

ФИЗИКА НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ

УДК 532.6

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ К РАСЧЕТУ ИЗБЫТОЧНОЙ СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ДИСКООБРАЗНОЙ КАПЛИ

Н.Ю. Сдобняков, А.А. Румянцев

Тверской государственной университет,
кафедра теоретической физики

Исследована зависимость удельной свободной избыточной энергии смачивающего слоя конечного размера (дискообразной капли) от толщины и от поперечного размера (радиуса). Рассмотрение смачивающих слоев на основе статистической термодинамики позволило уточнить границы и условия применимости концепции подобия применительно к модели леннард-джонсовской системы.

Введение. Поликристаллические и аморфные пленки широко применяются в различных областях науки и техники, в том числе в микроэлектронике. В тонкопленочной технологии используются в основном методы прямого получения твердых пленок, минуя жидкое состояние (газофазная конденсация, вакуумное напыление и др.). Однако с развитием нанотехнологии могут оказаться перспективными и другие методы получения тонких пленок, в том числе основанные на затвердевании и кристаллизации жидких смачивающих слоев. Кроме того, свойства и устойчивость твердых пленок имеют непосредственное отношение к механизмам их конденсационного роста, которые исследованы в основном применительно к тонким жидким пленкам. При переходе к нанометровым толщинам особое значение приобретает проблема фазового состояния тонких пленок. С термодинамической точки зрения эта проблема сводится к размерной зависимости температуры плавления, хотя, строго говоря, при переходе к наноразмерным системам подразделение пленок на твердые и жидкие приобретает условный характер. Проблема фазового состояния тонких пленок имеет непосредственное отношение к проблемам получения наноразмерных структур и определения рабочего температурного интервала нормального функционирования соответствующих наноразмерных элементов электронных схем и других устройств. Исследование жидких пленок, включая смачивающие слои, – обширная и сложная область физической и коллоидной химии. Большой вклад в развитие этого направления внесли работы академика Б.В. Дерягина (ИФХ РАН) и его учеников. Благодаря работам Б.В. Дерягина с сотрудниками, А.И. Русанова, Б.В. Гошева и И.Б. Иванова значительное развитие получила термодинамика тонких пленок, без которых невозможна правильная интерпретация свойств пленок. Вместе с тем, термодинамическое рассмотрение тонких пленок связано с рядом еще не решенных проблем.

Целью работы являлось исследование зависимости удельной свободной избыточной энергии смачивающего слоя конечного размера (дискообразной капли) от толщины и от поперечного размера (радиуса). Практическая значимость данной работы обуславливается тем, что тонкие пленки широко используются в различных областях науки и техники, в том числе в микроэлектронике [1; 2]. С развитием нанотехнологии могут оказаться перспективными методы получения тонких пленок, основывающиеся на затвердевании и кристаллизации жидких смачивающих слоев. Кроме того, свойства и устойчивость твердых пленок имеют непосредственное отношение к устойчивости соответствующих жидких пленок и механизмам их конденсационного роста. Большое значение приобретает и проблема фазового состояния тонких пленок, имеющая непосредственное отношение к их получению и определению рабочего температурного интервала функционирования соответствующих наноразмерных элементов.

Методы возмущений широко используются в физике, астрономии и физической химии. Теория возмущений является наиболее широко распространенным инструментом количественных исследований структуры и термодинамических свойств однородных жидкостей. Она основывается на том факте, что структура плотной среды, состоящей из простых молекул, определяется в первую очередь силами отталкивания между молекулами. Силы притяжения связывают систему в единое целое и обуславливают существование состояний с высокой плотностью при низком внешнем давлении. Термодинамические эффекты сил притяжения можно оценить путем усреднения энергии притяжения по структуре, определяемой силами отталкивания.

При описании слоев конечного размера возникают вопросы о том, как описывать размерную зависимость избыточной свободной энергии таких объектов, и о том, насколько правомерно для них использование понятия расклинивающего давления. В данной работе термодинамическое подобие смачивающих слоев интерпретируется на молекулярно-кинетическом уровне на примере леннард-джонсовских систем. Для этого на основе термодинамической теории возмущений (ТТВ) было получено выражение для удельной свободной избыточной энергии смачивающего слоя. Направление исследования, связанное с применением ТТВ для расчета избыточной свободной энергии малых объектов было заложено Л.М. Щербаковым, который, однако, ограничился лишь оценкой удельной свободной поверхностной энергии малой капли [3]. В дальнейшем это направление было развито руководителем данной работы и его учениками применительно к расчету избыточной свободной энергии малых капель различной природы [4–6] и нанокристаллов [7]. К смачивающим слоям указанный метод применяется впервые в данной работе. Полученное нами выражение для удельной свободной избыточной энергии бесконечно протяженного смачивающего слоя совпадает с формулой, полученной ранее известным американским физико-химиком Э. Рукенштейном [8].

Анализ смачивающих слоев на основе статистической термодинамики позволил уточнить границы и условия применимости концепции подобия в модели леннард-джонсовской системы. Развитые нами методы и подходы могут быть использованы при разработке режимов формирования смачивающих слоев, а также для получения на их основе аморфных и кристаллических пленок.

Расчет избыточной свободной поверхностной энергии дискообразной капли. Как уже отмечалось выше, Э. Рукенштейн [8] предложил воспользоваться выражением для избыточной свободной энергии бесконечного слоя и записать избыточную свободную энергию дискообразной капли $G_{\text{общ}}$ как сумму свободной энергии соответствующего участка бесконечного слоя и боковой поверхности, которая рассматривается как макроскопическая межфазная поверхность цилиндрической формы:

$$G_{\text{общ}} = G_{\text{пл}} + G_{\text{ст}} = \pi R^2 G + 2rh\sigma_{\text{лг}},$$

где $\sigma_{\text{лг}}$ – межфазное натяжение системы «жидкость–газ».

Вместе с тем исследованию дискообразной конфигурации отвечает изучение еще одного размерного эффекта – зависимости свободной энергии от размера (диаметра) слоя. Изучение этого размерного эффекта позволяет определить границы применимости концепции расклинивающего давления, которое, вообще говоря, было введено лишь применительно к бесконечным квазиплоским слоям. В данной работе поставлена задача более корректного вывода (на основе ТТВ) выражения для избыточной свободной энергии дискообразной капли радиуса R и высоты h , находящейся на твердой поверхности.

В данном случае возмущение обусловлено выделением дискообразного объема радиуса R и толщины h из массивной жидкости и размещением данного фрагмента на твердой массивной фазе (рис. 1). Возмущению, связанному с выделением диска из массивной жидкости, отвечает энергия $-U_{12}^{(11)} > 0$. В свою очередь, появление жидкого диска на твердой подложке дает нам отрицательный вклад в потенциальную энергию $U_{12}^{(12)}$. Тогда суммарная энергия возмущения будет равна

$$\Psi = U_{12}^{(12)} - U_{12}^{(11)} \quad (1)$$

откуда для удельной избыточной поверхностной энергии малого диска имеем

$$\omega = \frac{\Psi}{S_{\text{пл}}} = \frac{U_{12}^{(12)} - U_{12}^{(11)}}{\pi R^2} \quad (2)$$

Расчет энергии взаимодействия с твердой полубесконечной подложкой и газообразной фазой полностью аналогичен случаю бесконечного слоя, поэтому мы будем использовать следующее соотношение [9]:

$$U_{12}^{(12)} = \int_{a_{12}}^h u_{12}(z) n_1 dz = -\frac{8\pi n_1 n_2 \varepsilon_{12} a_{12}^4}{720} \left(\left(\frac{a_{12}}{h} \right)^8 - 30 \left(\frac{a_{12}}{h} \right)^2 + 29 \right), \quad (3)$$

где a_{12} – линейный параметр парного потенциала; ε_{12} – энергетический параметр; n_i – концентрация молекул в i -ой фазе;

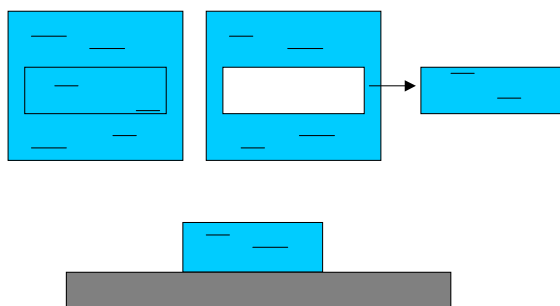


Рис. 1. Схема применения метода ТТВ для случая дискообразной капли

Более подробно мы остановимся на расчете энергии взаимодействия дискообразной капли со своим окружением. Пусть выбранная нами молекула находится на расстоянии ξ от центра диска (рис. 2, а), и на некоторой высоте Z ($Z \leq h$), где h – толщина диска (рис. 2, б), тогда определим расстояние данной молекулы до краев диска. Для этого введем величины ρ_0, φ .

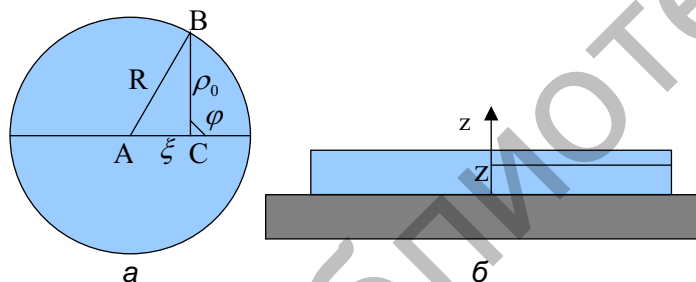


Рис. 2. Диск на твердой подложке: а – вид сверху, б – вид сбоку

Рассмотрим треугольник ABC. Из теоремы косинусов следует, что

$$R^2 = \xi^2 + \rho^2 - 2\xi\rho \cos \varphi, \quad \rho^2 - 2\rho\xi \cos \varphi + \xi^2 - R^2 = 0,$$

$$\rho_{1,2} = \xi \cos \varphi \pm \sqrt{\xi^2 \cos^2 \varphi - \xi^2 + R^2}.$$

Исключая отрицательное значение квадратного корня, окончательно получим

$$\rho = \sqrt{\xi^2 \cos^2 \varphi - \xi^2 + R^2} + \xi \cos \varphi.$$

Рассмотрим далее энергию взаимодействия одной молекулы с ее окружением в дискообразной конфигурации:

$$U^{(11)} = 2 \int_0^\pi d\varphi \int_{-Z}^{H-Z} dz \int_{\rho_0}^\infty \rho \left\{ \sqrt{\xi^2 \cos^2 \varphi - \xi^2 + R^2} - \xi \cos \varphi \right\} u(r) d\rho =$$

$$= 2 \int_0^\pi d\varphi \int_{-Z}^{H-Z} dz \int_{\rho_0}^\infty \rho \left\{ \sqrt{\xi^2 \cos^2 \varphi - \xi^2 + R^2} - \xi \cos \varphi \right\} \left[-\frac{A}{(\rho^2 + z^2)^3} + \frac{B}{(\rho^2 + z^2)^6} \right] d\rho, \quad (4)$$

где A и B – постоянные.

Окончательное выражение для избыточной свободной энергии дискообразной капли является достаточно громоздким и мы его не приводим.

Анализ результатов расчетов и границ применимости концепции расклинивающего давления. Анализируя выражения для избыточной свободной энергии дискообразной капли можно сделать вывод, что при $R \rightarrow \infty$ выражение для избыточной свободной энергии диска переходит в выражение для избыточной свободной энергии бесконечного слоя, что подтверждает правильность проведенных расчетов. Полученная нами избыточная свободная энергия является функцией R и h . Далее мы введем величину

$$\tilde{\Pi} = -\frac{\partial \omega(R, h)}{\partial h}, \quad (5)$$

которая имеет размерность и смысл расклинивающего давления, хотя расклинивающее давление Π , по Б.В. Дерягину, отвечает модели бесконечного слоя. Достаточно очевидно, что $\tilde{\Pi} \rightarrow \Pi$ при $R \rightarrow \infty$. Определение критерия (соотношения между R и h), отвечающего границе применимости понятия расклинивающего давления, является одной из целей данной работы.

На рис. 3 в приведенных величинах сопоставляются зависимости $\omega^*(h^*)$, при фиксированном $R^* = 30$, полученные по теории Рукенштейна и на основе ТТВ. Как видно из рисунка, вид кривых, полученных с использованием ТТВ и теории Э.Рукенштейна, один и тот же, за исключением области очень малых толщин. Наш подход дает адекватное предельное условие $\omega^* \rightarrow 0$ при $h^* \rightarrow 0$. На рис. 4 представлена зависимость $\omega^*(R^*)$ для случая $h^* = 10$. Видно, что при $R^* > 5$ начинается область, когда ω^* уже перестает зависеть от R , и, следовательно, выражение (5) вполне адекватно отвечает понятию расклинивающего давления. Таким образом, критерий применимости понятия расклинивающего давления сводится к выполнению условий $R \geq h$, $R \geq 5a$.

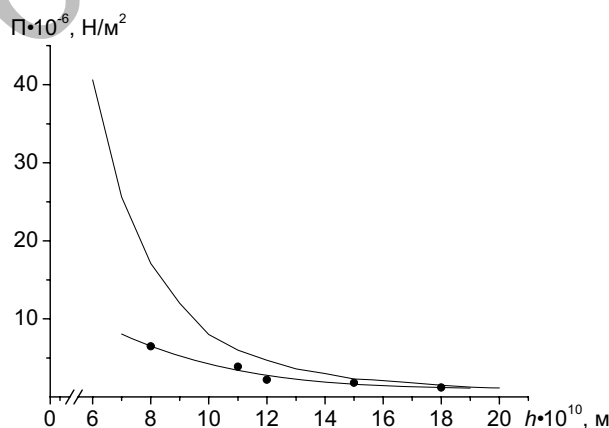


Рис. 3. Сравнение с экспериментом изотермы расклинивающего давления, рассчитанной по формуле для смачивающего слоя декана на поверхности Al

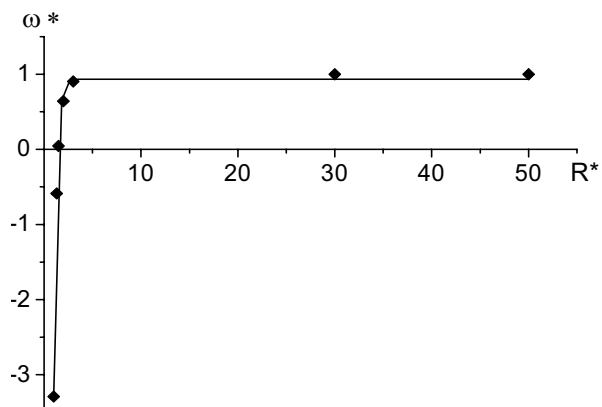


Рис. 4. Зависимость $\omega^*(R^*)$ при постоянной толщине слоя $h^* = 10$

Выводы. Исследована зависимость удельной свободной поверхностной энергии смачивающего слоя конечного размера (дискообразной капли) от его толщины и от поперечного размера (радиуса) и установлены границы применимости концепции расклинивающего давления к смачивающим слоям конечного размера.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (код проекта – 52-850) и «Университеты России» (код проекта УР 05.01.390)) и гранта РФФИ № 04-03-32214-а.

Список литературы

1. Чистиков Ю.Д., Райкова Ю.П. Физико-химические основы технологии микроэлектроники. М.: Металлургия, 1979.
2. Барыбин А.А., Сидоров В.Г. Физико-технологические основы электроники. СПб.: Лань, 2001.
3. Щербakov Л.М. Оценка избыточной свободной энергии малых объектов //Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1964.
4. Базулев А.Н., Самсонов В.М. Исследование размерной зависимости поверхностного натяжения микрокапель металлических расплавов на основе термодинамической теории возмущений //Учен. зап. Твер. гос. ун-та. 2000. Т. 6. С. 90–94.
5. Samsonov V.M., Bazulev A.N., Muravyev S.D. Investigation of the metal microdrop surface tension on the basis of the thermodynamic perturbation theory //High Temperature Capillarity. Abstracts. 2000. P. 165–166.
6. Samsonov V.M., Bazulev A.N., Muravyev S.D. Investigation of the surface tension of metal microdrops on the basis of the thermodynamic perturbation theory //Trans. Joining and Welding Res. Inst. (Osaka). 2001. V. 30. P. 293–298.
7. Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М. Исследование размерной зависимости поверхностного натяжения твердых наночастиц на основе термодинамической теории возмущений //Изв. вузов: Химия и хим. технол. 2003. Т. 46. С. 90–94.
8. Ruckenstein E. Effect of short-range interactions on spreading //J. Colloid Interface Science. 1996. V. 179, № 1. P. 136.
9. Румянцев А.А. Расчет избыточной свободной энергии смачивающего слоя и расклинивающего давления на основе термодинамической теории возмущений //Вестник ТвГУ. Сер. Физика. 2004. № 4(6). С. 154–157.