

УДК 669.76+669.4

РАЗМЕРНАЯ И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

*Н. Т. Гладких, Л. К. Григорьева, С. В. Дукаров,
В. Е. Зильберварг, В. И. Ларин, Э. Л. Нагаев, С. П. Чижиж*

Теоретически и экспериментально исследована поверхностная энергия σ ультрадисперсных металлических частиц. Учтен вклад в σ следующих факторов: обрыв связей на поверхности, влияние границы на энергетический спектр электронов и свободную энергию фононов (последней определяется температурная зависимость σ). С изменением характерного размера R σ может как возрастать, так и уменьшаться, причем электронная часть σ убывает с уменьшением R . По кинетике испарения определена $\sigma(R)$ ряда металлических частиц, а по результатам измерений краевого угла смачивания найдено размерно-зависящее поверхностное натяжение на границе твердое тело—жидкость. Описана новая экспериментальная методика, позволяющая по понижению температуры плавления с R определить поверхностную энергию кристаллической частицы σ_s в относительно широком температурном интервале, и приведены соответствующие данные по $\sigma_s(T)$ для золота.

Проблема поверхностного натяжения, чрезвычайно важная для различных технических приложений, привлекает к себе внимание физиков уже в течение долгого времени. Однако, несмотря на достигнутые успехи [1], считать ее решенной никак нельзя. Особенно это относится к поверхностному натяжению ультрадисперсных металлических частиц. Здесь вступают в игру новые факторы, в частности размерная зависимость коэффициента поверхностного натяжения. Наличие такой зависимости ведет к важным физическим и техническим следствиям. Например, открывается возможность сделать расплав металла смачивающим поверхность, переведя его в ультрадисперсное состояние.

На то, что такая зависимость должна существовать, было указано еще в [2] исходя из термодинамических соображений. Однако для его оценки необходима микроскопическая теория, которая до настоящего времени отсутствовала. Что же касается эксперимента, то хотя в [3, 4] были проведены первые исследования в этом направлении, их результаты скорее следует рассматривать как предварительные ввиду неадекватности теории, использованной при обработке экспериментальных результатов.

В настоящей работе приведены результаты экспериментальных исследований зависимости удельной поверхностной энергии σ ультрадисперсных частиц и их угла смачивания θ от размеров этих частиц. Проведены также теоретические исследования, необходимые для обработки и интерпретации этих экспериментальных данных. В частности, они позволяют объяснить, на первый взгляд, парадоксальные результаты эксперимента, согласно которым σ на границе ряда металлов с вакуумом убывает с уменьшением размера частиц. Получено выражение для угла смачивания жидкой микрочастицей твердой подложки в условиях, когда поверхностная энергия жидкой капли $\sigma_{ж}$ и межфазная энергия $\sigma_{ж-т}$ границы жидкость—твердое тело зависят от размеров частиц. По экспериментальным данным найдена размерная зависимость $\sigma_{ж-т}$ для ряда систем. В работе впервые удалось провести исследование температурной зависимости поверхностной энер-

гии твердых частиц в широком интервале температур. Эта проблема несравненно сложнее, чем определение температурной зависимости поверхностного натяжения жидких частиц, — для них подобные измерения являются стандартными.

1. Размерная и температурная зависимости поверхностного натяжения (теория)

Будем исходить из того, что поверхностная энергия определяется тремя факторами: обрывом связи поверхностных атомов с соседями по другую сторону поверхности, влиянием граничных условий на поверхности на энергетический спектр электронов проводимости, влиянием граничных условий на свободную энергию фононов. Вклад первого из них оценивается элементарно в рамках простейшей модели кристалла. Если элементарная ячейка простая кубическая и кристалл имеет форму кубика с ребром L , ограниченного плоскостями (100), то с учетом взаимодействия между первыми по дальности соседями для энергии кристалла получается

$$E = -E_1 N + \frac{E_1}{6} N_s + \frac{E_1}{6} N_r + \dots \quad (1)$$

где E_1 — энергия взаимодействия в расчете на атом; N , N_s , N_r — числа атомов во всем кристалле, на его поверхности и на его ребрах. Размерная зависимость поверхностной энергии в данном случае вызвана тем, что атомы на ребрах связаны с меньшим числом ближайших соседей, чем остальные атомы поверхности. В рассматриваемой модели для поверхностного натяжения σ_b , обусловленного обрывом связей атомов с соседями, можно написать

$$\sigma_b(L) = \sigma_b(\infty) \left(1 + \frac{2a}{L}\right), \quad \sigma_b(\infty) = \frac{E_1}{6a^2}. \quad (2)$$

Если аппроксимировать форму кристалла сферой, то величина L пропорциональна ее радиусу. В принятой модели $\sigma_b(L)$ растет с уменьшением L , но этот результат есть следствие приближения ближайших соседей. Если выйти за его пределы, он заведомо останется в силе, если энергии взаимодействия атома с разными по дальности соседями одного знака.

