

03;05.3

Влияние фазового перехода монокристалла кварца на краевой угол смачивания свинцом

© А.Х. Дышекова, А.М. Кармоков

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
E-mail: aminatdh@mail.ru

Поступило в Редакцию 29 марта 2011 г.

Исследована зависимость краевого угла смачивания монокристалла кварца расплавом свинца в интервале 350–700°С. Установлено скачкообразное изменение краевого угла смачивания свинцом подложки кварца в точке фазового перехода.

Межмолекулярное взаимодействие на границе раздела двух конденсированных фаз определяется свойствами поверхности контактируемых сред. Поэтому структурные и фазовые превращения на поверхности или в объеме, хотя бы одной из контактируемых фаз, должны изменить физико-химические параметры межфазной границы [1,2]. Однако экспериментальное исследование процессов, происходящих на внутренних межфазных границах, таких как контакт двух конденсированных фаз (например, твердая — жидкая), является трудной задачей из-за отсутствия прямых методов анализа. Одним из классических методов исследования межмолекулярного взаимодействия твердой подложки с жидким веществом является метод лежащей капли [3]. Этот метод используется для изучения смачивания и растекания жидкой фазы по поверхности твердой подложки [4,5]. В случае, когда значения межфазного натяжения близки по величине значениям поверхност-

ного натяжения контактируемых фаз, этот метод может позволить оценить с большей достоверностью влияние структурных изменений поверхности на физико-химические параметры межфазной границы конденсированных фаз.

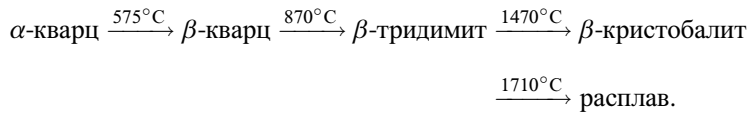
В данной работе методом лежащей капли исследовано влияние реконструкции поверхности монокристаллического кварца в результате объемного фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ на краевой угол смачивания расплавом свинца, измерена температурная зависимость краевого угла смачивания, рассчитаны межфазное натяжение и работа адгезии в исследованной системе.

Установка для измерения краевого угла смачивания по методу большой капли состоит из следующих элементов: вакуумного поста с рабочей камерой; высокотемпературной измерительной ячейки с радиационным нагревателем; фотографической системы; блока питания и регулятора температуры. Температура изотермической выдержки контролируется с точностью $\sim 1^\circ\text{C}$ от комнатной температуры до 700°C . Защищенная алундовой трубкой хромель-алюмелевая термопара имеет тепловой контакт с исследуемой подложкой. В камере предусмотрена система для контролируемого напуска газа. По диаметру цилиндрической вакуумной камеры горизонтально вварены два фланца для окон, через которые производится освещение и фотографирование образца. Окна выполнены из плоского оптического кварца. Вакуумная камера оснащена водяной охлаждающей рубашкой. Конструкция ячейки позволяет производить юстировку подложки. Профиль капли фотографируется цифровой фотокамерой через специальную оптическую трубу. Полученные изображения профилей капель обрабатываются программой Corel Draw на персональном компьютере.

После откачки вакуумной камеры до давления $1.3 \cdot 10^{-2}$ Pa в камере напускается аргон марки ХЧ. В процесс исследования подложка нагревается до температуры плавления свинца (327°C), после чего вся система выдерживается до термодинамического равновесия при данной температуре (~ 20 min). Профиль капли на подложке фотографируется по мере ступенчатого повышения температуры с предварительной выдержкой на каждой температурной полке. Результаты измерения обрабатываются методом наименьших квадратов, и ошибка измерения составляет не более 2%.

Для исследования межфазных характеристик в качестве подложек использовались образцы монокристаллического кварца АТ среза [6],

который имеет несколько модификаций в твердом состоянии:



Однако в изучаемом температурном интервале наибольшее значение изменения энтальпии ($\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} = 630 \text{ J/mol}$) имеет фазовый переход при температуре 573°C [7]. Поэтому для исследования влияния фазового перехода положили на краевой угол смачивания выбран этот переход. В обеих модификациях координационный многогранник — тетраэдр, в углах которого находятся атомы кислорода, а в центре — атом кремния. Соседние тетраэдры связаны между собой вершинами. При этой температуре в результате внутренней структурной перестройки атомы Si занимают новые положения и α -фаза, относящаяся к тригональной кристаллической системе с симметрией D_3 и параметрами решетки $a = 0.495 \text{ nm}$, $b = 0.495 \text{ nm}$, $c = 0.543 \text{ nm}$ переходит в гексагональную кристаллическую структуру $\beta\text{-SiO}_2$ с более высокой симметрией D_6 с параметрами $a = 0.4999 \text{ nm}$, $b = 0.4999 \text{ nm}$, $c = 0.5457 \text{ nm}$. При переходе от α - к β -кварцу атомы кремния сохраняют свои положения в слоях по оси Z , а по направлению осей X и Y смещаются к центрам элементарных трансляций на небольшие величины. В процессе этого полиморфного превращения происходит только снятие искажений и поворот тетраэдров, а связи Si—O не разрушаются [8]. Используемые в экспериментах кварцевые подложки используются в качестве высокочастотных резонаторов в радиотехнике.

Монокристалл кварца круглой формы диаметром 14 mm и толщиной 0.3 mm перед экспериментом подвергался травлению в смеси азотной и соляной кислот в соотношении 1:3 в течение $\sim 2 \text{ min}$, после чего промывался в деионизованной воде и высушивался. Свинец, используемый для эксперимента, относился к классу чистых материалов N4 (99.99%).

Изменения краевого угла смачивания подложки монокристалла кварца расплавом свинца проводили при температурах от 340 до 700°C в среде аргона при давлении $\sim 1 \text{ kPa}$. Измерения краевого угла проводились через каждые $5\text{--}10^{\circ}$. Результаты измерений представлены на рис. 1.

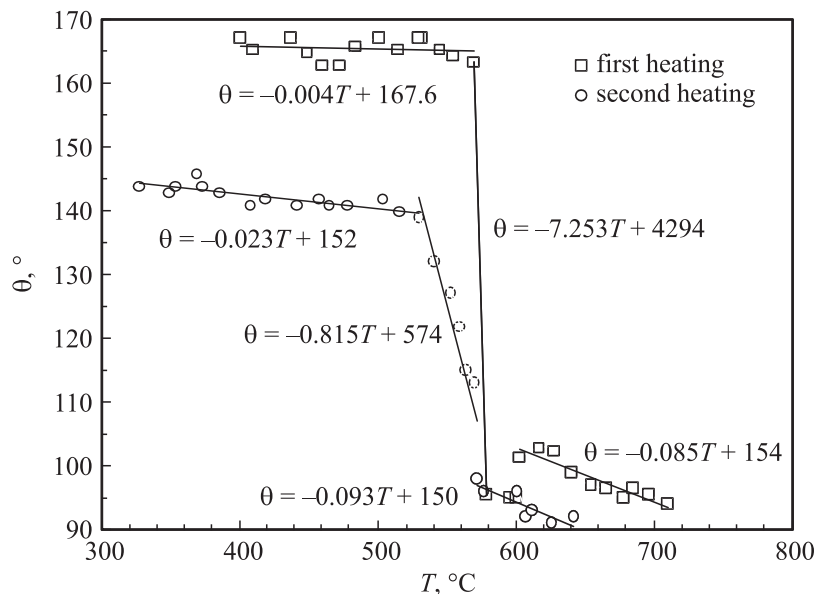


Рис. 1. Температурная зависимость краевого угла смачивания свинцом монокристалла кварца.

Для выявления особенностей влияния фазового перехода на краевой угол смачивания измерения проводили при двух последовательных нагревах одного и того же образца подложки кварца. Из рисунка видно, что значения краевого угла смачивания, полученные при первом нагреве, испытывают скачкообразное снижение при температуре 570–580°C, что совпадает с температурой фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ кварца (рис. 1). Полученную зависимость можно разделить на три области. Первая — от температуры плавления свинца до скачка θ , аппроксимируется линейной зависимостью. Аналогично изменяется краевой угол смачивания и в третьей области, т.е. выше температуры фазового перехода. Во второй области θ также меняется линейно. Но в этой области температурный коэффициент краевого угла смачивания превосходит более чем на два порядка величины другие области. Абсолютное значение краевого угла смачивания свинца при фазовом переходе

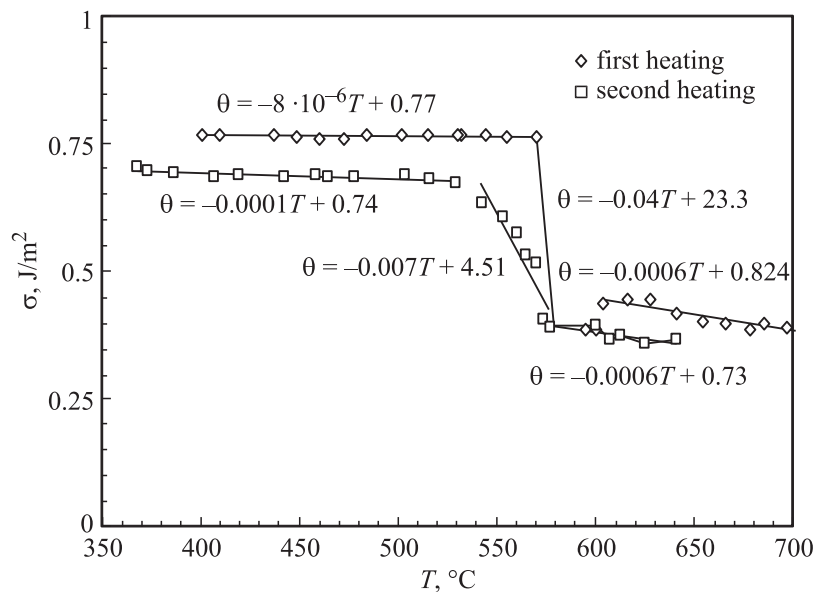


Рис. 2. Температурная зависимость межфазного поверхностного натяжения системы $\text{SiO}_2\text{-Pb}$.

подложки составляет 70° . Повторное измерение краевого угла смачивания на той же подложке (рис. 1, повторный нагрев) показывает снижение первоначального значения краевого угла смачивания на $\sim 20\text{--}25^\circ$. Во всем интервале температур исследования поверхностное натяжение свинца изменяется линейно. Поэтому можно предположить, что резкое изменение межфазного натяжения происходит из-за скачка значения поверхностного натяжения кварца при фазовом переходе подложки. При повторном нагреве скачок оказывается размытым и происходит в области $530\text{--}575^\circ\text{C}$. Очевидно, это связано с частичным замораживанием высокотемпературной β -фазы при охлаждении после первого нагрева, что приводит к двухфазному состоянию: β -фаза в α -матрице. Последнее обстоятельство должно приводить к снижению поверхностного натяжения кварца, что и проявляется при повторном нагреве подложки.

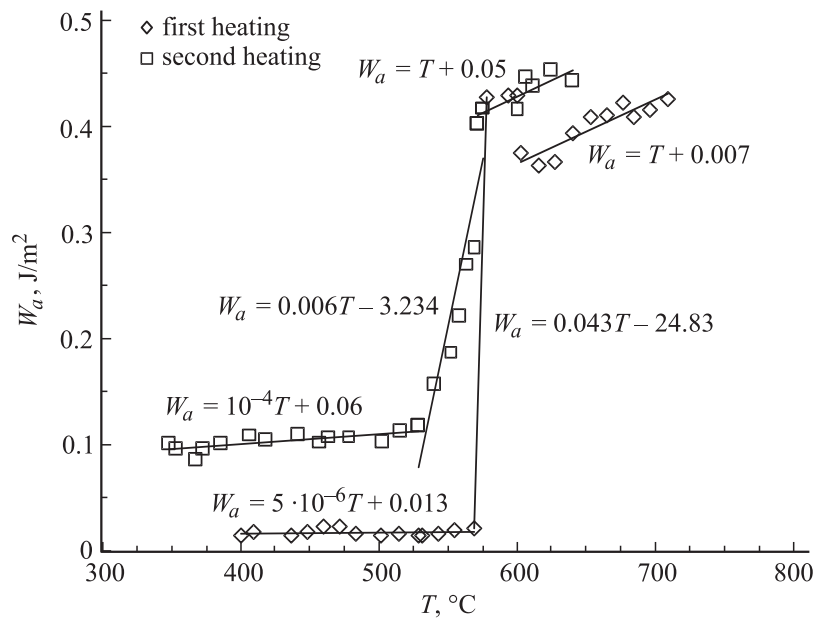


Рис. 3. Температурная зависимость работы адгезии свинца к монокристаллу кварца.

С использованием этих экспериментальных результатов рассчитаны межфазное натяжение и работа адгезии в исследованной системе. При этом учитывалась температурная зависимость поверхностного натяжения свинца. Значения поверхностного натяжения свинца описаны разными авторами по-разному. В наших расчетах использовались результаты [9], полученные методом лежащей капли в интервале температур 600–1373 К в среде сверхчистого аргона и водорода. В этой работе полученная политерма поверхностного натяжения свинца аппроксимируется в виде $\sigma = 500 - 0.128 (T - T_{melt})$.

Ввиду отсутствия достоверных литературных данных по температурной зависимости поверхностного натяжения монокристаллического кварца в расчетах использовалось значение $\sigma = 350 \text{ mJ/m}^2$ [10] при комнатной температуре, а при температуре 1200°C $\sigma = 68 \text{ mJ/m}^2$ [11]. К сожалению, отсутствуют литературные данные по поверхностному

натяжению β -фазы кварца, поэтому в расчетах использованы значения поверхностного натяжения α -фазы в исследованном интервале температур. Используя данные поверхностного натяжения свинца и кварца, с помощью уравнения Юнга рассчитано межфазное поверхностное натяжение исследованной системы. Температурная зависимость межфазного поверхностного натяжения системы кварц–свинец представлена на рис. 2.

Как видно из рисунка, межфазное натяжение также меняется скачком при температуре фазового перехода. Этот скачок составляет 330 mJ/m^2 , т.е. при фазовом переходе межфазное натяжение уменьшается на 42%.

Изменения параметров элементарных ячеек α - и β -фаз кварца указывают на изменение плотности поверхности указанных кристаллографических фаз, что может привести к снижению поверхностного натяжения β -фазы кварца и уменьшению межфазного натяжения.

С использованием полученных данных краевого угла смачивания и поверхностного натяжения свинца σ_l произведена оценка работы адгезии W_a свинца к поверхности кварца по выражению

$$W_a = \sigma_l(1 + \cos \theta).$$

Полученная температурная зависимость работы адгезии свинца к монокристаллической кварцевой подложке представлена на рис. 3.

Как видно из рисунка, работа адгезии свинца к кварцу при фазовом переходе возрастает приблизительно в 20 раз, а при повторном нагреве — в 3–4 раза.

Таким образом, полученные результаты показывают, что фазовый переход в монокристалле кварца существенно влияет на краевой угол смачивания свинца, межфазное натяжение и работу адгезии.

Список литературы

- [1] Де Жен П.Ж. // УФН. 1987. Т. 151. В. 4. С. 619–681.
- [2] Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Ч. 1. М.: Мир, 1978. С. 728–751.
- [3] Русанов А.И., Прохоров В.А. Межфазная тензометрия. СПб.: Химия, 1904. С. 400.
- [4] Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976.

- [5] *Быховский А.И.* Растекание. Киев: Наук. думка, 1983.
- [6] *Глюкман Л.И.* Пьезоэлектрические кварцевые резонаторы. М.: Радио и связь, 1981. С. 232.
- [7] *Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф.* Термодинамические свойства веществ: Справочник. Л.: Химия, 1977. С. 392.
- [8] *Гуртов В.А., Осауленко Р.Н.* Физика твердого тела для инженеров: Учеб. пособие. М.: Техносфера, 2007. С. 520.
- [9] *Kasata A., Jida J., Morita Z.* // J. Inst. Metal. 1976. V. 40. N 10. P. 1030–1038.
- [10] *Stumm W.* Chemistry of the Solid-Water Interface. N.Y.: John Wiley & Sons, Inc., 1992.
- [11] *Канунникова О.М.* // Электронный журнал „Исследовано в России“. 2006. № 225. С. 2156–2165.