Министерство науки и высшего образования
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 10

ТВЕРЬ 2018

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 о 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, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

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 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018

© Тверской государственной
университет, 2018

УДК 544.722.3:532.64

СМАЧИВАНИЕ И АНИЗОТРОПИЯ МЕЖФАЗНОЙ ЭНЕРГИИ НА ГРАНИЦЕ КОНТАКТА НАНОКРИСТАЛЛОВ ИНДИЯ С ОРИЕНТИРОВАННОЙ ПОДЛОЖКОЙ

Л.П. Арефьева¹, И.Г. Шебзухова²

¹ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет»
344000, Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1

²ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова»

360004, КБР, Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Ludmilochka529@mail.ru, Irina.Shebzukhova@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.027

Аннотация: На основе анализа Уинтерботтома равновесной формы кристалла разработана методика оценки смачивания и анизотропии межфазной энергии на границе контакта «частица-подложка». Эффективный контактный угол и отношение межфазных энергий твердой системы оцениваются по экспериментальным данным геометрических характеристик частиц, полученных с помощью АСМ. Полученные зависимости качественно согласуются с термодинамическими представлениями и данными для других систем.

Ключевые слова: межфазная энергия, смачивание, нанокристаллы, индий, анализ Уинтерботтома, атомно-силовая микроскопия

1. Введение

Экспериментальных работ по изучению анизотропии межфазной энергии (МЭ) и смачивания на границе раздела твердых фаз в системе «кристалл-подложка» мало [1-3]. Межфазная энергия границы раздела фаз в системе «кристалл - подложка» является фундаментальным параметром при исследовании смачивания и используется в уравнении Дюпре-Юнга для оценки термодинамической работы адгезии твердых поверхностей.

Смачиваемость в системе жидкость-твердое тело характеризуется с помощью краевого угла смачивания θ , связанного с поверхностными энергиями (ПЭ) жидкости и твердого тела и с МЭ границы раздела фаз уравнением Юнга. Однако, данный подход не может быть использован в случае твердой системы так как не учитывает анизотропию кристалла и подложки. Для определения эффективного контактного угла и равновесной формы кристаллов, находящихся на плоской подложке, используется метод Уинтерботтома [1, 4].

Наиболее простой случай центрально симметричного кристалла с фасеткой, параллельной подложке, показан на рис. 1. Межфазную энергию определяют по измерению двух характеристических длин кристалла (см. рис. 1): расстояние от точки Вульфа до межфазной границы R_1 и от точки Вульфа до верхней грани R_2 . Если контактный угол больше 90° , точка Вульфа находится над поверхностью раздела твердых фаз. Если

$\theta_{ef} < 90^\circ$, то точка Вульфа находится вне кристалла, ниже поверхности раздела твердых фаз.

Рис. 1. Схема анализа Уинтерботтома равновесных частиц на плоской подложке, имеющих разные эффективные контактные углы (а) $\theta_{ef} > 90^\circ$ и (б) $\theta_{ef} < 90^\circ$.

Измерение величин R_1 и R_2 можно использовать для описания явления смачивания в системе кристалл-подложка и для оценки анизотропии МЭ:

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{f_{\omega 12} - f_{\omega 13}}{f_{\omega 23}}. \quad (1)$$

Здесь $f_{\omega 13}$ – МЭ подложки на границе с газообразной средой, $f_{\omega 23}$ – МЭ частицы на границе с газообразной средой, $f_{\omega 12}$ – МЭ границы контакта твердых фаз.

Уравнение (1) применимо и в случае изотропного кристалла, имеющего форму сферического сегмента, когда отношение R_1/R_2 можно заменить на косинус контактного угла по Юнгу. Таким образом, (1) является эквивалентом уравнения Юнга для случая контакта твердых тел и $\arccos(R_1/R_2)$ представляет собой эффективный контактный угол θ_{ef} фасетированного кристалла на подложке.

