Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 9

ТВЕРЬ 2017

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1275-6

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017

© Тверской государственной
университет, 2017

УДК 532.6:546.289

О СМАЧИВАЕМОСТИ ПОВЕРХНОСТИ КВАРЦА РАСПЛАВОМ ГЕРМАНИЯ

В.М. Самсонов, И.А. Каплунов, А.М. Иванов, И.В. Талызин, С.А. Третьяков

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170002, Россия, Тверь, Садовый переулок, 35

samsonoff@inbox.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.422

Аннотация: Измерялись равновесные углы смачивания для капель расплава германия на поверхности плавленого кварца и поверхности некоторых других материалов. Поверхности предварительно обрабатывались с использованием различных вариантов шлифовки, полировки и, в некоторых случаях, травления. Методом оптической интерферометрии измерялись коэффициенты шероховатости профиля рельефа. Установлено, что, в зависимости от способа обработки, краевой угол изменяется в довольно широких пределах: от 147° до 164° . На основе полученных результатов сделан вывод о том, что для рассматриваемых систем уравнение Венцеля-Дерягина, связывающее краевые углы смачивания для гладкой и шероховатой поверхности, не выполняется.

Ключевые слова: смачивание, равновесный угол смачивания, капля германия, поверхность плавленого кварца, обработка поверхности, уравнение Венцеля-Дерягина.

1. Введение

Проблеме смачивания шероховатых поверхностей давно уже уделяется большое внимание [1, 2], поскольку реальные поверхности редко отвечают модели идеально гладкой поверхности. Вместе с тем, равновесный угол смачивания θ_e можно рассматривать в качестве основной характеристики смачивания как гладкой, так и шероховатой твердой поверхности жидкостью или расплавом. Значение краевого угла смачивания, отвечающее гладкой поверхности в дальнейшем будем обозначать символом $\theta_e^{(\infty)}$. В соответствии с уравнением Юнга

$$\cos \theta_e^{(\infty)} = (\sigma_{sg} - \sigma_{sl}) / \sigma_{lg}, \quad (1)$$

величина $\theta_e^{(\infty)}$ определяется поверхностным натяжением жидкости σ_{lg} , поверхностным натяжением σ_{sg} границы раздела твердое тело – газ и межфазным натяжением σ_{sl} на границе раздела между твердой поверхностью и жидкостью. Здесь и в дальнейшем индексы l , s и g отвечают жидкости, твердому телу и газу, соответственно.

Для шероховатых поверхностей было получено уравнение [3, 4]

$$\cos \theta_e = K \cos \theta_e^{(\infty)}, \quad (2)$$

которое называют уравнением Венцеля-Дерягина [1, 2]. Здесь θ_e – значение угла смачивания, отвечающее реальной (шероховатой) твердой поверхности, K – коэффициент шероховатости, определяемый как отношение фактической площади поверхности к площади ее проекции на

горизонтальную плоскость.

На протяжении последних 10–15 лет большое внимание уделяется проблеме создания супергидрофобных (несмачиваемых) поверхностей. Применительно к низкотемпературным (молекулярным) жидкостям эта проблема в значительной степени уже решена. В частности, можно отметить технологии получения несмачиваемых стекол для транспортных средств, которые не требуют применения механических стеклоочистителей. Можно также отметить качественно новый тип плащевых тканей, которые не только не смачиваются, но и не загрязняются даже красителями. Одним из основных способов получения супергидрофобных поверхностей является создание шероховатой текстуры с периодическим чередованием выступов и впадин. Период таких структур составляет от 10 нм до нескольких мкм. Разумеется, технологии получения этих поверхностей являются достаточно дорогими, а сама идея таких поверхностей заимствована из природы: супергидрофобными являются листья некоторых растений, например лотоса, кактуса, капусты и камыша.

В процессе изучения смачивания структурированных поверхностей, включая отмеченную выше поверхность с искусственным периодическим рельефом, выяснилось, что краевой угол θ_c не является исчерпывающей характеристикой степени смачиваемости / несмачиваемости такой поверхности, поскольку капля на супергидрофобной поверхности может находиться в двух основных состояниях: состоянии Касси, когда, находясь на вершинах неоднородностей, она имеет высокую латеральную мобильность (см. рис. 1 а), и состоянии Венцеля (см. рис. 1 б), когда капля внедряется в текстуру подложки и прикрепляется к ней. В свою очередь, отмеченные состояния также являются мобильными, и возможен переход между ними [5]. Очевидно, что в той или иной степени эффекты Касси и Венцеля могут проявляться и на обычных шероховатых поверхностях без искусственно созданной периодической текстуры.

Для высокотемпературных расплавов проблема создания несмачиваемых поверхностей находится еще на начальной стадии ее постановки. В данной работе проблема управления смачиванием в высокотемпературных системах обсуждается на примере капель германия на твердой поверхности, прежде всего на поверхности плавленого кварца с различной степенью шероховатости. С прикладной точки зрения, эта проблема представляет интерес, поскольку кварц является перспективным, хотя и достаточно дорогим материалом для изготовления тиглей, в которых из соответствующего расплава выращиваются монокристаллы германия, изделия из которых используются в инфракрасной оптике и полупроводниковой электронике. Более дешевый тигельный материал – графит – даже будучи химически чистым, загрязняет выращиваемые

монокристаллы углеродом. В свою очередь, кварцевые тигли заметно повреждаются при извлечении из них выращенного монокристалла.

Рис. 1. Основные состояния капли на супергидрофобной поверхности: а - состояние Касси; б - состояние Венцеля. Шероховатая поверхность моделируется периодической структурой, представленной микро- или наностолбиками.

Очевидно, работа адгезии W_a твердого германия к кварцу должна быть близка к работе адгезии $W_a^{(l)}$ расплава германия, которая, в свою очередь, связана с равновесным углом смачивания θ_e уравнением Дюпре

$$W_a = \sigma_{lg} (1 + \cos \theta_e). \quad (3)$$

Согласно (3), работа адгезии $W_a^{(l)}$ уменьшается при переходе от полного смачивания ($\theta_e = 0$, $\cos \theta_e = 1$) к неполному ($\theta_e > 90^\circ$, $\cos \theta_e < 0$). В идеальном случае полного несмачивания ($\theta_e > 180^\circ$, $\cos \theta_e = -1$) $W_a^{(l)} = W_a = 0$. В свою очередь, согласно уравнению (2), при хорошем смачивании ($\theta_e^{(\infty)} < 90^\circ$) шероховатость ($K > 1$) должна приводить к улучшению смачиваемости, т.е. уменьшению θ_e , тогда как при плохом смачивании ($\theta_e^{(\infty)} > 90^\circ$) шероховатость будет приводить к еще большему увеличению краевого угла, т.е. к уменьшению адгезии.

С фундаментальной точки зрения измерение краевых углов, образуемых каплями германия на различных поверхностях с различной степенью шероховатости представляет интерес, поскольку это позволяет проверить, выполнимо ли для этих систем уравнение Венцеля-Дерягина (2). Ранее некоторые сомнения в его выполнимости высказывались нами в [6], исходя из соображений теоретического характера. Достаточно старые экспериментальные данные [7], относящиеся к каплям ртути на стекле ($\theta_e^{(\infty)} = 130^\circ > 90^\circ$) показывают, что для поверхностей, подвергшихся последовательным операциям шлифовки (корундовым порошком) и полировки (алмазной пастой) уравнение (2) выполняется по крайней мере качественно, т.е. угол смачивания θ_e растет с ростом средней высоты микровыступов. Однако на поверхностях, подвергшихся только операции шлифовки, краевой угол не зависел от степени шероховатости, хотя его значение, приблизительно равное 160° , превышало как $\theta_e^{(\infty)}$, так и значения,

отвечающие полированным поверхностям.