Гораздо сложнее вопрос о вкладе электронов проводимости в поверхностную энергию. Из-за конечности объема частицы происходит квантование электронных уровней. Разделение энергии на объемную и поверхностную части возможно, лишь когда можно ввести сглаженную плотность электронных уровней $g(E)$, непрерывно зависящую от их энергии E [5-7]. В квазиклассическом пределе $k_F R \gg 1$, где k_F — импульс Ферми, R — характерный размер системы, $g(E)$ строится в виде разложения по $(k_F R)^{-1}$ [7, 8]

$$g = g_0 + g_1 + g_2 + O((1/k_F R)^3). \quad (3)$$

Член g_0 дает объемную энергию, g_1 — поверхностную, а g_2 — размерные поправки к ней. Воспользуемся выражением для сглаженной плотности уровней, выведенной в [8] в предположении простого квадратичного закона дисперсии у электронов (без учета спина)

$$g(E) = \frac{m}{2\pi^2} \left[V k + \left(\frac{\pi}{4} - a\right) S + \frac{1}{kR} \left(\frac{1}{3} + \cos^2 a - a \operatorname{ctg} a\right) S \right] \equiv g_0 + g_1 + g_2. \quad (4)$$

$k = \sqrt{2mE}$ — импульс электрона; m — его эффективная масса; энергия E считается положительной; параметр a определяется соотношением $a = \arctg x/k$, где x — величина, фигурирующая в граничных условиях на электронную волновую функцию $\partial\psi/\partial n = x\psi$ ($\partial\psi/\partial n$ — производная ψ по нормали к поверхности); V , S — объем и площадь рассматриваемой сферической частицы. Пользуясь (4) и условием на полное число N электронов в кристалле

$$N = 2 \int_0^{\mu} g(E) dE, \quad (5)$$

получаем разложение фермиевской энергии электронов μ по малому параметру

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_0 + \mu_1 + \mu_2, \\ \mu_0 &= k_F^2/2m = (3\pi^2 n)^{2/3}/2m, \quad n = N/V \quad (h=1), \\ \mu_1 &= -\frac{1}{g_0(\mu_0)} \int_0^{\mu_0} g_1(E) dE = -\frac{S}{2mk_F V} \left[(k_F^2 + z^2) \operatorname{arctg} \frac{k_F}{z} - k_F z - \frac{\pi}{4} k_F^2 \right], \\ \mu_2 &= \frac{1}{2} \mu_1^2 \frac{g'_0(\mu_0)}{g_0(\mu_0)} - \frac{1}{g_0(\mu_0)} \int_0^{\mu_0} g_2(E) dE. \end{aligned} \quad (6)$$

Наконец, интегрированием (6) по числу частиц N получаем выражение $E = E_0 + E_1 + E_2$ для полной энергии системы электронов. Член E_0 , пропорциональный объему кристалла, дается стандартным выражением $\sim n^{4/3} V$, а член E_1 , пропорциональный площади его поверхности, имеет вид

$$E_1 = \sigma_e S, \quad \sigma_e = -\frac{3n}{2mk_F} \left\{ \left(\frac{k_F^2}{4} + \frac{z^2}{2} + \frac{1}{4} \frac{z^4}{k_F^2} \right) \operatorname{arctg} \frac{k_F}{z} - \frac{5}{12} z k_F - \frac{z^3}{4k_F} - \frac{\pi}{16} k_F^2 \right\}. \quad (7)$$

Выражение (7) обобщает результаты [6] на случай произвольных x . В согласии с [6] из (7) следует, что электронное поверхностное натяжение σ_e положительно при $x \rightarrow \infty$, но отрицательно при $x \rightarrow 0$ (последнее еще не означает отрицательности полного σ , в которое дают вклад еще обрыв связей атомов на поверхности и колебания атомов).

Совершенно иначе ведет член $E_2 \sim (k_F R)^{-2}$, которым определяется размерная зависимость электронной поверхностной энергии. Численный анализ величины g_2 в (4) показывает, что она положительна почти при всех значениях параметра α , за исключением узкой окрестности точки $\alpha=1$, где g_2 принимает небольшие по модулю отрицательные значения. По этой причине μ_2 , и E_2 при всех x оказываются отрицательными. Но величиной E_2 определяется размерная зависимость σ_e . Следовательно, с уменьшением размеров σ_e должна понижаться. Наиболее велико это уменьшение при $x=0$ и $x=\infty$. С учетом (4), (6) для него получается

$$\delta\sigma_e = -\left(\frac{9\pi^2}{64} + 1 \right) \frac{n}{6mR}. \quad (8)$$

Относительный порядок поправки $\delta\sigma_e$ имеет порядок $1/(k_F R)$, т. е. при $k_F \sim a^{-1}$ и $R \sim 10a$ (a — постоянная решетки) может достигать 10 %.

Температурно-зависящую часть поверхностного натяжения найдем из вклада в свободную энергию нормальных колебаний. Рассматривается изотропная сферическая частица радиуса R . Расчет проводится в квази-дебаевском приближении: предполагается, что частота ω связана с волновым вектором k обычным соотношением $\omega = uk$ (u — скорость звука), собственные значения k определяются из решения волнового уравнения $(\Delta + k^2)u = 0$ с граничным условием на поверхности $\partial U/\partial n = 0$ (свободная поверхность). Как следует из результатов, приведенных, например, в [8], число мод $\bar{N}(k)$ с волновыми векторами, не превышающими k , асимптотически равно

$$\bar{N}(k) = \frac{2}{3\pi} R^3 k^3 + \frac{3}{4} R^2 k^2 + \frac{2}{\pi} R k + O(1). \quad (9)$$

Дебаевский волновой вектор k_D , обрезаящий спектр, ищется из равенства полного числа колебаний правильному значению $4\pi R^3 \nu/v_0$ (ν — число атомов в элементарной ячейке, $v_0 \sim a^3$ — объем элементарной

лчейки) и, согласно (9), с точностью до членов $\sim (a/R)^2$ включительно дается выражением

$$k_D = k_0 - \frac{3\pi}{8R} + \frac{3}{k_0 R^2} \left(\frac{\pi^2}{8} - 1 \right), \quad k_0 = \left(\frac{6\pi^2 \nu}{v_a} \right)^{1/3}, \quad (10)$$

где k_0 — объемное значение дебаевского волнового вектора.

Свободная энергия F , связанная с нормальными колебаниями, для случая температур, превышающих дебаевскую, легко находится с использованием (9), (10) непосредственным интегрированием

$$F = T \int_0^{k_D} \frac{d\bar{N}(k)}{dk} \ln \left(\frac{uk}{T} \right) dk = F_v + F_s + F_R,$$

$$F_v = \frac{4}{3} \frac{\pi R^3}{v_a} \nu T \left[3 \ln \frac{uk_0}{T} - 1 \right],$$

$$F_s = -4\pi R^2 T \frac{3k_0^2}{32\pi}, \quad F_R = -\frac{2T}{3\pi} Rk_0 \left(3 - \frac{27\pi^2}{128} \right), \quad (11)$$

где F_v , F_s , F_R — члены, пропорциональные объему, поверхности и радиусу частицы.

Для вклада фононов в поверхностное натяжение из (11) получаем

$$\sigma_p = \sigma_{p0} - 0.12T \left(\frac{\nu}{v_a} \right)^{2/3} - 0.06 \frac{T}{R} \left(\frac{\nu}{v_a} \right)^{1/3}. \quad (12)$$

Из (12) следует, что полное поверхностное натяжение $\sigma = \sigma_b + \sigma_s + \sigma_p$ с ростом температуры убывает, причем это убывание тем более сильное, чем меньше радиус частицы.

2. Угол смачивания с учетом размерной зависимости поверхностной энергии

Этот раздел посвящен расчету угла смачивания жидкой микрочастицей твердой подложки с учетом размерной зависимости удельных поверхностных энергий $\sigma_{ж}$ и $\sigma_{тж}$ на границах жидкости с вакуумом и твердым телом. Расчет проведен при предположениях: $\sigma_{ж}$ зависит от средней кривизны H поверхности в данной точке, а величина $\sigma_{тж}$ считается зависящей от радиуса ρ площади контакта между каплей и плоской подложкой, т. е.

$$\sigma_{ж} = \sigma_{ж}^{\infty} (1 + \alpha H), \quad \sigma_{тж} = \sigma_{тж}^{\infty} (1 + \beta/\rho), \quad (13)$$

где α , β — параметры, определяющие размерную зависимость соответствующих поверхностных энергий. Следует заметить, что в настоящем рассмотрении не делается никаких допущений о знаке и величине этих параметров. Считаются выполненными неравенства $k_f R$, $k_f \rho \gg 1$.

Ранее такая задача рассматривалась в [9, 3], однако, как показал анализ результатов этих работ, полученное в [9] выражение для размерной зависимости угла смачивания является неточным ввиду того, что авторы использовали при расчете некорректные соотношения вида $S \delta R = -R \delta S$ (δR , δS — вариации радиуса и площади поверхности капли).

Как и в [9, 10], равновесная конфигурация капли отыскивается из условия минимума поверхностной части F свободной энергии системы при дополнительном условии постоянства объема капли. Представляется достаточно очевидным, что капля имеет форму шарового сегмента (впрочем, это утверждение можно строго доказать стандартными методами вариационного исчисления с использованием (13) и с учетом осевой симметрии капли). Тогда функционал для свободной энергии можно представить как функцию двух параметров: радиуса капли R и краевого угла θ (здесь $H = 1/R$)

$$F = 2\pi R^2 \sigma_{\text{ж}}^{\infty} (1 + a/R) (1 - \cos \theta) + \pi R^2 (\sigma_{\text{тж}}^{\infty} - \sigma_{\text{т}}) \sin^2 \theta + \pi R^2 \sigma_{\text{тж}}^{\infty} \sin \theta + \frac{\lambda}{3} \pi R^3 [2(1 - \cos \theta) - \sin^2 \theta \cos \theta], \quad (14)$$

где $\sigma_{\text{т}}$ — поверхностная энергия подложки, λ — неопределенный множитель Лагранжа.

Минимизируя (14) по R и θ и исключая из полученных уравнений λ , находим для краевого угла соотношение

$$\begin{aligned} \cos \theta &= \cos \theta_{\infty} + \frac{a}{R} - \frac{3}{2R} \frac{\sigma_{\text{тж}}^{\infty}}{\sigma_{\text{ж}}^{\infty}} \frac{1}{\sin \theta}, \\ \cos \theta_{\infty} &= (\sigma_{\text{т}} - \sigma_{\text{тж}}^{\infty}) / \sigma_{\text{ж}}^{\infty}. \end{aligned} \quad (15)$$

Из (15) можно определить $\sigma_{\text{тж}}(\rho)$, если известны размерные зависимости $\sigma_{\text{ж}}(R)$ и $\theta(R)$, которые находятся в независимых экспериментах.

3. Определение поверхностной энергии малых частиц по кинетике их испарения

Поверхностная энергия малых частиц может быть определена по изменению скорости их испарения в вакууме при постоянной температуре. Согласно молекулярно-кинетической теории, число молекул, испаряющихся в единицу времени с поверхности площадью S при температуре T , равно [10]

$$\frac{1}{S} \frac{dN}{dt} = - \frac{P}{\sqrt{2\pi m k T}} (1 - \lambda), \quad (16)$$

где P — давление насыщенного пара, m — масса атома, λ — коэффициент отражения атомов от поверхности частицы. Давление P находится из равенства химических потенциалов атомов в частице и паре μ_l и μ_g . При этом следует иметь в виду, что учет поверхностной энергии σS в термодинамическом потенциале сферической частицы с радиусом R приводит к повышению μ_l на величину $2\nu_{\sigma} \sigma / R$. Так как μ_g линейен по $T \ln P$, давление насыщенного пара $P(R)$ выражается через давление над плоской поверхностью P_0 следующим образом (с учетом размерной зависимости $\sigma(R)$ (13)):

$$P = P_0 \exp \left\{ \frac{2\nu_{\sigma}}{TR} \sigma^{\infty} \left(1 + \frac{\alpha}{2R} \right) \right\}. \quad (17)$$

Из (16), (17) следует, что скорость испарения свободной сферической частицы радиуса R в вакууме определяется выражением

$$\frac{dR}{dt} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{1/2} P_0(T) \exp \left\{ \frac{2\nu_{\sigma}}{\rho TR} \sigma^{\infty} \left(1 + \frac{\alpha}{2R} \right) \right\}. \quad (18)$$

Поэтому, зная температуру и скорость испарения частицы при известных P_0 и λ , можно определить величины σ^{∞} и α .

Для экспериментов использовались островковые пленки Pb и Au, конденсированные в вакууме 10^{-5} Па соответственно на аморфный кремний и углерод. Краевые углы смачивания для микрокапель размером $10-10^2$ нм в системах Pb/Si_{ам} и Au/C_{ам} составляют 140° , и поэтому частицы в островковой пленке в первом приближении можно считать свободными. Испарение островковых пленок проводилось непосредственно в электронном микроскопе ЭМ-20 при ускоряющем напряжении 150 кВ. Нагрев пленок до температур испарения осуществлялся электронным пучком, а температура и скорость испарения регулировались изменением его интенсивности.

На рис. 1 представлена серия последовательных микроснимков островковых пленок Pb и Au, полученных в процессе их испарения. Размер микрокапель определяли фотометрическим методом [4] с помощью микро-

фотометра ИФО-451. По этим данным находились значения $\Delta R/\Delta t$ для частиц различного размера. Полученные зависимости для ансамбля частиц Au в интервале размеров 10—50 нм представлены на рис. 2 в координатах $\ln |\Delta R/\Delta t| - 1/R$, из которых в соответствии с (18) по наклону прямой находится σ/T , а ее пересечение с осью ординат дает значение

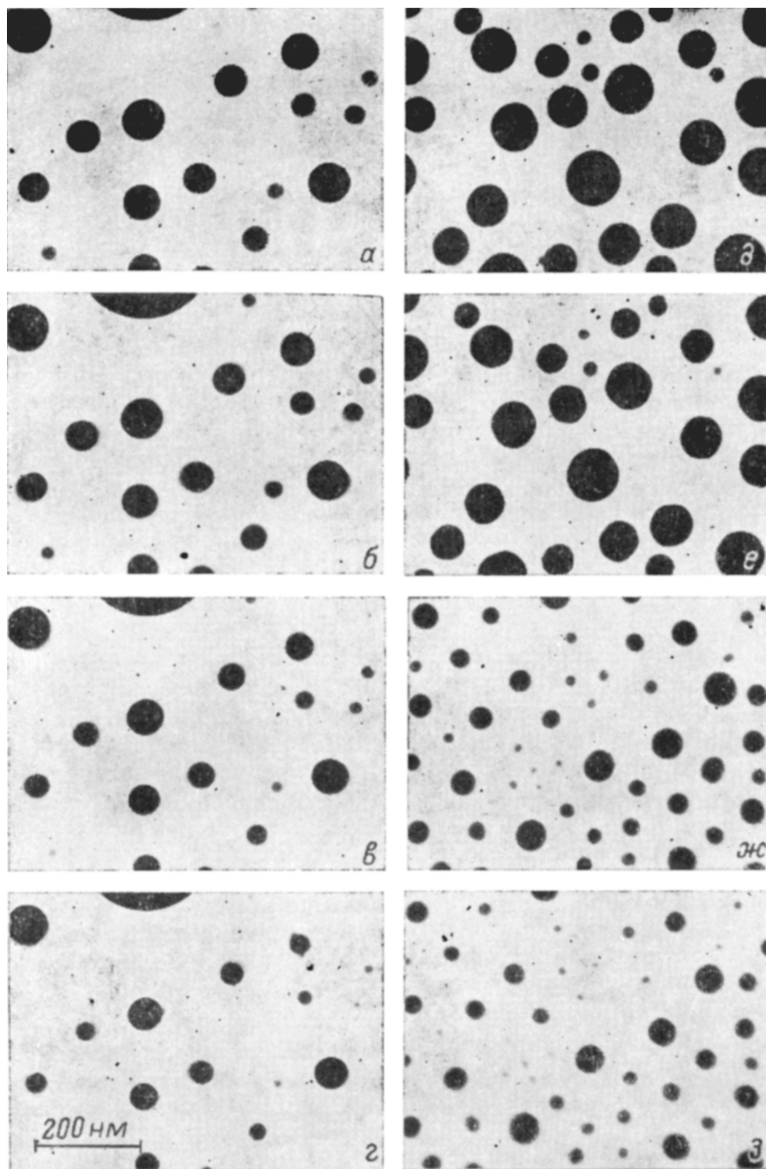


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки ансамбля частиц свинца на аморфной пленке кремния (а—г) и золота на аморфной пленке углерода (а—г) в процессе испарения. $\Delta t=30$ с.

$P_0(T) \cdot T^{-1/2} (1-\lambda)$. Воспользовавшись табличными данными для $P_0(T)$ и считая λ малым, можно определить температуру частиц и величину σ . Для микрокапель свинца размером 15—150 нм (рис. 1) $\sigma=450 \pm 50$ (а, б) и 510 ± 50 мДж/м² (в, г) при $T=750$ К. Для островковых пленок золота (размер частиц 10—50 нм) $\sigma=1410 \pm 10$ (1245 \pm 15 К) и 1300 ± 100 мДж/м² (1310 \pm 15 К). Эти величины в пределах экспериментальных погрешностей согласуются с известными данными для массивных металлов при соот-

ветствующих температурах, что свидетельствует в пользу правильности предположения о малости коэффициента λ .

Полученные в работе результаты по испарению частиц ограничены размерами $R > 10$ нм, когда отличие σ от массивных образцов не обнаруживается (например, согласно оценкам σ , по измерениям параметра решетки малых частиц [11-13]). Об этом свидетельствует также линейность зависимостей $\ln |\Delta R/\Delta t| - 1/R$ (рис. 2). Для нахождения размерной зависимости поверхностной энергии можно воспользоваться экспериментальными результатами работ [14, 15], авторам которых с помощью электронной микроскопии высокого разрешения удалось наблюдать кинетику

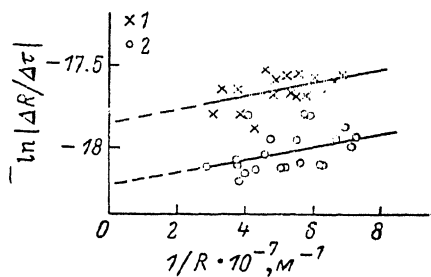


Рис. 2. Зависимость $\ln (\Delta R/\Delta t)$ от обратного размера частиц золота. $T=1310$ (1) и 1245 К (2).