При изучении систем, в которых $\theta_{ef} < 90^\circ$ (см. рис. 1 б), определение точки Вульфа затруднено, так как над поверхностью раздела фаз находится меньше половины полной формы Вульфа изолированного кристалла. Принимая, что в системе не происходит взаимного растворения фаз или им можно пренебречь, а также нет изменения реальной формы кристалла в сравнении с модельной формой Вульфа, отношение R_1/R_2 можно записать в виде:

$$\frac{R_1}{R_2} = - \left(\frac{f_{\omega 12} - f_{\omega 13}}{f_{\omega 23}} \right). \quad (2)$$

Работа адгезии (свободная энергия адгезии с обратным знаком)

контакта твердых тел выражается через МЭ на границах раздела фаз

$$W_a = f_{\omega 12} - f_{\omega 13} - f_{\omega 23} = f_{\omega 23} (1 + R_1 / R_2). \quad (3)$$

2. Постановка задачи и методика эксперимента

Нами разработан метод оценки смачивания и анизотропии МЭ в системе «кристалл-подложка» с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ). Основные этапы проведения работы:

1. Получение АСМ 2D и 3D изображений образцов металлических частиц, осажденных на подложке заданной ориентации.
2. Анализ профилей образцов в выбранном направлении относительно осей АСМ-изображения методом Section Analysis (Nova_Px_2.0). Выбор относительного уровня отсчета геометрических характеристик и модели частиц на поверхности подложки для применения метода Grain Analysis.
3. Применение метода Grain Analysis (Nova_Px_2.0) для идентификации отдельно стоящих частиц или их агломераций, получение набора геометрических характеристик частиц и гистограмм их распределения. При обработке массива полученных данных исключаются частицы, объем которых частично не входит в область сканирования, и частицы находящиеся в зонах локализации артефактов сканирования.
4. Определение расстояний R_1 и R_2 . Расчет анизотропии МЭ, эффективного контактного угла θ_{ef} и работы адгезии на границе кристалл-подложка по полученным геометрическим характеристикам кристаллов. Статистическая обработка результатов измерений и расчетов, их графическое представление и анализ.

В зависимости от выбранной по результатам анализа профилей и геометрических характеристик модели частицы, для оценки отношения МЭ и эффективного контактного угла используются следующие подходы:

а) Равновесная форма частицы стремится к шаровому или сфероидальному сегменту. Расстояние от точки Вульфа до верхней грани или вершины частицы в выбранном направлении

$$R_{2x} = \frac{1}{2h} \left(\frac{a_x^2}{4} + h^2 \right) \text{ и } R_{2y} = \frac{1}{2h} \left(\frac{a_y^2}{4} + h^2 \right), \quad (4)$$

где h – высота частицы, a_x и a_y – длина частицы в выбранных направлениях X и Y . Расстояние от точки Вульфа до межфазной границы

$$R_{1x} = R_{2x} - h \text{ и } R_{1y} = R_{2y} - h. \quad (5)$$

б) равновесная форма частицы стремится к эллипсоидальному сегменту. С помощью функции Point Tool программного обеспечения Nova_Px устанавливаются пространственные координаты (x_i, y_i, z_i) двух точек на поверхности частицы, принадлежащих выбранному направлению. Одна из

точек должна соответствовать вершине частицы. Далее, подставляя в уравнение эллипса значение координат точек, получаем выражение для полуоси эллипса. Полуось эллипса является также расстоянием от вершины частицы до точки Вульфа R_2 .

Величина R_1 рассчитывается по (5). Расстояние от точки Вульфа до верхней грани в заданном направлении

$$R_{2x} = \sqrt{\frac{x_1^2 z_2^2 - x_2^2 z_1^2}{x_1^2 - x_2^2}} \text{ и } R_{2y} = \sqrt{\frac{y_1^2 z_2^2 - y_2^2 z_1^2}{y_1^2 - y_2^2}}. \quad (6)$$

В работе для исследования смачивания ориентированной подложки металлическим нанокристаллом в вакууме мы использовали образцы частиц индия, особенности получения которых описаны в [2]. На рис. 2 показано трехмерное АСМ-изображение поверхности образца нанокристаллов индия (22×22 мкм). Видно, что частицы не имеют четко выраженной ориентации. Также имеются несколько частиц, не полностью относящихся к области сканирования.

Рис. 2. Трехмерное изображение рельефа поверхности (область 22×22 мкм) пленки In , осажденного на подложке $Si(111)$.

3. Результаты и обсуждение

Далее был применен метод Section Analysis. По результатам анализа 256 профилей в каждом направлении, сделаны следующие выводы, соответствующие стандартной модели Standard 1: на поверхности образца имеются отдельно стоящие частицы, а также значительные области, практически не имеющие выпуклостей (частиц); большинство частиц расположены друг от друга на значительном расстоянии; подавляющее большинство частиц имеет одну вершину. Плотность распределения частиц на подложке в направлениях X и Y низкая и практически одинакова. По результатам применения метода Section Analysis выбран относительный уровень для проведения горизонтального сечения частиц – локальный нулевой уровень, соответствующий плоскости контакта частица-подложка. С помощью метода Grain Analysis на поверхности $Si(111)$ были идентифицированы 180 кристаллов. Гистограммы

распределения наночастиц индия по геометрическим характеристикам показаны на рис. 3. Также получены данные об объеме частиц и площади контакта на границе частица-подложка. Анализ всех геометрических характеристик позволяет сделать вывод, что форма частицы индия стремится к сфероидальному сегменту.

Рис. 3. Гистограммы распределения наночастиц по геометрическим характеристикам: а – размер сечения частиц по оси X на нулевом относительном уровне, б – размер сечения частиц по оси Y на нулевом относительном уровне, в – высота частицы, отсчитанная от локального нулевого уровня.

Эффективный контактный угол нанокристаллов индия определялся в направлениях X и Y относительно координатной системы АСМ-изображения образцов по формулам (1)-(5). Расчеты показали, что для большинства кристаллов индия точка Вульфа расположена ниже границы контакта частица-подложка. На рис. 4 показаны гистограммы распределения нанокристаллов индия, осажденных на подложку $Si(111)$, по величине эффективных контактных углов θ_{ef}^x или θ_{ef}^y с шагом 1° .

В направлении X максимум распределения соответствует значению $\theta_{ef}^x = 41^\circ$ и содержит всего 8 частиц. Значения эффективного контактного угла лежат в интервале от 4° до 127° , причем 89% частиц приходится на значения θ_{ef}^x от 24° до 88° . Среднее значение $\overline{\theta_{ef}^x}$ составляет $53,18^\circ$, что соответствует среднему значению отношений МЭ 0,59935.

В направлении Y максимум распределения соответствует значению $\theta_{ef}^y = 59^\circ$ и содержит всего 6 частиц. Значения θ_{ef}^y лежат в интервале от 2° до 138° , причем 92,3% частиц приходится на значения эффективного контактного угла 19° до 81° . Среднее значение $\overline{\theta_{ef}^y}$ составляет $54,8^\circ$, что соответствует среднему значению отношений МЭ 0,57636.

Для большинства наночастиц индия значения эффективного контактного угла в направлении оси X больше, чем в направлении оси Y , и при увеличении значений θ_{ef}^y величина $\theta_{ef}^x / \theta_{ef}^y$ практически не изменяется.

Рис. 4. Гистограмма распределения частиц индия по величине эффективного контактного угла: а – в направлении оси X , б – в направлении оси Y .

Величина отношения площади контакта A к $V^{2/3}$ (V – объем частицы) $A/V^{2/3}$ позволяет характеризовать явление смачивание в системе. На рис. 5 приведены зависимости $A/V^{2/3}$ от эффективных контактных углов θ_{ef}^x и θ_{ef}^y соответственно. На графиках приведены также доверительные интервалы значений. Разброс значений величины $A/V^{2/3}$ на интервале, соответствующем шагу изменения эффективного контактного угла 1° , большой. Погрешность оценки θ_{ef}^x и θ_{ef}^y мала, порядка десятых долей процента, для большинства точек. Исключения составляют значения $A/V^{2/3}$, θ_{ef}^x и θ_{ef}^y для которых имеется всего два-три значения. На рис. 5 для наглядности на графиках приведены значения углов и площадей контакта в тех случаях, когда имеется только одно значение.

Как видно из графиков (см. рис. 5), при увеличении эффективного контактного угла отношение площади контакта к $V^{2/3}$ нелинейно уменьшается. Частицы индия смачивают поверхность кремния, но наблюдается эффект неполного смачивания. Величина $A/V^{2/3}$ для одинаковых эффективных контактных углов в направлении X выше, чем в направлении Y . Для большинства значений эффективных контактных углов величина $A/V^{2/3}$ с учетом доверительного интервала имеет значения от $2,8889 \pm 0,28393$ до $7,5874 \pm 1,74038$ (по оси X) и от $2,78625 \pm 0,73043$ до $10,21028 \pm 3,25448$ (по оси Y).

Рис. 5. Зависимость величины $A/V^{2/3}$ от эффективного контактного угла нанокристаллов индия: а – направление оси X ; б – направление оси Y .

