

УДК 532.612

М.Т. Гладких, В.І. Ларін, О.П.Кришталь
**Про розмірну залежність поверхневої енергії
наночастинок**

*Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, фізичний факультет, пл. Свободи, 4, м. Харків,
E-mail: Vitaliy.I.Larin@univer.kharkov.ua, тел.: 0572-457589*

Виконано аналіз експериментальних результатів по вивченню поверхневих характеристик металевих нанорозмірних частинок. Показано, що дослідження кінетики випаровування малих частинок у вакуумі та вимірювання параметра ґратки дозволяють не тільки одержати інформацію про їхню поверхневу енергію, але і визначити параметри, що характеризують властивості поверхні таких об'єктів. У роботі виконаний також аналіз експериментальних результатів по розмірному ефекту при змочуванні і встановлено, що подібні дослідження дають можливість одержати інформацію про енергію міжфазної границі мікрочастинка-підкладка.

Ключові слова: наночастинки, острівцеві плівки, поверхнева та міжфазна енергії, параметр ґратки, змочування.

Стаття поступила до редакції 19.05.2001; прийнята до друку 30.05.2001

Питома поверхнева енергія малих частинок є однією з найважливіших характеристик, що визначає їхні фізико-хімічні властивості й істотно впливає на поведінку ансамблю таких частинок. Однак відомості про величину питомої поверхневої енергії малих частинок, особливо про її температурну і розмірну залежності, обмежені, що, в основному, обумовлено експериментальними труднощами визначення поверхневої енергії твердих тіл, а малих частинок особливо. Так, наприклад, у [1] відзначається, що точність існуючих експериментальних методів недостатня для того, щоб простежити характер температурної залежності поверхневої енергії у твердій фазі. У деяких роботах поверхнева енергія для твердих малих частинок оцінюється по зменшенню параметра ґратки в припущенні, що це зменшення обумовлене Лапласовим тиском. Автори [2] електроннографічно досліджували анізотропію стиску малих частинок Ві і Zn і

проаналізувавши результати в межах концепції тиску Лапласа одержали результат, що свідчить про деяке збільшення поверхневої енергії зі зменшенням розмірів частинок. Однак, після того як у роботах [3,4] була показана неправомірність використання концепції тиску Лапласа для пояснення ефекту зменшення параметра ґратки в малих частинках, виникли сумніви в правомірності такого підходу відповідно і для оцінок поверхневої енергії малих частинок. У роботах [5,6] було встановлено, що поверхнева енергія для малих твердих частинок і її температурна залежність у широкому температурному інтервалі може бути визначена на підставі експериментальних даних по розмірній залежності їхньої температури плавлення. Таким шляхом отримані дані про поверхневу енергію і її температурну залежність для Au, Al, Pb, Bi, Sn і In [5].

Успішними виявилися також

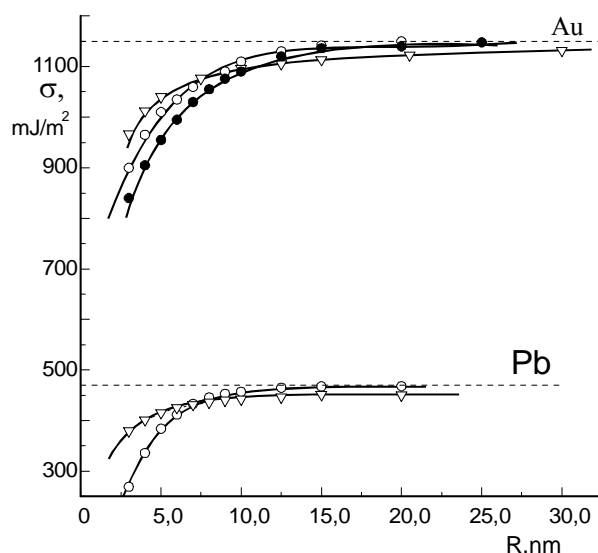


Рис. 1. Розмірна залежність поверхневої енергії від розміру наночастинок Au і Pb (∇ – розрахунок по рівнянню Толмена (1) при $\alpha = 0.29$ нм (Pb), •, ○ – по кінетиці випаровування наночастинок).

дослідження з визначення поверхневої енергії малих частинок, засновані на вивченні кінетики випаровування їх у вакуумі при постійній температурі. Аналіз результатів цих досліджень, виконаний у рамках кінетичної теорії [6,7] для Au і Pb, показав, що поверхнева енергія малих частинок зменшується зі зменшенням їхніх розмірів.

Теоретично питання про залежність поверхневої енергії малої краплі від її радіуса уперше розглянуто Толменом [8], який у рамках Гібсової термодинаміки гетерогенних систем одержав рівняння, що зв'язує поверхневу енергію (σ) краплі з її радіусом кривизни R,

$$\sigma(R) = \sigma_{\infty} (1 + 2\delta_{\infty} / R)^{-1}, \quad (1)$$

де δ - відстань між еквімолекулярною поділяючою поверхнею R_e (вибирається так,

що при $R=R_e$ автоадсорбція дорівнює нулю) і поверхнею натягу, R_H (вибирається так, що $\partial\sigma/\partial R_{R=R_H} = 0$) в даному випадку описує нефізичну зміну поверхневого натягу при зміні радіуса розділу між фазами, індекс ∞ показує, що величина віднесена до масивної фази, або до плоскої поверхні. Слід зазначити, що в цьому розгляді параметр δ не може бути знайдений з геометричних міркувань ні по величині, ні за знаком. Для визначення δ варто використовувати модельні уявлення про структуру перехідного шару реальних систем або експериментальні результати. Тут необхідно вказати, що питання про розмір і структуру перехідної зони (розподіляючої границі) між фазами в двофазній системі є одним з найбільш цікавих і істотних у теорії поверхневих явищ. Відповідь на нього дуже

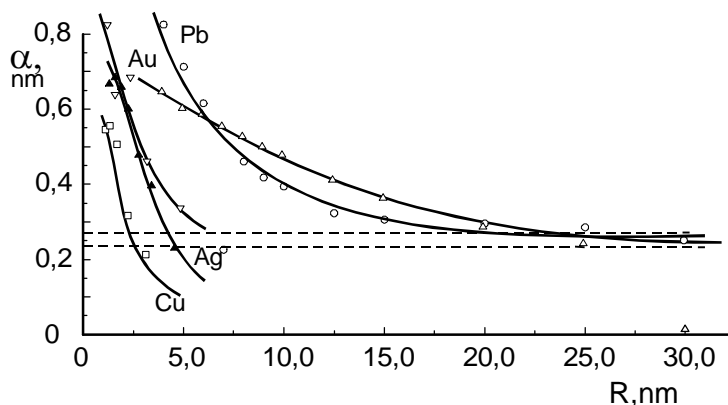


Рис. 2. Зміна параметра α від розміру наночастинок ("1-3" - оцінки по співвідношенню (3), "4,5" - по кінетиці випаровування наночастинок).

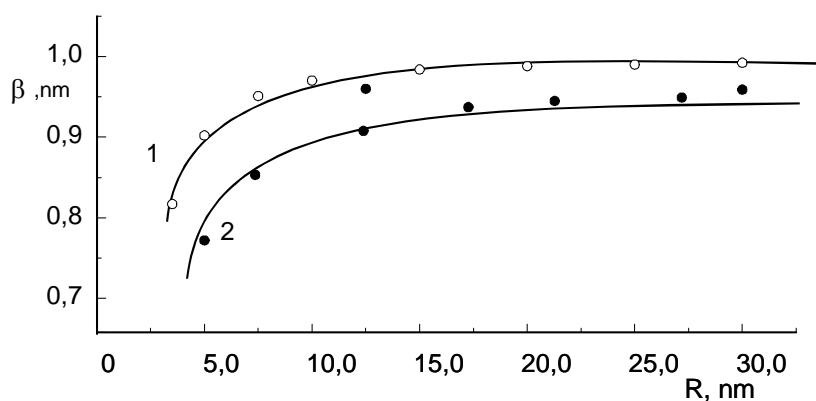


Рис. 3. Залежність параметра β від розміру наночастинок Au (1) і Pb (2).

важлива для вирішення прикладних задач молекулярної фізики, фізики металів, оптики і фізичної хімії поверхонь у цілому. У [9] зроблена спроба вирішення цієї задачі для простої ідеалізованої рідини методами корелятивних функцій і показано, що в цьому випадку перехідний шар має виражену шарувату структуру, що відповідає деякій упорядкованості частинок у ньому. Ця обставина представляється істотною для багатьох явищ фізики поверхонь.

Автори [10] методами статистичної механіки показали, що для металів залежність поверхневої енергії від радіуса краплі може бути представлена у виді (1), але замість δ застосовано параметр α , що відповідає ширині зони переходу між фазами і для металів складає десятки частки нанометрів (тобто по порядку величини це фактично радіус екранування). Оцінка параметра α у рамках електронної теорії металів [11] дає величину $\approx 0,3$ нм. Параметр α для конкретної речовини можна оцінити з емпіричного співвідношення $\alpha/2 = 0,906V_a^{1/3}$ (де V_a -атомний об'єм) [12]. Розрахунок по цьому співвідношенню дає значення параметра $\alpha = 0,24$ нм (Au), $0,29$ нм (Pb), $0,26$ нм (Sn) і $0,30$ нм (Bi).

Дана робота присвячена розгляду можливостей оцінок параметра α на підставі аналізу результатів різних експериментів. У роботі [8] показано, що, використовуючи експериментальні дані по кінетиці випаровування малих частинок у вакуумі можна безпосередньо визначити їхню поверхневу енергію. Методика і результати

визначення поверхневої енергії для малих частинок Au і Pb докладно описані в зазначеній роботі і тому тут будуть використані лише її дані для визначення параметра α . На рис.1 приведені дані роботи [7] для поверхневої енергії малих частинок Au і Pb. Тут же представлені розраховані по рівнянню (1) залежності $\sigma(R)$ при зазначених вище значеннях параметра α . Якісно видно однаковий результат, тобто поверхнева енергія малих частинок зменшується зі зменшенням їхніх розмірів. Аналіз залежностей $\sigma(R)$, визначених з даних по випаровуванню малих частинок (криві 2, 3, 5), показує, що вони апроксимуються рівнянням, аналогічним (1), але із змінним значенням параметра α . Обчислені за цими даними значення приведені на рис. 1, з якого видно, що параметр α трохи збільшується зі зменшенням розмірів частинок. Це вказує на те, що поверхневий шар малої частинки більш «розмитий» у порівнянні з компактним матеріалом.

Цей висновок, пов'язаний з особливостями структури поверхні мікрочастинок, не впливає з термодинамічного опису поверхневих характеристик останніх і може розглядатися як вказівка на те, що параметри, які визначають розмірну залежність поверхневої енергії у свою чергу також можуть залежати від розміру. Область розмірів частинок, коли можливий прояв цих ефектів, така, що розміри мікрофаз повинні бути порівнянні із шириною перехідного шару між ними.

Використання результатів робіт [13,14] по дослідженню фізичних властивостей

кластерів методами молекулярної динаміки дозволяє зробити деякі узагальнення про поверхневі властивості мікрочастинок. По-перше, відповідно до результатів робіт [12,13], для поверхневої енергії кластер є макроскопічною системою, тобто для нього може бути використане таке поняття, як поверхнева енергія. По-друге, динаміка росту кластера при підвищених температурах така, що наступний поверхневий шар починає заповнюватися до закінчення повного заповнення попереднього. Це зокрема повинно призводити до того, що концентрація вакансій у приповерхневому шарі і на поверхні більше об'ємної, а, відповідно, для таких частинок ширина міжфазної перехідної зони "частинка власний пар"

(параметр α) повинна бути більше. Саме на це, як відзначено вище, вказують дані цієї роботи.

Параметр α може бути також оцінений з даних по зменшенню параметра ґратки в малих частинках. Оскільки згідно [2] концепція тиску Лапласа незастосовна для пояснення зміни параметра ґратки в малих частинках, то одним з можливих механізмів пояснення цієї залежності параметра ґратки представляються вакансійний механізм, заснований на обліку збільшеної концентрації вакансій у малих частинках у порівнянні зі значенням для масивних зразків. У роботі [16] показано, що зміна параметра ґратки в малих частинках може бути описана виразом виду

$$\frac{\Delta a}{a_\infty} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V_v}{\Omega} \exp\left(\frac{S}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right) \exp\left(\frac{3\sigma_\infty(1-\alpha/r)\Omega}{rkT}\right), \quad (2)$$

де a і a_∞ – параметри ґратки малої частинки радіуса r і масивного зразка відповідно, $\Delta V_v = \Omega - V_0$ – зміна об'єму при утворенні вакансії, Ω – атомний об'єм, V_0 – об'єм вакансії, $\exp(S/k)$ – множник, пов'язаний зі зміною коливальної ентропії при утворенні вакансії, E_v – енергія утворення вакансії. З (2) впливає вираз для параметра α

$$\alpha = r - \frac{\ln\left(\frac{\Delta a}{a_0}\right) - A}{B} r^2, \quad (3)$$

де

$$A = \ln\left(\frac{1}{3} \frac{\Delta V_v}{\Omega} \exp\left(\frac{S}{k}\right)\right) + \frac{E_v}{kT}, B = \frac{3\sigma_\infty \Omega}{kT}.$$

Видно, що за даними по зміні параметра ґратки для малих частинок можна оцінити параметр α . Такі розрахунки були виконані в цій роботі для Ag, Au і Cu з використанням експериментальних даних по $\Delta a/a_0$ [15]. Оскільки згідно [15,16] розмірне зменшення параметра ґратки обумовлено переважно поверхневими і при поверхневими вакансіями з відповідними енергіями утворення, то при розрахунках використовувалися отримані в роботі [15]

значення енергії утворення вакансій $E_v = 0.3$ еВ, 0.32 еВ, 0.26 еВ для Au, Ag, Cu відповідно. Результати обчислень приведені на рис. 2. Видно, що параметр α , визначений за даними по зміні параметра ґратки також монотонно збільшується зі зменшенням розміру частинок аж до розмірів $\approx 0,15$ нм. Цей розмір, як впливає з результатів робіт [13,14] близький до критичного, і відповідає, вірогідно, границі мала частка-кластер, і нижче цього розміру зазначений підхід, вірогідно, не дійсний.

Отримані результати по розмірній залежності поверхневої енергії мікрочастинок дозволяють одержати також інформацію про енергію міжфазної границі мікрокрапля – підкладка. Для цього варто скористатися результатами роботи [17], у якій досліджено змочування в острівцевих плівках Pb, Bi, Sn, In і Au на вуглецевих підкладках і показано, що крайовий кут змочування θ зменшується для мікрокрапель розміром менш 30 нм. Залежність $\theta(R)$ апроксимується виразом виду

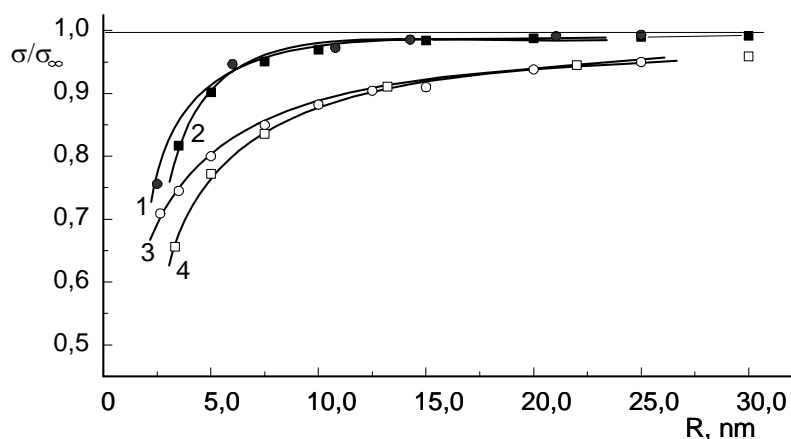


Рис. 4. Зміна поверхневої енергії σ_1 (1– Au, 2– Pb) і міжфазної енергії σ_{lu} (3 – Au, 4 – Pb) від розміру наночастинок.

$$\cos \theta = \cos \theta_{\infty} - \frac{\gamma}{R}, \quad (4)$$

$$\gamma = \alpha + \beta \sigma_{lu}^{\infty} / 2 \sigma_1^{\infty} \sin \theta \text{ і } \sigma_{lu} = \sigma_{lu}^{\infty} (1 - \beta / R), \quad (5)$$

де σ_{lu} – міжфазна енергія границі мікрокрапля-підкладка, яка для малої краплі також залежить від її розміру, а параметр β відповідає ширині кільцевої області, що прилягає до лінії розділу підкладка-крапля-вакуум, у якій енергія взаємодії частинок відрізняється від значення для внутрішньої області міжфазної границі крапля-підкладка [18]. Параметр γ згідно з експериментальними даними виявляється в першому наближенні постійною величиною і дорівнює 11,5 нм (Au) і 14,2 нм (Pb) [16]. Це дає можливість, використовуючи співвідношення (4.5) і залежність $\alpha(R)$, оцінити параметр β для мікрокрапель Au і Pb. Отримані дані приведені на рис. 3, з якого випливає, що параметр β трохи збільшується з ростом розміру частинок, виходячи на постійне значення при розмірах ~ 10 нм для Pb та ~ 20 нм для Au. Результат виглядає природним, оскільки для “великих” частинок ширина змочування кільцевого шару, що примикає до периметра, з енергією взаємодії атомів відмінної від свого об’ємного значення, повинна бути постійною величиною. Зменшення параметра β для малих частинок обумовлено вірогідно відмінністю їх власної поверхневої енергії σ_1 від значення для масивних зразків. Знання залежності $\beta(R)$

дозволяє визначити міжфазну енергію границі мікрокрапля-підкладка σ_{lu} у функції розміру частинок. Отримані результати для мікрокрапель Pb і Au приведені на рис. 4, з якого випливає, що міжфазна енергія σ_{lu} також трохи зменшується зі зменшенням розмірів частинок. Слід також відмітити наступне. По-перше, як видно з рис. 4, у відносних координатах залежності $\sigma_1(R)$ і $\sigma_{lu}(R)$ для обох металів практично збігаються, що, вірогідно, є наслідком ізоморфності їхньої структури. По-друге, зменшення поверхневої енергії для наночастинок обох металів стає помітним, починаючи з розмірів 10-15 нм і стає істотним при розмірах 4-5 нм ($\sigma/\sigma_{\infty} \approx 0,7-0,8$ нм).

Підводячи підсумок, слід зазначити наступне: отримані результати однозначно показують, що поверхнева енергія наночастинок зменшується, починаючи з розмірів 10-15 нм. Аналогічна залежність від розміру виявляється і для міжфазної енергії наночастинок-підкладка. Установлено, що параметри, які визначають розмірну залежність поверхневої енергії наночастинок міжфазної енергії наночастинок-підкладка, також залежать від розміру. Це результат є принципово новим і свідчить про відмінність структури поверхневого шару наночастинок від аналогічних властивостей для частинок мікронних і більш розмірів.

- [1] V. Missol. *A Surface Energy of the unit of phases in metals*. Metallurgy, Moscow 176p.
- [2] Ю.Ф. