

## Адсорбция и поверхностная энергия в экспериментах с кварцевым микробалансом

© С.Ш. Рехвишвили, Е.В. Кишტიкова

Кабардино-Балкарский государственный университет,  
360004 Нальчик, Россия  
e-mail: rsergo@mail.ru

(Поступило в Редакцию 6 июля 2007 г.)

Рассмотрены новые аспекты в интерпретации экспериментов по измерению частоты колебаний осциллятора в технике кварцевого микробаланса. Получены аналитические выражения для поверхностной энергии и параметра толщины адсорбционного слоя. Теоретически показано, что в экспериментах с кварцевым микробалансом давление внешней газовой атмосферы может оказывать существенное влияние на адсорбцию и поверхностную энергию.

PACS: 68.35.Af, 68.43.Pq, 68.60.-p

Разработка и совершенствование методов исследования поверхности твердых тел является актуальной задачей [1]. Это обусловлено тем, что с физико-химическими свойствами поверхности тесно связаны такие явления, как адгезия и смачивание, трение и износ, деформация и разрушение.

Настоящая работа посвящена анализу возможности количественного определения адсорбции и поверхностной энергии с помощью техники кварцевого микробаланса (quartz crystal microbalance, КМ). Недавно в работе [2] методом КМ проводились исследования процесса адсорбции Кг на поверхностях монокристаллов Cu(111), Ag(111), Ni(111) и пленок  $C_{60}$ . Было показано, что на различных металлических поверхностях и монослое  $C_{60}$  время скольжения у твердого адсорбированного слоя инертного газа больше, чем у жидкого слоя, а на поверхности бислойной пленки  $C_{60}$  времена скольжения одинаковы. Метод КМ заключается в измерении сдвига резонансной частоты специального кварцевого резонатора, который зависит от массы адсорбированного на нем вещества. Ранее этот метод широко использовался для контроля роста тонких пленок и измерения атмосферной влажности. Помимо сдвига резонансной частоты имеет место изменение добротности осциллятора, что вызывается его трением о частицы газа. Это предоставляет новые возможности для применения техники КМ в трибологии [3]. Отметим, что очень много сведений о методе КМ и полученных с его помощью интересных результатах можно отыскать в сети Интернет через поисковые системы.

Будем рассматривать упругий элемент — осциллятор, который с небольшой амплитудой совершает механические колебания в газовой атмосфере на резонансной частоте  $f_0$ . Под действием внешнего давления из-за осаждения частиц газа происходит сдвиг частоты колебаний осциллятора, который определим следующим образом:

$$\Delta f = f_0 \left( 1 - \sqrt{\frac{M}{M+m}} \right) \approx \frac{f_0 m}{2M}, \quad (1)$$

где  $M$  — эффективная масса осциллятора,  $m$  — масса адсорбированного вещества. Отметим, что эффективная масса зависит от конкретной конструкции осциллятора и, как правило, меньше его полной массы. Численно  $M$  равняется массе гипотетического точечного осциллятора, пружинная жесткость и резонансная частота которого совпадают с таковыми для реального КМ-осциллятора. Расчет эффективной массы достаточно сложен и в данной статье не проводится. При некоторых допущениях из (1) может быть выведена формула Сорбери, которая широко используется в методе КМ [4]. При записи (1) учитывалось условие  $m \ll M$ , которое всегда надежно выполняется в эксперименте. Масса одного адсорбированного атома равна  $m_A/N_A$ , где  $m_A$  — атомная (или молярная) масса,  $N_A$  — постоянная Авогадро. Число атомов на поверхности  $n_s \Omega \theta$ , где  $n_s$  — поверхностная концентрация атомов,  $\Omega$  — площадь поверхности резонатора,  $\theta$  — степень покрытия поверхности монослоем. Следовательно, полная масса адсорбированного вещества

$$m = \frac{m_A n_s \Omega \theta}{N_A}. \quad (2)$$

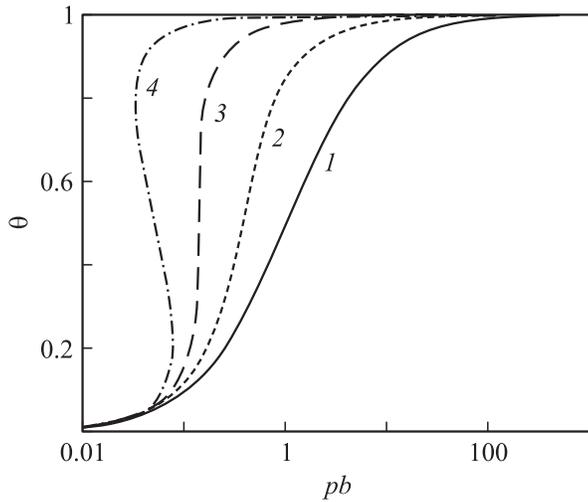
В наиболее общем виде связь между степенью заполнения и внешним давлением дает изотерма Фаулера–Гугенгейма [1]

$$p = \frac{\theta}{b(1-\theta)} \exp(-a\theta), \quad (3)$$

где  $b$  и  $a$  — параметры, учитывающие взаимодействие вида „адсорбат–адсорбент“ и „адсорбат–адсорбат“. В общем случае выразить  $\theta$  из формулы (3) невозможно. В пределе при  $a \rightarrow 0$  из (3) получается изотерма Ленгмюра, для которой

$$\Delta f = \frac{f_0 m_A n_s \Omega b p}{2M N_A (1 + b p)}. \quad (4)$$

Формула (4) справедлива при малых давлениях и вдали от точки фазового перехода, когда взаимодействием



**Рис. 1.** Зависимость степени покрытия поверхности от давления. Для кривых 1–4 параметр  $a$  равен соответственно 0, 2, 4, и 6.

между адсорбирующимися атомами можно пренебречь. С увеличением давления и степени покрытия молекулы адсорбата будут притягиваться уже не только молекулами адсорбента, но и друг другом. Поэтому по мере заполнения поверхности условия для адсорбции становятся все более благоприятными, что сопровождается резкой активацией процесса (так называемая ступенчатая адсорбция). При степенях заполнения, близких к единице, рост адсорбции замедляется. Если взаимодействие между атомами в субмонослойной области ( $\theta < 1$ ) достаточно велико, то в процессе адсорбции происходит переход двумерной разряженной пленки в более плотную жидкую или твердую фазу. В нашей модели это задается безразмерным параметром  $a$ . Для нахождения  $\theta$  и  $\Delta f$  в широком диапазоне давлений требуется численное решение уравнения (3).

В работе [2] обнаружилась адсорбция ступенчатого типа, соответствующая, по всей видимости, фазовому переходу первого рода (кристаллизации) Кг на поверхности исследуемых образцов при температуре 77.4 К. Представленные в [2] экспериментальные данные плохо различимы при близких к нулю давлениях, поэтому точное их сравнение с формулами (1)–(4) затруднительно. Тем не менее качественные расчеты, результаты которых показаны на рис. 1, хорошо воспроизводят форму экспериментальных кривых, что свидетельствует в пользу рассматриваемой модели.

Представляет большой интерес оценка изменения поверхностной энергии вследствие адсорбции. В атмосфере постороннего газа происходит адсорбция на поверхность образца до тех пор, пока она не достигнет равновесного значения. Согласно уравнению Гиббса, поверхностная энергия будет изменяться на величину

$$d\gamma = -\Gamma d\mu, \quad (5)$$

где  $\Gamma$  — адсорбция (количество адсорбированных атомов, приходящееся на единицу поверхности),  $\mu$  —

химический потенциал. Если справедлив закон Генри, то для химического потенциала можно написать

$$d\mu = k_B T \frac{dp}{p}, \quad (6)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура. Адсорбция с учетом степени заполнения равна

$$\Gamma = n_s \theta. \quad (7)$$

Подставив (6) и (7) в (5), находим

$$\gamma = \gamma_0 - n_s k_B T \int_0^p \frac{\theta}{p} dp = \gamma_0 - n_s k_B T \int_0^\theta \left( \frac{d \ln p}{d\theta} \right) \theta d\theta, \quad (8)$$

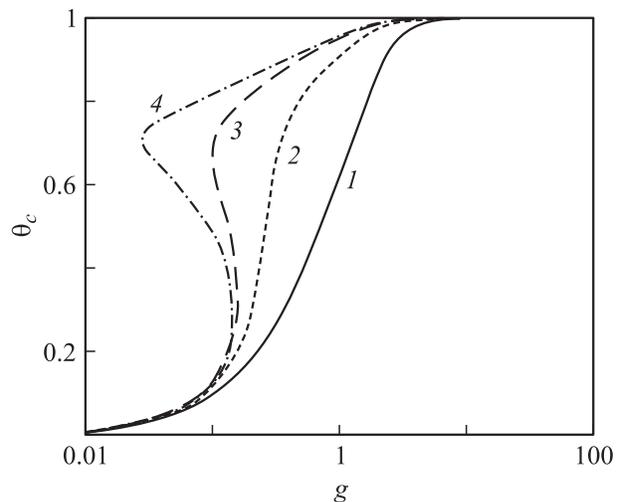
где  $\gamma_0$  — поверхностная энергия при  $p = 0$ . После подстановки (3) в (8) и последующего интегрирования имеем

$$\gamma = \gamma_0 - n_s k_B T \left[ \ln \left( \frac{1}{1-\theta} \right) - \frac{a\theta^2}{2} \right]. \quad (9)$$

Выражение (9) устанавливает зависимость поверхностной энергии от степени покрытия. Из теории поверхностных явлений известно, что в критической точке  $\gamma = 0$ . В этом случае из (9) получается уравнение

$$g = \ln \left( \frac{1}{1-\theta_c} \right) - \frac{a\theta_c^2}{2}, \quad (10)$$

где  $g = \gamma_0 / (n_s k_B T)$ . На рис. 2 показаны решения уравнения (10), которые задают своеобразную адсорбционную диаграмму состояний поверхности и позволяют сделать ряд ценных физических замечаний. Существование положительных решений уравнения (10) означает, что имеется такая предельная степень покрытия  $\theta_c$ , при которой поверхностная фаза разрушается. В процессе осаждения атомов происходит изменение физических



**Рис. 2.** Решение уравнения (10). Для кривых 1–4 параметр  $a$  равен соответственно 0, 3.5, 4.5 и 4.8.

свойств поверхности. При этом предельной степени покрытия отвечают фиксированные значения параметров  $a$  и  $g$ . Область слева от выбранной кривой на рис. 2 относится к высоким температурам. Для нее  $\gamma < 0$  и устойчивые термодинамические состояния отсутствуют. При низких температурах поверхностная фаза находится в области справа от кривой, где везде выполняется условие  $\gamma > 0$ . При  $T \rightarrow 0$ , как и требуется  $\theta_c \rightarrow 1$ .

В тех условиях, когда справедлива формула (4), для поверхностной энергии из (9) и (3) находим

$$\gamma = \gamma_0 - n_s k_B T \ln(1 + bp). \quad (11)$$

Уравнение (11) похоже на известное уравнение Шишковского [1]. Используя (11), из (4) можно исключить давление

$$\Delta f = \frac{f_0 m_A n_s \Omega}{2MN_A} \left( 1 - \exp\left(-\frac{\Delta\gamma}{n_s k_B T}\right) \right), \quad (12)$$

где  $\Delta\gamma = \gamma_0 - \gamma$  — изменение поверхностной энергии. На начальной стадии адсорбции  $\Delta\gamma \ll n_s k_B T$  и формулу (12) можно переписать более компактно

$$\Delta f = \frac{f_0 m_A \Omega}{2MRT} \Delta\gamma, \quad (12a)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная. Из (11), кроме того, легко найти линейный коэффициент, определяющий зависимость поверхностной энергии от давления

$$\tau = \left. \frac{d\gamma}{dp} \right|_{p=0} = -n_s k_B T b. \quad (13)$$

Коэффициент  $\tau$  имеет размерность длины и характеризует взаимодействие адсорбируемых атомов с подложкой. По аналогии с [5] можно считать, что коэффициент  $\tau$  пропорционален толщине адсорбционного монослоя.

Укажем на возможные практические приложения полученных результатов. На начальном этапе адсорбция часто хорошо описывается изотермой Ленгмюра. В связи с этим выражения (4) и (13) можно рекомендовать для определения характеристической толщины адсорбционного слоя с помощью метода КМ. Для реализации метода при низких давлениях производится измерение зависимости  $\Delta f(p)$ . Далее эта зависимость сопоставляется с расчетом по формуле (4), извлекается параметр  $b$  и по формуле (13) вычисляется коэффициент  $\tau$ . Новую возможность для исследования поверхностной энергии при малых давлениях дает выражение (12). В данном случае, однако, желательно отдельное измерение  $\gamma_0$ , поскольку химический потенциал в (6) определен по отношению к термодинамическому состоянию с нулевым давлением. В более широком диапазоне давлений кроме параметра  $b$  из зависимости  $\Delta f(p)$  можно определить параметр  $a$  и вместе с ним  $\tau$  и  $\Delta\gamma$ .

В заключение мы еще раз прокомментируем работу [2]. Как следует из многочисленных экспериментальных наблюдений, одним из условий появления при

низких давлениях резких ступенек на изотермах адсорбции, относящихся к фазовым переходам, является однородность поверхности. Для неоднородных поверхностей фазовый переход происходит на различных участках, в результате чего кривая адсорбции становится плавной. В данном случае латеральное взаимодействие между адсорбируемыми атомами значительно меньше, чем их взаимодействие с подложкой. Именно этим, по нашему мнению, объясняется отсутствие скачков времени скопления атомов Kr на бислойной пленке Ag(111)/C<sub>60</sub>, на что в работе [2] обращено главное внимание.

## Список литературы

- [1] Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
- [2] Coffey T., Krim J. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72. P. 235 414.
- [3] Dayo A., Alnasrallah W., Krim J. // Phys. Rev. Lett. 1998. Vol. 80. P. 1690.
- [4] Sauerbrey G.Z. // Zeitschrift fuer Physic. 1959. V. Bd155. S. 206–222.
- [5] Turkevich L.A., Mann J.A. // Langmuir. 1990. N 6. P. 445–470.