4. Заключение

Из проведенного анализа можно заключить, что равновесная форма частиц индия стремится к сфероидальному сегменту; в системе кристалл индия на подложке $Si(111)$ наблюдается явление не полного смачивания с эффективными контактными углами от 19° до 88° . Эффективные контактные углы и отношения МЭ в направлении осей X и Y у всех частиц индия не одинаковы – $\theta_{ef}^x < \theta_{ef}^y$. Следовательно, в системе имеет место анизотропия смачивания и МЭ. Полученные в работе зависимости качественно согласуются с термодинамическими представлениями и экспериментальными данными для других систем.

Библиографический список:

1. **Winterbottom, W.L.** Equilibrium shape of a small particle in contact with a foreign substrate / W. L Winterbottom // Acta Metallurgica. – 1967. – V. 15. – I. 2. – P. 303-310.
2. **Арефьева, Л.П.** Анизотропия поверхностной энергии и барического коэффициента поверхностной энергии полиморфных фаз металлических кристаллов: дис. ... канд.

физ.-мат. наук: 01.04.07: защищена 19.06.2009: утв. 13.11.2009 / Арефьева Людмила Павловна. – Нальчик: КБГУ, 2009. – 153 с.

3. **Чирков, А.В.** Молекулярно-динамическое исследование смачивания поверхности меди твердыми частицами свинца / А.В. Чирков, В.М. Самсонов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2017. – Вып. 9. – С. 510-517.

4. **Kaplan, W.D.** A review of wetting versus adsorption, complexions, and related phenomena: the rosetta stone of wetting / W.D. Kaplan, D. Chatain, P. Wynblatt, W.C. Carter // Journal of Materials Science. – 2013. – V.48. – I. 17. – P. 5681-5717.

References:

1. **Winterbottom, W.L.** Equilibrium shape of a small particle in contact with a foreign substrate / W. L Winterbottom // Acta Metallurgica. – 1967. – V. 15. – I. 2. – P. 303-310.

2. **Aref'eva, L.P.** Anizotropiya poverhnostnoj ehnergii i baricheskogo koehfficienta poverhnostnoj ehnergii polimorfnyh faz metallicheskih kristallov: dis. ... kand. fiz.-mat. nauk: 01.04.07: zashchishchena 19.06.2009: utv. 13.11.2009 / Aref'eva Lyudmila Pavlovna. – Nal'chik: KBGU, 2009. – 153 p.

3. **Chirkov, A.V.** Molekulyarno-dinamicheskoe issledovanie smachivaniya poverhnosti medi tverdymi chasticami svinca / A.V. Chirkov, V.M. Samsonov // Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov. – 2017. – I. 9. – P. 510-517.

4. **Kaplan, W.D.** A review of wetting versus adsorption, complexions, and related phenomena: the rosetta stone of wetting / W.D. Kaplan, D. Chatain, P. Wynblatt, W.C. Carter // Journal of Materials Science. – 2013. – V.48. – I. 17. – P. 5681-5717.

WETTING AND ANISOTROPY OF INTERFACIAL ENERGY ON THE CONTACT BOUNDARY OF INDIUM NANOCRYSTALS AND ORIENTIED SUBSTRATE

L.P. Aref'eva¹, I.G. Shebzukhova²

¹Don State Technical University

²Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.027

Abstract: We propose a technique for estimating the wetting and anisotropy of the interfacial energy at the interface between the metal particles (indium) with a substrate based on the construction of the Winterbottom equilibrium shape of the crystal. The effective contact angle and the ratio of interfacial energies at the particle-substrate interface are calculated from the experimental data of the geometric characteristics of the particles obtained by analyzing the AFM images of the samples. The obtained dependences are qualitatively consistent with thermodynamic states and known data for other systems
Keywords: interface energy, wetting, nanocrystals, indium, Winterbottom analysis, atomic-force microscopic.

Арефьева Людмила Павловна – к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедры «Физическое и прикладное материаловедение» ФБГОУ ВО «Донской государственный технический университет»

Шебзухова Ирина Гусейновна – д.ф.-м.н., доцент, профессор кафедры теоретической и экспериментальной физики ФБГОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Ludmila P. Aref'eva – Ph. D., Docent, Department of Physical and Applied Material Science, Don State Technical University

Irina G. Shebzukhova – Dr. Sc., Professor, Department of Theoretical and Experimental Physics, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov