшение σ_s при приближении к температуре T_s , полученное для In, Sn, Bi, Pb и Au, вероятно имеет общий характер. В пользу этого свидетельствуют результаты работы [6], в которой методом деформации твердой поверхности при смачивании, фиксируемой путем измерения гистерезиса смачивания и металлографически, в широком интервале температур ((1583-1793 K) определена поверхностная энергия железа (карбонильное железо марки В-3, очищенное зонной плавкой). Авторы [6] аппроксимировали полученные данные линейной функцией во всем интервале температур (пунктир на рис.3). Однако, учитывая результаты настоящей работы, зависимость $\sigma_s(T)$ для Fe при $T_0 T_s$ в пределах погрешности измерений можно представить нелинейной функцией (сплошная линия на рис.3).

Температурную зависимость поверхностной энергии твердой фазы в предплавильной области можно объяснить с учетом связи коэффициента $d\sigma_s/dT$ и теплоемкости C_p . Согласно полученным данным температурный коэффициент $d\sigma_s/dT$ возрастает по модулю при $T \rightarrow T_s$ (рис.4). С другой стороны, известно [21], что теплоемкость металлов C_p^s примерно в том же температурном интервале испытывает нелинейный прирост, обусловленный увеличением концентрации вакансий, так что $\Delta C_p = c_f \epsilon_f^2 / kT^2$ (здесь ϵ_f - энергия образования вакансий и $c_f = A \exp(-\epsilon_f/kT)$ - их концентрация). Поэтому прирост температурного коэффициента $\Delta |d\sigma_s/dT|$, а значит и нелиней-

ность $\sigma_s(T)$ в предплавленной области, вероятно, является следствием возрастания концентрации вакансий. Исходя из этого можно определить энергию образования вакансий ϵ_f , представив полученные данные в координатах « $\ln T^2 \Delta | \partial \sigma_s / \partial T | - 1/T$ ». Полученные таким образом значения ϵ_f составляют 0,65, 0,55 и 0,45 эВ для In, Sn и Pb, соответственно, и согласуются со значениями ϵ_f по другим измерениям (например, для Pb $\epsilon_f \approx 0,48$ эВ по измерению C_p^s при предплавленных температурах и 0,46 эВ по dilatометрии [21]). К таким же результатам можно прийти, если использовать данные работы [22], в которой в рамках электронной теории поверхностной энергии металлов показано, что уменьшение σ_s , обусловленное наличием вакансий, пропорционально их концентрации

$$\Delta \sigma_s / \sigma_s = - (1 + \gamma - g\beta) c_f \quad (4)$$

(γ , g и β - коэффициенты, зависящие от типа металла). Предполагая, что зависимость

$\sigma_s(T)$ в предплавленной области обусловлена возрастанием концентрации вакансий и представив результаты в координатах « $\ln(\Delta \sigma_s / \sigma_s - 1/T)$ » можно определить значения ϵ_f . На рис.5 приведены указанные зависимости для In, Sn и Pb, которые дают величины ϵ_f , равные 0,5, 0,62 и 0,6 эВ соответственно.

Таким образом, использование данных по размерной зависимости температуры плавления малых частиц позволяет проследить температурную зависимость поверхностной энергии твердой фазы в широком температурном интервале. Обнаруженное при этом нелинейное уменьшение $\sigma_s(T)$ в предплавленной области связывается с соответствующим увеличением концентрации вакансий. Эти данные в рамках модели локально-конфигурационного приближения позволили оценить величины энергии образования вакансий, которые согласуются с имеющимися значениями ϵ_f , полученными независимыми экспериментальными методами.

Литература

1. В.И.Нижненко, Л.И.Флока, Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов, Металлургия, Москва (1981).
2. Х.Б.Хоконов, Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах, Штиинца, Кишинев (1974), с.190.
3. Н.Т.Гладких, В.И.Хоткевич, УФЖ, 40, 1429 (1971).
4. Н.Т.Гладких, С.П.Чирик, В.И.Ларин и др., *Изв.АН СССР. Металлы*, № 6, 196 (1982).
5. И.Д.Морохов, С.П.Чирик, Н.Т.Гладких и др., *Изв.АН СССР. Металлы*, № 6, 159 (1979).
6. В.А.Морохин, Б.А.Пастухов, В.В.Хлынов, Е.Л.Фурман, *Поверхность*, № 9, 121 (1987).
7. С.Н.Задумкин, Х.И.Ибрагимов, Д.Т.Озние, *Изв.вузов. Цв.мет.*, № 1, 82 (1979).
8. Я.И.Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Наука, Ленинград (1975).
9. Б.Я.Пинес, Очерки по металлофизике, Изд.ХГУ, Харьков, (1961).
10. Н.Т.Гладких, В.И.Ларин, В.И.Хоткевич, *ФММ*, 31, 786 (1974).
11. J.H.Perepezko, J.S.Paik, *J.Non-Cryst.Solids*, 61-62, 113 (1984).
12. J.R.Wronsky, *Br.J.Appl.Phys.*, 18, 1731 (1967).
13. R.P.Berman, *Canad.J.Phys.*, 52, 923 (1974).
14. C.J.Coombes, *J.Phys.F: Metal Phys.*, 2, 441 (1972).
15. J.R.Sambles, *Proc.Roy.Soc.London*, A324, 339 (1971).
16. P.A.Buffat, *Thin Solid Films*, 32, 283 (1976).
17. C.J.Peppiat, *Proc.Roy.Soc.*, A354, 401 (1975).
18. G.L.Allen, R.A.Bailes, W.W.Gile, W.A.Jesser, *Thin Solid Films*, 144, 297 (1986).
19. V.P.Skripov, *Phys.Stat.Sol.(a)*, 66, 109 (1981).
20. V.K.Kumikov, Kh.B.Khokonov, *J.Appl.Phys.*, 54, 1346 (1983).
21. Я.А.Крафтмахер, Работы по физике т.т.тела, Наука, Новосибирск (1967), № 1, с.37.
22. С.Н.Задумкин, *ФММ*, 26, 1122 (1968).
23. Н.Т.Гладких, В.И.Ларин, С.В.Степанова, С.В.Чмель, Адгезия сплавов и пайка материалов, № 13, 37 (1984).

Temperature dependence of surface energy of solids

N.T.Gladkikh, S.V.Dukarov, V.I.Larin

The surface energy of a number of solid metals (In, Sn, Bi, Pb and Au) is determined in temperature range (0,6-1)T_s using data of melting temperature size dependence of small particles of these metals. A nonlinear decreasing of surface energy is established in the region of premelting temperatures that is attributed to the increase of the vacancy concentration. The obtained data are compared with available ones for massive samples.