2. Методика эксперимента

В экспериментах осуществлялось плавление образца германия массой 1,0 г на поверхности кварцевого стекла и других заранее подготовленных подложках с исследованной степенью шероховатости. Подложки представляли собой пластины прямоугольной формы площадью 9–10 см² и толщиной 9–10 мм. Перед плавлением все исходные заготовки германия проходили стандартную процедуру очистки и травления в водном растворе смеси перекиси водорода и соляной кислоты. Наблюдение за плавлением и кристаллизацией производилось непрерывно в режиме видео- и фотосъемки. Одна из фотографий капли германия на поверхности плавленого кварца представлена на рис. 2. Видно, что рассматриваемая система характеризуется плохим смачиванием ($90^\circ < \theta_e < 180^\circ$). Для измерения углов смачивания нами использовалась программа ImageJ с дополнительным плагином DropSnake. В этом плагине кривая, аппроксимирующая узлы, проводится в соответствии с условием минимизации энергии, вычисленной из уравнения Лапласа для капли, лежащей на поверхности. Подробности алгоритма описаны в статье [8], а также в учебном пособии [9].

Рис. 2. Фотография капли германия на поверхности плавленого кварца.

3. Результаты измерения краевых углов и коэффициента шероховатости профиля рельефа

Результаты измерений краевых углов смачивания, формируемых каплями германия на поверхности плавленого кварца и некоторых других поверхностях, представлены в Таблице 1. Здесь же представлены значения параметра

$$K_L = L/L_0, \quad (4)$$

равного отношению средней длины профиля рельефа L к базовой длине L_0 , т.е. к длине отрезка прямой, отвечающего проекции профиля рельефа на

плоскость поверхности.

Таблица 1. Равновесные краевые углы θ_e , формируемые каплями германия на поверхности плавленого кварца и некоторых других поверхностях и коэффициенты шероховатости профиля рельефа K_L

№ п/п	Подложка	Обработка поверхности	θ_e , град.	K_L
1.	кварц плавленый	шлифовка, водная суспензия, размер частиц 10 мкм	160	1,0003
2.	кварц плавленый	полировка на сукне	164	1,0000
3.	кварц плавленый	оптическая полировка, полирит	147	1,0000
4.	тигельный материал	плавленый кварц без дополнительной обработки	157	1,0093
5.	кварцевая керамика	-	147	1,2311

Параметр K_L можно назвать шероховатостью линии (профиля рельефа). Для квазиодномерной шероховатой поверхности (чередование выступов и впадин одной и той же высоты (глубины) $K = K_L$. В общем случае $K_L \leq K < K_L^2$. Коэффициент шероховатости профиля рельефа измерялся с помощью прецизионного оптического (интерференционного) профилометра NanoMap 1000 WLI.

4. Обсуждение результатов

Из Таблицы 1 видно, что подготовка поверхности действительно оказывает существенное влияние на краевые углы смачивания. Для плавленого кварца максимальное значение 164° отвечает полировке на сукне, а минимальное 147° - оптической полировке. Вместе с тем, результаты, представленные в Таблице 1, свидетельствуют о том, что уравнение Венцеля-Дерягина [4] не выполняется: максимальное значение краевого угла отвечает идеально отполированной поверхности, для которой $K = K_L = 1$, тогда как уравнение (2) для случая $\theta_e^{(\infty)} > 90^\circ$ предсказывает рост значений θ_e с ростом шероховатости поверхности.

Кроме того, шлифованный плавленый кварц, подвергшийся затем травлению (позиция 4 в Таблице 1) и кварцевая керамика (позиция 5) характеризуются близкими значениями коэффициента шероховатости, но сильно различаются значениями θ_e : в первом случае это значение близко к максимальному, а во втором отвечает минимальному значению. Наши результаты не согласуются и с выводом [7] о том, что шлифованные поверхности в отсутствие последующей полировки, должны характеризоваться примерно одинаковыми значениями краевого угла, независимо от степени шероховатости.

Отметим также, что имеются лишь отдельные работы, посвященные

смачиванию германием поверхности кварца и других тигельных материалов [10-14]. Однако согласно [14] угол смачивания полированного кварцевого стекла составляет не более 100° , а кварцевой керамики – от 112° до 135° . Таким образом, в наших экспериментах мы наблюдали более высокие значения θ_e , т.е. более заметное влияние выбора способа подготовки поверхности на ее смачиваемость.

Таблица 2. Начальные и конечные значения краевого угла смачивания, найденные экспериментально в работе [10] для капель германия на поверхности плавленого кварца, подвергнутой различной обработке

Обработка поверхности	Атмосфера	$\theta_e^{(\infty)}$, град.
-	Вакуум	150-117
Пескоструйная обработка (Sandblasted)	Вакуум	155-128
Травление парами (Fume etched)	Вакуум	156-131
Полировка пламенем (Fire polished)	Вакуум	148-131

Рис. 3. Кинетика изменения краевого угла смачивания, образуемого каплями германия на поверхности плавленого кварца, не подвергнутой дополнительной обработке (по данным работы [10]).

К сожалению, в работе [14] отсутствует информация о времени выдержки капель германия в квазиравновесном состоянии, отвечающем $\theta_e \sim 100^\circ$. Согласно более ранней, но аккуратной, на наш взгляд, работе [10], краевой угол θ_e существенно меняется от своего начального значения $\theta_e^{(0)}$, отвечающего времени растекания порядка 1 минуты, до асимптотического значения $\theta_e^{(\infty)}$, соответствующего времени наблюдения порядка 2 суток. Столь медленный процесс не следует интерпретировать как динамику смачивания (кинетику растекания), поскольку даже завершающий – вязкий режим растекания продолжается для

низкомолекулярных жидкостей и высокотемпературных расплавов не более нескольких часов [3, 4]. Согласно [4], в металлических системах растекание может также происходить по механизму поверхностной диффузии. Однако согласно оценкам, представленным в нашей работе [15], этот механизм может быть определяющим только применительно к нано- и микрочастицам. Учитывая отмеченное выше, мы предлагаем называть значения θ_e в интервале от $\theta_e^{(0)}$ до $\theta_e^{(\infty)}$ квазиравновесными. Интервалы значений краевого угла, взятые из работы [10], представлены в Таблице 2. Как видно из Таблицы 2, все представленные здесь значения $\theta_e^{(\infty)}$ превышают значение 100° , указанное в работе [14]. Кроме того, для поверхностей, подвергнутых той или иной обработке, различие между $\theta_e^{(0)}$ и $\theta_e^{(\infty)}$ заметно уменьшается по сравнению со случаем подложки из плавленого кварца, не подвергнутого какой-либо обработке. В наших экспериментах краевые углы измерялись для конфигураций капель, отвечающих времени выдержки в жидком состоянии порядка нескольких минут. На практике технология выращивания монокристаллов германия включает плавление исходного материала в течение 2 часов и непосредственный рост в течение 5–10 часов. Как видно из рис. 3, по данным работы [14], времени контакта между расплавом германия и необработанной поверхностью кварца порядка 10 часов соответствует значение краевого угла 145° , что мало отличается от $\theta_e^{(0)} = 150^\circ$.

5. Заключение

В соответствии с представленными выше результатами, на основной вопрос, связанный с прикладными аспектами проведенных исследований, был получен положительный ответ: способ обработки поверхности плавленого кварца действительно оказывает существенное влияние на ее смачиваемость расплавом германия, а, следовательно, и на работу адгезии закристаллизовавшегося расплава к указанной поверхности. По сравнению с работой [10], мы применяли более традиционные методы подготовки поверхности. Однако были использованы различные варианты их шлифовки и полировки, и их выбор существенно повлиял как на микро- и нанорельеф твердой поверхности, так и на ее смачиваемость.

Авторы выражают признательность В.А. Созаеву и его коллегам за ссылки на работы [8, 9] и за предварительные измерения краевых углов смачивания по полученным нами фотографиям. Работа выполнена в Тверском государственном университете при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 3.5506.2017/БЧ) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-43-690186).

Библиографический список:

1. Сумм, Б.Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / Б.Д. Сумм, Ю.В. Горюнов. – М.: Химия, 1976. – С. 53-64.
2. Быховский, А.И. Растекание / А.И. Быховский. – Киев: Наукова думка, 1983. – 192 с.
3. Wenzel, R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water / R.N. Wenzel // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1936. – V. 28. – № 8. – P. 988-994.
4. Дерягин, Б.В. О зависимости краевого угла от микрорельефа или шероховатости смачиваемой поверхности / Б.В. Дерягин. // Доклады АН СССР. – 1946. – Т. 51. – № 5. – С. 357-360.
5. Patankar, N.A. Transition between superhydrophobic states on rough surfaces / N.A. Patankar // *Langmuir*. – 2004. – V. 20. – I. 17. – P. 7097-7102.
6. Самсонов, М.В. О краевых условиях смачивания для шероховатой твердой поверхности / М.В. Самсонов, В.М. Самсонов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2015. – Вып. 7. – С. 425-430.
7. Tamai, Y. Experimental study of the relation between contact angle and surface roughness / Y. Tamai, K. Aratani // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1972. – V. 76. – № 22. – P. 3267-3271.
8. Stalder, A.F. A snake-based approach to accurate determination of both contact points and contact angles / A.F. Stalder, G. Kulik, D. Sage, L. Barbieri, P.A. Hoffmann // *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*. – 2006. – V. 286. – I. 1-3. – P. 92-103.
9. Ахкубеков, А.А. Применение программы ImageJ для обработки фотографий профиля лежащей капли при измерении углов смачивания / А.А. Ахкубеков, М.Х. Понежев, В.А. Созаев. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2016. – 10 с.
10. Kaiser, N. Wetting angle and surface tension of germanium melts on different substrate materials / N. Kaiser, A. Cröll, F.R. Szofran, S.D. Cobb, K.W. Benz // *Journal of Crystal Growth*. – 2001. – V. 231. – I. 4. – P. 448-457.
11. Cröll, A. Wetting angles and surface tension of $Ge_{1-x}Si_x$ melts on different substrate materials / A. Cröll, N. Salk, F.R. Szofran, S.D. Cobb, M.P. Volz // *Journal of Crystal Growth*. – 2002. – V. 242. – I. 1-2. – P. 45-54.
12. Подкопаев, О.И. Контейнеры из аморфного диоксида кремния для глубокой очистки германия методом зонной плавки / О.И. Подкопаев, А.Ф. Шиманский, Т.В. Кулаковская и др. // Неорганические материалы. – 2016. – Т. 52. – № 11. – С. 1163-1167.
13. Шиманский, А.Ф. Нанесение пленочных углеродсодержащих покрытий на контейнеры из плавленого кварца и исследование их смачивания расплавом германия / А.Ф. Шиманский, О.И. Подкопаев, В.Н. Лосев, Т.В. Кулаковская, Н.С. Симонова // Расплавы. – 2013. – № 6. – С. 29-34.
14. Подкопаев, О.И. Смачивание материалов на основе аморфного оксида кремния расплавом германия / О.И. Подкопаев, А.Ф. Шиманский, Н.О. Молотковская // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6. – С. 12 (7 с.).
15. Samsonov, V.M. Solid-state wetting at the nanoscale: molecular dynamics and surface diffusion approach / V.M. Samsonov, A.G. Bembel, I.V. Popov, S.A. Vasilyev, I.V. Talyzin // *Surface Innovations*. – 2017. – V. 5. – I. 3. – P. 161-169.