

# Особенности температурных зависимостей энергетических параметров межфазного взаимодействия в системах кристаллический кварц–Pb и (NaCl, KCl)–Pb

© В.Н. Юзевич<sup>1</sup>, Б.П. Коман<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-механический институт им. Григория Карпенко НАН Украины, Львов, Украина

<sup>2</sup> Львовский национальный университет им. Ивана Франко, Львов, Украина

E-mail: bogdan\_28@mail.ru

(Поступила в Редакцию 15 мая 2013 г.

В окончательной редакции 18 июля 2013 г.)

Исследованы температурные зависимости энергетических параметров — энергии межфазного взаимодействия, межфазного натяжения, работы адгезии и энергии адгезионных связей в системах кристаллический кварц (АТ-срез)–Pb и (NaCl, KCl)–Pb при наличии структурного фазового перехода в подложке кварца ( $\alpha \leftrightarrow \beta$ ) и фазового перехода в Pb типа твердая фаза–жидкая фаза. Анализируется влияние типа химической связи подложки на параметры межфазного взаимодействия.

## 1. Введение

Известно, что на начальной стадии конденсации металлов на твердотельную подложку важную роль в процессах зародышеобразования играет смачивание жидким металлом поверхности подложки. Соответствующий процесс, как известно, количественно характеризуется краевым углом смачивания [1] и определяется характером межмолекулярного взаимодействия в системе жидкий металл–подложка. Макроскопически задача о смачивании поверхности твердого тела жидкими металлами рассматривалась исследователями, как правило, в основном со „стороны“ металла, в частности путем изменения примесного состава жидкой металлической капли и газовой среды [2,3]. Особенности смачивания в островковых металлических конденсатах, сформированных с пересыщенного пара на твердотельную подложку детально исследованы авторами монографии [4]. Факт влияния структурного состояния подложки на процессы растекания убедительно продемонстрировано в работах [5,6].

В настоящей работе, используя уравнения Пуассона и равновесия для элементов сплошной среды, условия минимума поверхностной и межфазной энергий, а также уравнения состояния, полученные методами неравновесной термодинамики, связывающие механические напряжения и плотности электрических зарядов (свободных для металлов, связанных для полупроводников или диэлектриков) при наличии соответствующих граничных условий (на поверхности твердое тело–инертная газовая среда, межфазной границе) [7–9], исследовано влияние свойств структуры подложки на величину и температурную зависимость межфазной энергии —  $\gamma_m$ , межфазного натяжения —  $\sigma_m$ , работы адгезии —  $A_{ad}$  и энергии адгезионных связей —  $\gamma_{ad}$  в системе металл–подложка.

## 2. Методика расчетов. Исходные данные

В качестве модельного объекта на первом этапе выбрана система Pb–кварц (АТ-срез). Спецификой исследуемой системы является существование в кварце фазового перехода при  $t = 575^\circ\text{C}$ , что сопровождается его переходом из  $\alpha$ - в  $\beta$ -модификацию. Такой переход происходит с изменением структуры поверхности (в частности с тригональной кристаллической системы ( $\alpha$ ) в гексагональную ( $\beta$ )), что при наличии смачивания поверхности приводит к изменению краевого угла смачивания и соответственно межфазного натяжения [5]. При наличии межмолекулярной связи в системе жидкий Pb–кварц следует ожидать резкого изменения в области фазового перехода также энергетических и адгезионных параметров, которые характеризуют межфазное взаимодействие.

Исходя из модели, в которой межфазный слой состоит из двух частей (металл (0; H)–подложка (0; –H)), межфазную энергию  $\gamma_m$  и межфазное натяжение  $\sigma_m$  на границе раздела Pb–подложка определим из соотношений [9]

$$\sigma_m = \int_{-H}^H \sigma_y dx; \quad \sigma_y = \sigma_z,$$

$$\gamma_m = \gamma_e + \xi_m \gamma_s; \quad \gamma_e = \int_{-H}^H \omega_e dx; \quad \gamma_s = \int_{-H}^H \omega_s dx.$$

Здесь  $x = 0$  соответствует границе раздела;  $\sigma_y, \sigma_z$  — нормальные механические напряжения по отношению к плоскостям  $y, z$  соответственно (МПа);  $\gamma_e, \gamma_s$  — электрическая и механическая составляющие межфаз-

ной энергии ( $\text{J}/\text{m}^2$ );  $\omega_e = \frac{\varepsilon_0}{2} \left( \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right)^2$ ;  $\omega_s = \frac{\sigma_x(\sigma_x - 4\nu\sigma_y)}{2E} + \frac{(1-\nu)\sigma_y^2}{E}$ ;  $\omega_e$ ,  $\omega_s$  — удельные электрическая и механическая составляющие межфазной энергии;  $E$ ,  $\nu$  — модуль Юнга и коэффициент Пуассона материала межфазного слоя;  $\Psi$  — электростатический потенциал (потенциал электрического поля в межфазном слое);  $\xi_m$  — физическая характеристика межфазного слоя;  $2H$  — его эффективная толщина.

Условие квазиравновесия межфазного слоя запишем в виде [9]:

$$\frac{\partial \gamma_m}{\partial k} = \frac{\partial(\gamma_e + \xi_m \gamma_s)}{\partial k} = 0, \quad k = \sqrt{\frac{\rho C_\varphi}{\varepsilon_0}},$$

где  $\rho$  — плотность материала;  $C_\varphi$  — удельная емкость;  $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$  — электрическая постоянная;  $1/k$  — численно равно расстоянию, при котором плотность электрического заряда (свободного для металла и связанного для диэлектрика и электролита) при отдалении от поверхности раздела уменьшается в  $e$  раз ( $e$  — основание натуральных логарифмов).

Работу адгезии  $A_{ad}$  и энергии адгезионных связей  $\gamma_{ad}$  определим на основе соотношений [9]

$$A_{ad} = \sigma_h + \sigma_{dh} - \sigma_m, \quad \gamma_{ad} = \gamma + \gamma_d - \gamma_m,$$

где  $\sigma_h$ ,  $\gamma$ ,  $\sigma_{dh}$ ,  $\gamma_d$  — поверхностные натяжение и энергия кремния, контактирующего с воздухом.

Особенность данной задачи, в отличие от аналогичной в [9], состоит в том, что вследствие наличия фазового перехода ( $\alpha \leftrightarrow \beta$ ) для ее решения использовались нетривиальные, но физически обоснованные в [5] (для двух областей) соотношения, которые представим как критериальные

1) ( $T < 575^\circ\text{C}$ )  $\sigma_m(\text{системы Pb-кварц}) \Rightarrow 0.786 \text{ N/m}$ .

2)  $\gamma(\text{кварц}) \Rightarrow \min$ ;  $\sigma_h(\text{кварц}) \Rightarrow \min$ , а также ограничительные соотношения для кварца

$$t > 575^\circ\text{C}, \quad \gamma = [0.4 \div 1.416 \text{ J}/\text{m}^2],$$

$$\sigma_h = [0.546 \div 1 \text{ N}/\text{m}]$$

и добавочное условие, полученное на основе обработки экспериментальных результатов [5,6]

$$\sigma_m > K_R \gamma.$$

Здесь  $K_R$  — множитель для согласования размерностей ( $K_R = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^2 / (\text{m} \cdot \text{J})$ ) в соотношении Херинга [10]

$$\sigma_h = K_R \left( \gamma + \Omega \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \Omega} \right)_T \right),$$

связывающем поверхностное натяжение  $\sigma_h$  и поверхностную энергию  $\gamma$ ,  $\Omega$  — площадь поверхности тела,  $\left( \frac{\partial \gamma}{\partial \Omega} \right)_T$  — характеризует изменение поверхностной энергии в процессе деформации.

В справочной литературе отсутствуют однозначные величины физических констант в широком интервале

температур для элементов исследуемой системы, необходимые для расчетов по методике [9]: модуля Юнга, поверхностного натяжения кварца, свинца, а также их поверхностной энергии.

В связи с этим, для нахождения числовых значений необходимых параметров использовались результаты экспериментальных исследований, приведенные в периодической литературе, усредненные их значения из разных источников, а также, в случае необходимости, экстраполированные в исследуемом диапазоне температур. Основные этапы таких процедур приведены далее.

2.1. Физические параметры для Pb. Температурная зависимость поверхностного натяжения в пределах температур ( $327.4 \div 575^\circ\text{C}$ ) принимается согласно [11] в виде

$$\sigma_{dh} = \sigma_{Pb} = 0.4727 \pm 0.000085(t - t_0), \quad t_0 = 560^\circ\text{C}. \quad (1)$$

В жидкой фазе зависимость поверхностной энергии для Pb от температуры линейная в диапазоне температур ( $327.4 - 575^\circ\text{C}$ ) и принимает вид [12]

$$\gamma_d = \gamma_{Pb} = 0.452 \pm 0.000085 \cdot (t - t_0), \quad t_0 = 560^\circ\text{C}, \quad (2)$$

а температурный коэффициент изменения равен [11]

$$\Delta \gamma_d / \Delta T = (\Delta \sigma_{dh} / \Delta T) / K_R = 0.000085 \text{ J}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}). \quad (3)$$

Для твердой фазы в интервале температур ( $600.4 - 0 \text{ K}$ ) зависимость поверхностной энергии от температуры линейна [12] и соответствует уравнению

$$\gamma_d = \gamma_{Pb} = 0.54 \pm 0.000117 \cdot (t - t_0), \quad t_0 = 327.4^\circ\text{C}. \quad (4)$$

Учитывая соотношение Херинга [10], получим аналогично температурный коэффициент изменения поверхностного натяжения

$$\Delta \sigma_{dh} / \Delta T = K_R \cdot \Delta \gamma_d / \Delta T = 0.000117 \text{ N}/(\text{m} \cdot \text{K}). \quad (5)$$

При фазовом переходе Pb ( $327.4^\circ\text{C}$  — точка плавления)  $\gamma_d$  изменяется от 0.452 до  $0.54 \text{ J}/\text{m}^2$ , т.е. на величину  $0.088 \text{ J}/\text{m}^2$ . Тогда, согласно соотношению Херинга [10], изменение  $\sigma_{dh}$  принимается для свинца равным аналогичной величине.

2.2. Физические параметры для кварца. В литературе приведен очень широкий диапазон поверхностных натяжений  $\sigma_h = 0.546 \div 1 \text{ N}/\text{m}$  [напр. 5,13], поэтому для расчетов принято среднее значение:  $\sigma_h = 0.77 \text{ N}/\text{m}$ . Температурный коэффициент изменения поверхностного натяжения для кварца согласно [5] в диапазоне температур ( $848 - 0 \text{ K}$ ) принимается линейным

$$\Delta \sigma_h / \Delta T = 0.000239 \text{ N}/(\text{m} \cdot \text{K}).$$

Аналогично, для поверхностной энергии в результате усреднений [14,15], принят диапазон изменений  $\gamma = 0.4 \div 1.416 \text{ J}/\text{m}^2$ .

Учитывая пропорциональную зависимость между поверхностным натяжением  $\sigma_h$  и поверхностной энергией  $\gamma$ , принимаем для кварца в интервале температур

(848 ÷ 0 К) температурный коэффициент изменения поверхностной энергии в виде

$$\Delta\gamma/\Delta T = 0.0000239 \text{ J}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}).$$

Для расчетов, кроме того, использовались следующие значения модуля Юнга, коэффициента Пуассона и числа атомов в единице объема [13,16]

$$E_- = 16 \text{ GPa}; \nu_- = 0.44; q_- = 3.3 \cdot 10^{28} \text{ 1/m}^3 \text{ — (Pb);} \tag{6}$$

$$E_+ = 78 \text{ GPa}; \nu_+ = 0.17; q_+ = 15 \cdot 10^{28} \text{ 1/m}^3 \text{ — (кварц).} \tag{7}$$

### 3. Результаты расчетов и их обсуждение

На рис. 1 и 2 приведены температурные зависимости двух наиболее чувствительных параметров: энергии межфазного взаимодействия и межфазного натяжения в системе Pb–кварц, полученные в результате решения

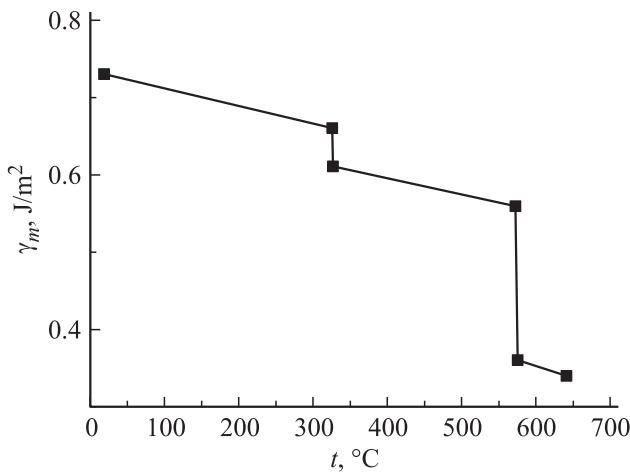


Рис. 1. Температурная зависимость энергии межфазного взаимодействия в системе кристаллический кварц–Pb.

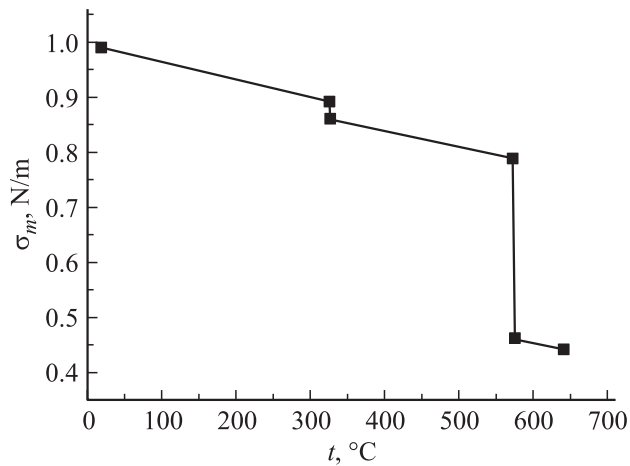


Рис. 2. Температурная зависимость межфазного натяжения в системе кристаллический кварц–Pb.

контактных задач сопряжения физико-механических полей на границе сред с помощью модели, изложенной в [9]. Как видно, в интервале температур (0–650°C) при общей тенденции линейного уменьшения  $\gamma_m$  с ростом температуры, на зависимости  $\gamma_m(t)$  наблюдаются две ступеньки изменения межфазной энергии. В частности, первой (327°C) соответствует небольшое уменьшение  $\gamma_m$ , обусловленное фазовым переходом твердая фаза (тв) (Pb)–жидкая фаза (ж) (Pb) при неизменном структурном состоянии кварцевой подложки. Второй — соответствует более существенный „прыжок“ исследуемого параметра и наблюдаемый при температуре фазового перехода ( $\alpha \leftrightarrow \beta$ ) (575°C) в системе (Pb)–кристаллический кварц. Последний переход, как известно, происходит за счет структурной перестройки атомов поверхности AT-среза кристаллического кварца [5].

Как следует из рис. 1 и 2, наибольшие изменения межфазных параметров реализуются при температуре фазового перехода ( $\alpha \leftrightarrow \beta$ ), равной 575°C. По чувствительности исследуемых параметров изменение межфазного натяжения превалирует над изменением межфазной энергии примерно на 40%. Кроме того, изменения исследуемых параметров в температурной точке 327°C (плавление свинца) имеют значительно меньшую величину, чем при структурном фазовом переходе ( $\alpha \leftrightarrow \beta$ ). Таким образом, межфазное натяжение  $\sigma_m$  является наиболее чувствительным параметром межфазного взаимодействия по сравнению с другими энергетическими и адгезионными характеристиками  $\gamma_m, \gamma_{ad}, A_{ad}$ . Следует отметить, что температурные коэффициенты  $\Delta\gamma_m/\Delta T$  на начальной (575 ÷ 327.4°C) и конечной (327.4 ÷ 20°C) стадиях отличаются несущественно (примерно на 30%). В то же время для межфазного натяжения температурная чувствительность является практически одинаковой для обоих участков.

С целью установления взаимной связи между исследуемыми параметрами рассчитан коэффициент корреляции. В частности,

$$K(\sigma_m, \gamma_m) = 0.992; \quad K(A_{ad}, \gamma_{ad}) = 0.798;$$

$$K(z_1, z_2) = K\left(\frac{\gamma_m}{\gamma_{ad}}, \frac{\sigma_m}{A_{ad}}\right) = 0.751;$$

$$K(\sigma_m, A_{ad}) = 0.860; \quad K(\gamma_m, \gamma_{ad}) = 0.976. \tag{8}$$

Т.е., значения  $K(\sigma_m, \gamma_m), K(\gamma_m, \gamma_{ad})$  свидетельствуют о том, что зависимости между парами параметров ( $\sigma_m, \gamma_m$ ), ( $\gamma_m, \gamma_{ad}$ ) близкие к функциональным, в остальных трех случаях наблюдается хорошая корреляция.

В результате расчетов установлено, что энергии адгезионных связей и работы адгезии в исследованных системах обладают также значительной температурной чувствительностью и отображают фазовый переход в Pb характерной „ступенькой“ изменения обоих параметров  $\gamma_{ad}, A_{ad}$ .

Приведенные результаты дают основания для утверждения о чувствительности параметров межфазного взаимодействия к структурным свойствам подложки или, в

Таблица 1.

№ п/п	Параметры	Система		
		Кварц–Pb	NaCl–Pb	KCl–Pb
1	$\Delta\sigma_{mPb}$ , N/m	0.03	0.15	0.11
2	$\Delta\sigma_{m \text{ кварц}}$ , N/m	0.33	–	–
3	$\Delta\gamma_{mPb}$ , J/m <sup>2</sup>	0.05	0.09	0.18
4	$\Delta\gamma_{m \text{ кварц}}$ , J/m <sup>2</sup>	0.19	–	–
5	$\Delta\sigma_m/\Delta T _{Pb}$ , N/(m·K) НТ(327 ÷ 20)°C	$3.3 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$
6	$\Delta\sigma_m/\Delta T _{Pb}$ , N/(m·K) (ВТ) (640–576)°C	$3.1 \cdot 10^{-4}$	$8.3 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$
7	$\Delta\gamma_m/\Delta T _{Pb}$ , J/(m <sup>2</sup> ·K) (НТ)(327 ÷ 20)°C	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$
8	$\Delta\gamma_m/\Delta T _{Pb}$ , J/(m <sup>2</sup> ·K) (ВТ) (737–350)°C	$8.3 \cdot 10^{-4}$	$5.2 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$
9	$\sigma_m _{585^\circ C}$ , N/m	–	0.51	0.51
10	$\gamma_m _{585^\circ C}$ , J/m <sup>2</sup>	–	0.34	0.34
11	$\sigma_m _{640^\circ C}$ , N/m	0.44	0.48	0.49
12	$\gamma_m _{640^\circ C}$ , J/m <sup>2</sup>	0.34	0.34	0.33

Примечание. Характерные энергетические параметры межфазного взаимодействия в системах кристаллический кварц–Pb и (NaCl, KCl)–Pb ( $\Delta\sigma_m$  и  $\Delta\gamma_m$  — абсолютные изменения межфазного натяжения и межфазной энергии соответственно, в процессе фазового перехода (Pb соответствует фазовому переходу тв–ж, кварц — переходу типа  $\alpha \leftrightarrow \beta$ );  $\Delta\sigma_m/\Delta T^\circ$ ,  $\Delta\gamma_m/\Delta T^\circ$  — температурная чувствительность поверхностного натяжения и поверхностной энергии соответственно;  $\sigma_m|_t$  и  $\gamma_m|_t$  — значения межфазного натяжения и межфазной энергии при температуре  $t$ ). (НТ) и (ВТ) — обозначения низкотемпературного (20 ÷ 327°С) и высокотемпературного (327 ÷ 575°С) участков.

общем случае, одного из элементов взаимодействующей системы.

Эффективным структурным фактором, влияющим на величину межфазного взаимодействия является также не только кристаллическая структура, но и тип химической связи базового элемента (подложки). Аргументом в пользу такого утверждения являются результаты расчетов энергетических параметров для систем, обладающих существенно отличным от кристаллического кварца типом химической связи подложки.

На рис. 3 приведена температурная зависимость энергии межфазного взаимодействия в системах Pb–NaCl и

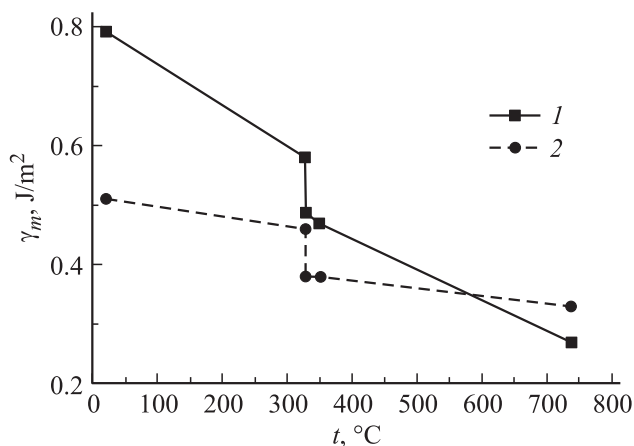


Рис. 3. Температурная зависимость энергии межфазного взаимодействия в системах: 1 — NaCl–Pb; 2 — KCl–Pb.

Pb–KCl. Подложки NaCl и KCl, как известно, обладают ионным типом химической связи, а в исследованном интервале температур им не свойственны структурные фазовые переходы. В качестве исходных параметров для расчетов использованы экспериментальные результаты работы [6]. Значения физических констант для NaCl, KCl взяты из [16], а для Pb рассчитаны с использованием соотношений, аналогичных (1)–(7). Для согласования с экспериментальными результатами [6], в настоящей работе учитывалась температурная зависимость модуля Юнга подложек NaCl, KCl согласно [17,18].

Прежде всего, в системах Pb–NaCl и Pb–KCl во всем исследованном интервале температур энергия межфазного взаимодействия принимает существенно отличное по сравнению с системой Pb–кварц значение, что обусловлено изменением типа и величины межмолекулярного взаимодействия в системе Pb–подложка. Кроме того, как и в случае для системы Pb–кварц, параметры  $\gamma_m$  и  $\sigma_m$  являются чувствительными к фазовому переходу Pb–Pb, и им соответствуют относительно небольшие „ступеньки“ изменений энергетических характеристик межфазного слоя и параметров состояния при температуре плавления Pb (рис. 2).

Для сравнения и обсуждения конкретных особенностей межфазного взаимодействия в исследованных системах в табл. 1 приведены характерные параметры, следующие из температурных зависимостей параметров  $\gamma_m$  и  $\sigma_m$ .

Температурная чувствительность изменения межфазной энергии (20 ÷ 327°С) и в системе Pb–NaCl до точки

Таблица 2.

№ п/п	Типы контактирующих сред	Тип химической связи подложки	$\gamma_m$ , J/m <sup>2</sup>	$\sigma_m$ , N/m	$A_{ad}$ , N/m	$\gamma_{ad}$ , J/m <sup>2</sup>	$Z_1$	$Z_2$
1	Ni–Pb	металлический	0.15	0.23	3.06	2.88	0.05	0.08
2	Co–Pb	»	0.14	0.22	2.98	2.90	0.08	0.07
3	Ge–Pb	ковалентный	0.43	0.52	1.21	1.6	0.33	0.43
4	Si–Pb	»	0.91	1.32	0.63	0.846	1.08	2.08
5	$\alpha$ -кварц–Pb(АТ-среэ)	ковалентно-ионный	0.49	0.86	1.14	1.35	0.69	0.64
6	NaCl–Pb	ионный	1.12	0.78	0.21	0.16	4.88	3.71
7	KCl–Pb	»	0.51	0.75	0.06	0.25	3	12.5

Примечание. Сравнение энергетических параметров межфазного взаимодействия по типу химической связи подложки ( $t = 20^\circ\text{C}$ ) ( $\gamma_m$  — межфазная энергия,  $\sigma_m$  — межфазное натяжение,  $A_{ad}$  — работа адгезии,  $\gamma_{ad}$  — энергия адгезионных связей,  $Z_1 = \gamma_m/\gamma_{ad}$ ,  $Z_2 = \sigma_m/A_{ad}$  — безразмерные параметры).

фазового перехода Pb почти в 3 раза превышает аналогичное значение для системы Pb–кварц. После фазового перехода в Pb–ж Pb при увеличении температуры коэффициент  $\Delta\gamma_m/\Delta T$  несколько уменьшается (табл 2). Таким образом, в твердотельной системе тв Pb–тв NaCl данный коэффициент температурной чувствительности приблизительно в 1.6 раза больше, чем в ж Pb–тв NaCl. Обращает на себя внимание низкая температурная чувствительность параметров  $\gamma_m$  и  $\sigma_m$  в системе кварц–Pb, по сравнению с NaCl–Pb. Еще меньшим температурным изменениям подвержена межфазная энергия в системе KCl–Pb, а коэффициенты  $\Delta\gamma_m/\Delta T$  являются близкими для низкотемпературных (НТ) и высокотемпературных (ВТ) участков.

Интересные результаты обнаруживает температурная зависимость межфазного натяжения. В частности, для Pb–NaCl межфазное натяжение обладает большей температурной чувствительностью, чем в системе Pb–кварц, и  $\Delta\sigma_m/\Delta T$  является одинаковым для НТ- и ВТ-участков температурной зависимости. В Pb–KCl этот коэффициент  $\Delta\sigma_m/\Delta T$  одинаковый для НТ- и ВТ-участков (Т), однако по величине значительно меньше, чем в предыдущих системах.

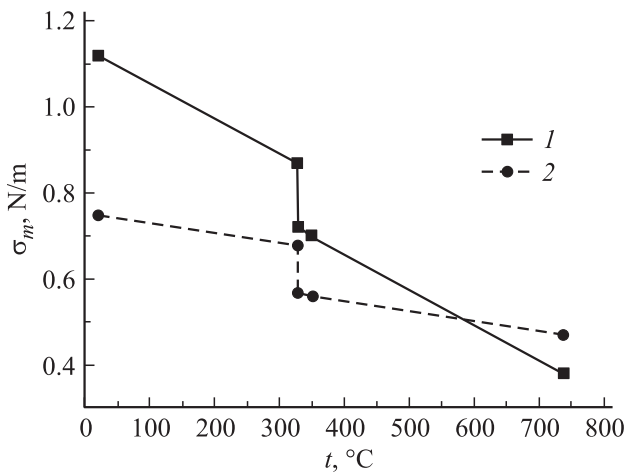


Рис. 4. Температурная зависимость межфазного натяжения в системах: 1 — NaCl–Pb; 2 — KCl–Pb.

Как видно, в системе Pb–KCl влияние подложки на межфазное взаимодействие очевидно менее значительно, чем для кварц–Pb, но сравнимо по величине с аналогичными значениями в системе Pb–NaCl. Вследствие этого величина „прыжка“  $\sigma_m$  при фазовом переходе Pb превалирует над аналогичным в системе кварц–Pb почти в 4 раза (0.03 и 0.11 N/m), а  $\gamma_m$  — в 3.5 раза (0.05 и 0.18 N/m).

Примечательно, что в меру увеличения температуры после фазового перехода (ВТ-область) различия в численных значениях параметров  $\gamma_m$  и  $\sigma_m$  для разных систем (кварц–Pb, Pb–NaCl и Pb–KCl) сводятся к минимуму и, к примеру, для фиксированной температуры (640°C) принимают близкие ( $\sigma_m$ ) или одинаковые ( $\gamma_m$ ) значения (табл. 1). Важной особенностью является факт наличия температурной точки 585°C, в которой значения  $\gamma_m$  и  $\sigma_m$  для обеих систем Pb–NaCl и Pb–KCl принимают соответственно одинаковые значения, то есть не зависят от типа подложки (рис. 3 и 4).

Таким образом, эффективным фактором, влияющим на энергетические параметры межфазного взаимодействия является не только кристаллическая структура, но и тип химической связи базового элемента (подложки). Такой вывод подтверждается сравнительными результатами расчетов энергетических параметров для систем, обладающих альтернативными типами химической связи подложки (табл. 2). Однако параметрами, селективно чувствительными к такому виду изменений в электронной структуре, являются только работа адгезии и энергия адгезионных связей.

Как видно, для ковалентных систем данные энергетические параметры  $A_{ad}$ ,  $\gamma_{ad}$  значительно превышают аналогичные для ионных с относительным их различием в 3–10 раз. В то же время другие параметры межфазного взаимодействия — межфазная энергия и межфазное натяжение в пределах каждой группы могут существенно отличаться в силу их большой чувствительности к фазово-химическому состоянию поверхности.

Таким образом, в ряду анализируемых систем наибольшее значение данные параметры  $\sigma_m$ ,  $\gamma_m$ ,  $A_{ad}$ ,  $\gamma_{ad}$  принимают в системах с подложкой, обладающих металлическим типом связи. Далее следуют ковалентные систе-

мы, для которых эти параметры меньше, более чем в два раза. Ионные системы характеризуются наименьшим значением работы адгезии, а также энергии адгезионных связей и приобретают значения в 6–8 раз меньше, чем для предыдущих ковалентных систем.

#### 4. Выводы

1. На основе термодинамического подхода и основных соотношений физики поверхности с использованием экспериментальных результатов рассчитаны энергетические параметры межфазного взаимодействия: энергия межфазного взаимодействия, межфазное натяжение, работа адгезии и энергия адгезионных связей в системах кристаллический кварц (АТ-срез)–Pb и (NaCl, KCl)–Pb. Получены конкретные числовые значения этих параметров в широком температурном диапазоне.

2. Исследованы температурные зависимости энергетических параметров межфазного взаимодействия при учете структурного фазового перехода в подложке кварца ( $\alpha \leftrightarrow \beta$ ) и фазового перехода в Pb типа тв–ж. Проведено сравнение температурной чувствительности этих параметров для различных подложек (кристаллический кварц (АТ-срез), монокристаллы NaCl и KCl).

3. Установлено, что структурный фазовый переход в кристаллическом кварце ( $\alpha \leftrightarrow \beta$ ) при температуре перехода  $575^\circ\text{C}$  сопровождается „прыжком“ всех исследованных параметров межфазного взаимодействия. В силу такой чувствительности энергетических и адгезионных параметров предложенная и апробированная на примерах результатов данной работы методика может быть использована для прогнозирования возможных структурных изменений поверхности твердых тел и фазовых переходов.

4. Установлено, что фазовый переход тв Pb–ж Pb при температуре плавления свинца  $327.5^\circ\text{C}$  независимо от типа подложки также сопровождается „прыжком“ всех параметров межфазного взаимодействия, величина которых, однако, меньше, чем в случае структурного фазового перехода типа  $\alpha \leftrightarrow \beta$  в системе кристаллический кварц–Pb.

5. Для систем NaCl–Pb и KCl–Pb установлено наличие температурной точки ( $585^\circ\text{C}$ ), при которой значения параметров  $\gamma_m$  и  $\sigma_m$ , соответственно, принимают одинаковые численные значения.

6. На основании сравнений энергетических параметров в системах Ni–Pb, Ge–Pb, Si–Pb (с этой целью использована информация, изложенная в работе [9]), кристаллический кварц–Pb, NaCl–Pb и KCl–Pb установлено селективное влияние типа химической связи базовой подложки на работу адгезии и энергию адгезионных связей, которые являются важными характеристиками межфазного взаимодействия. В частности, показано, что наибольшее значение работы адгезии и энергии адгезионных связей приобретают в системах с подложками, обладающими металлическим типом химической связи.

#### Список литературы

- [1] Б.Д. Сумм. Физико-химические основы смачивания и растекания. Химия, М. (1976). 486 с.
- [2] В.И. Ниженко, Л.И. Флока. Поверхностное натяжение металлов и сплавов. Metallurgia, М. (1981). 421 с.
- [3] М.П. Смирнов. Рафинирование свинца и переработка полупродуктов. Metallurgia, М. (1977). 280 с.
- [4] Г.Т. Гладких, С.Г. Дукаров, А.П. Крышгаль, В.И. Ларин, В.Н. Сухов, С.И. Богатыренко. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках. ХНУ, Харьков (2004). 276 с.
- [5] А.Х. Дышкова, А.М. Кармоков. Письма в ЖТФ. **37**, 1 (2011).
- [6] А.Х. Дышкова, А.М. Кармоков, О.А. Молоканов, Б.Н. Нагоев. Конденсированные среды и межфазные границы. **14, 29** (2012).
- [7] С. де Гроот, П. Мазур. Неравновесная термодинамика. Пер. с англ. Мир, М. (1964), 456 с.
- [8] N. Eustathopoulos J.-C, Joud. Current Topics Mater. Sci. **4**, 281 (1980).
- [9] Б.П. Коман, В.Н. Юзевич. ФТТ **54**, 1335 (2012).
- [10] C. Herring. Surface Tension as a Motivation for Sintering. In: Physics of Powder Metallurgy / Ed. W.E. Kingston. McGraw-Hill, N. Y. (1951). P. 568.
- [11] D.W.G. White. Metallurgical and Materials Transactions B **2**, 3067 (1971).
- [12] C. Bombis, A. Emundts, M. Nowicki. Surf. Sci. **511**, 83 (2002).
- [13] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, М.Г. Шлягин. ЖТФ **76**, 74 (2006).
- [14] W.F. Brace, J.B. Walsh. Am. Mineralogist **47**, 1111 (1962).
- [15] Parks, A. George. J. Geophys. Res. **89**, 3997 (1984).
- [16] Таблицы физических величин. Справочник. Атомиздат, М. (1976). 1006 с.
- [17] Э.Г. Соболева. Автореф. канд. дис. ЮТИ, Юрга (2010). 21 с.
- [18] Дж. Гилман. УФН **53**, 3455 (1963).