испарения частиц Au и Pb размером существенно меньше 10 нм. На рис. 3, а (вставка) представлены данные по испарению частиц Pb в координатах $R-t$ и найденные по ним значения $\Delta R/\Delta t$ в координатах $\ln |\Delta R/\Delta t| - 1/R$, из которых с использованием соотношения (18) получена зависимость $\sigma(R)$ (рис. 3, б). Эта зависимость аппроксимируется соотношением вида (13) при значениях параметров $\sigma^\infty = 510$ мДж/м² и $\alpha = -0.64$ нм

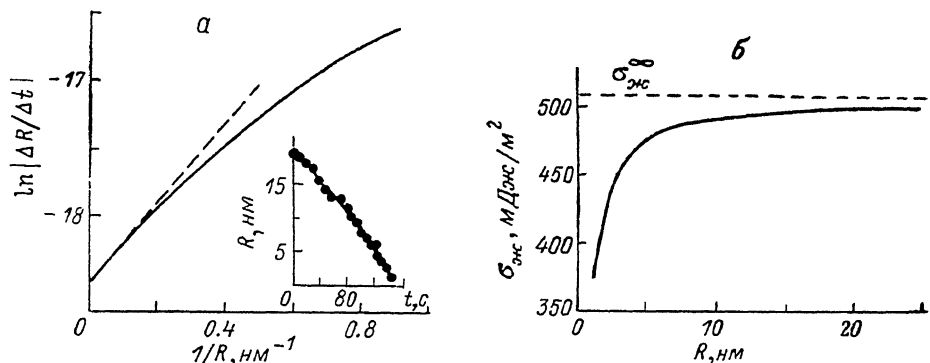


Рис. 3. Зависимость скорости испарения (а) и поверхностной энергии (б) от размера частиц свинца.

Расчет — по данным $R(t)$ работы [14].

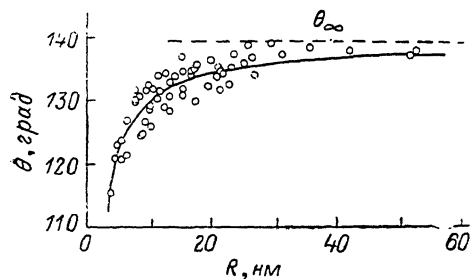
при $T=730$ К. Аналогичные расчеты для частиц Au, по данным [15], дают $\alpha = -0.55$ нм.

Таким образом, исследование кинетики испарения малых частиц в вакууме дает возможность определять величину поверхностной энергии микрочастиц и установить без дополнительных предположений ее зависимость от размера, что, вообще говоря, нельзя сделать другими известными методами. Уменьшение поверхностной энергии микрокапель при уменьшении их размера в соответствии с результатами раздела 1 связано с доминирующей ролью электронов проводимости.

4. Размерные зависимости угла смачивания и энергии поверхности раздела твердое тело—жидкость

Авторами настоящей работы было впервые проведено систематическое экспериментальное исследование смачивания микрочастицами ряда металлов инертных углеродных подложек и установлена зависимость крае-

вого угла от размеров частиц. Результаты этих исследований представляют самостоятельный интерес, в частности, для ряда практических приложений, но наряду с этим дают возможность получить новую физическую информацию о свойствах микрочастиц. В соответствии с результатами разделов 2, 3 по экспериментальным зависимостям $\theta(R)$ и $\sigma_{\text{ж}}(R)$ можно определить размерную зависимость межфазной энергии границы микрочастица—подложка $\sigma_{\text{тж}}$. Для исследований использовались островковые пленки Sn, Bi, Pb, Au, конденсированные в вакууме 10^{-5} Па по механизму пар—жидкость на аморфных пленках углерода. Температура подложек при конденсации пленок была несколько выше температуры плавления



исследуемого металла. Методики получения образцов и измерения краевых углов смачивания подробно описаны ранее в работах [4, 16].

Для исследованных систем получено, что при размерах частиц $R >$

Рис. 4. Зависимость краевого угла смачивания от размера частиц для системы Au/C.

$> 10^2$ нм и толщинах пленок углерода $t > 20$ нм краевые углы смачивания жидких капель в островковых пленках хорошо согласуются с данными систем металл—углерод в массивном состоянии [17]. При размерах частиц $R < 30$ нм величина θ уменьшается, так что $\Delta\theta = \theta_{\infty} - \theta \approx 20 \div 25^\circ$ при $R \approx 4 \div 5$ нм. Зависимость $\theta(R)$ для системы Au/C приведена на рис. 4. Для анализа результатов по размерному эффекту смачивания в островковых пленках воспользуемся выражением (15), из которого по зависимости $\theta(R)$ при известных значениях параметра α и величине поверхностной энергии $\sigma_{\text{т}}$ можно определить величину межфазной энергии границы жидкая микрочастица—подложка $\sigma_{\text{тж}}^{\infty}$ и ее размерную зависимость

Результаты по размерному эффекту смачивания в системах металл—углерод

| Металл | $\sigma_{\text{ж}}^{\infty}$, мДж/м ² | — α , нм | | $\sigma_{\text{тж}}^{\infty}$, мДж/м ² | — β , нм | θ_{∞} , град |
|--------|---|-----------------|---------|--|----------------|--------------------------|
| | | расчет | экспер. | | | |
| Au | 1130 | 0.48 | 0.55 | 970 | 2.2 | 138.8 |
| Sn | 531 | 0.52 | — | 582 | 1.0 | 152.7 |
| Pb | 450 | 0.58 | 0.64 | 474 | 2.1 | 141.8 |
| Bi | 376 | 0.6 | — | 415 | 1.3 | 141.4 |

в соответствии с (13), т. е. параметр β . Выше показано, что параметр α определяется из данных по кинетике испарения малых частиц. Его можно оценить также, воспользовавшись соотношением $\alpha \approx 0.91 (v_s/N_a)^{1/3}$ (v_s — атомный объем, N_a — число Авогадро) [18]. Расчет α по этому соотношению дает значения $\alpha(\text{Pb}) \approx -0.58$ и $\alpha(\text{Au}) \approx -0.48$ нм, т. е. величины, близкие к экспериментальным. Это позволяет в первом приближении использовать указанное соотношение для оценок параметра α металлов, для которых нет экспериментальных данных по зависимости $\sigma(R)$. Величина поверхностной энергии углеродной пленки определена ранее в работе [19] по данным смачивания микрокаплями In, Sn и Pb свободных пленок различной толщины и составляет $\sigma_{\text{т}} = 120 \pm 30$ мДж/м².

Используя эти данные, были определены величины $\sigma_{\text{тж}}$ и параметры β (см. таблицу).

5. Определение поверхностной энергии малых кристаллических частиц по размерной зависимости температуры плавления

В этом разделе изложена методика, позволяющая определить температурную зависимость поверхностной энергии малых частиц в кристаллическом состоянии по температуре их плавления как функции размера.

Переход от массивных объектов к образцам малых размеров сопровождается увеличением вклада поверхностного слагаемого в свободную энергию системы, и это обстоятельство, в частности, приводит к понижению температуры плавления малых частиц. Элементарные термодинамические соображения приводят к известному соотношению

$$T_R = T_\infty (1 - 3\Delta\Omega/\lambda\rho R), \quad (19)$$

где T_∞ , T_R — температуры плавления массивного образца и частицы радиуса R ; λ — теплота плавления; ρ — плотность; $\Delta\Omega$ — изменение удель-

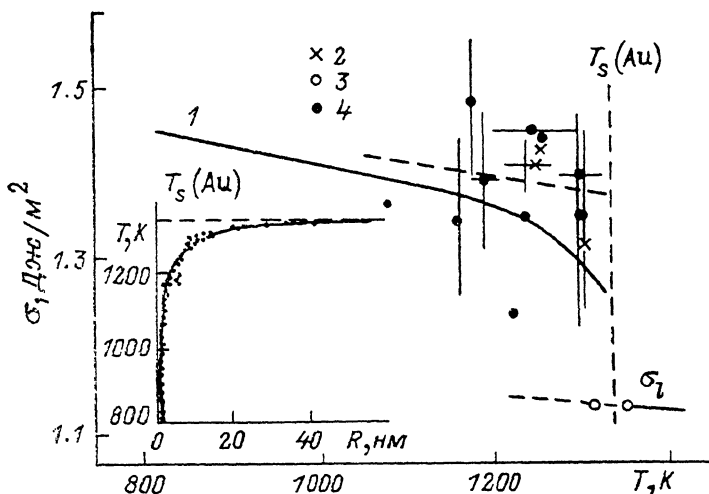


Рис. 5. Зависимость поверхностной энергии золота от температуры.

1 — расчет по (19) по данным $T_R(R)$ [19, 20]; 2, 3 — данные по испарению частицы наст. раб. и [15] соответственно; 4 — σ_s [22].

ной поверхностной энергии при плавлении, определяемое как $\Delta\Omega = \sigma_s - \sigma_l (1 + 2\delta/3)$ (σ_s , σ_l — удельные энергии в твердом и жидком состояниях при T_R ; δ — относительное изменение объема при плавлении). Таким образом, если известны T_R и σ_l , то из (19) находится σ_s при температуре T_R . Данные по ансамблю частиц с разными R , а значит, и разными T_R позволяют определить $\sigma_s(T)$.

К настоящему времени размерная зависимость температуры плавления малых частиц изучена для ряда металлов (In, Sn, Bi, Pb, Ag, Cu) с использованием различных методов регистрации фазового перехода: электронография [20], темнопольная микроскопия [21], измерение скорости испарения частиц при постоянной температуре [14]. Далее в литературе имеются экспериментальные данные по σ_l и ее температурной зависимости, которая для металлов оказывается линейной. Для ряда металлов, в частности Ga, Bi, Sn, Pb, были выполнены измерения величин σ_l в переохлажденном состоянии и показано, что при $T < T_\infty$ σ_l также линейно зависит от температуры [22]. На основании этого для нахождения значений σ_l ниже T_∞ можно воспользоваться линейной экстраполяцией зависимостей $\sigma_l(T)$.

На рис. 5 приведена полученная зависимость $\sigma_s(T)$ для золота, рассчитанная описанным выше способом с использованием данных по пони-

жению температуры плавления частиц золота [15, 20]. Там же представлены имеющиеся в литературе данные по σ_s золота, полученные различными методами для массивных образцов [23], и данные настоящей работы по испарению частиц Au в твердой фазе. Сравнение результатов указывает на удовлетворительное согласие, если учесть погрешности измерений σ_s , которые в методе нулевой ползучести $\approx 7\%$. Погрешность при определении величин по измерениям температуры плавления малых частиц зависит от точности измерений температуры плавления и размера частиц и, по оценкам, не превышает 3%. Следует отметить также, что в настоящее время нет других экспериментальных методик, позволяющих определить температурную зависимость поверхностной энергии твердых металлов в широком температурном интервале.

Список литературы

- [1] Де Жен П. // УФН. 1987. Т. 151. № 4. С. 619—681.
- [2] Tolman R. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. N 13. P. 333—337; Buff F. J. Chem. Phys. 1951. V. 19. N 12. P. 1591—1594.
- [3] Гладких Н. Т., Ларин В. И., Усатенко О. В. // Физ. и хим. обработки материалов. 1979. № 2. С. 96—103.
- [4] Чижик С. П., Гладких Н. Т., Григорьева Л. К., Ларин В. И., Дукаров С. В., Кудрик И. В., Фролов В. Д. // Изв. АН СССР, металлы. 1981. № 14. С. 73—79.
- [5] Нагаев Э. Л. Физика магнитных полупроводников. М.: Наука, 1979. 432 с.
- [6] Нагаев Э. Л. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 5. С. 1439—1447.
- [7] Лифшиц И. М., Азбель М. Я., Каганов М. И. Электронная теория металлов. М.: Наука, 1971. 584 с.
- [8] Balian R., Bloch C. // Ann. Phys. 1970. V. 60. N 2. P. 401—447.
- [9] Щербаков Л. М., Рязанцев П. П. // ЖФХ. 1960. Т. 34. № 9. С. 2120—2122.
- [10] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. I. М.: Наука, 1976. 583 с.
- [11] Комник Ю. Ф. Физика металлических пленок. М.: Атомиздат, 1979. 264 с.
- [12] Нешийко С. А. Физические свойства малых металлических частиц. Киев: Наукова думка, 1985. 245 с.
- [13] Гладких Н. Т., Ларин В. И., Чекарев М. А. Структура и физические свойства тонких пленок. Ужгород: Патент, 1977. С. 35—36.
- [14] Sambles J. R., Skinner L. N., Lisgarten N. D. // Proc. Roy. Soc. A. 1970. V. A318. N 3. P. 507—522.
- [15] Sambles J. R. // Proc. Roy. Soc. A. 1971. V. A324. N 2. P. 339—351.
- [16] Гладких Н. Т., Чижик С. П., Ларин В. И., Григорьева Л. К., Дукаров С. В. // Поверхность. 1985. № 11. С. 124—131.
- [17] Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах. Киев: Наукова думка, 1979. 196 с.
- [18] Vogelsberger W., Marx G. Z. // Phys. Chem. (Leipzig). 1976. V. 257. N 3. P. 580—586.
- [19] Гладких Н. Т., Ларин В. И., Дукаров С. В. // Адгезия расплавов и пайка материалов. 1987. № 19. С. 36—42.
- [20] Buffat Ph., Borel J. P. // Phys. Rev. A. 1976. V. 13. N 6. P. 2287—2298.
- [21] Coombes C. J. // J. Phys. F: Met. Phys. 1972. V. 2. N 2. P. 441—449.
- [22] Задумкин С. Н., Ибрагимов Х. И., Озиев Д. Г. // Изв. вузов, цв. металлургия. 1979. № 1. С. 82—85.
- [23] Kumikov V. K., Khokonov Kh. B. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. N 3. P. 1346—1350.

ВНИИТ
Москва

Поступило в Редакцию
20 мая 1988 г.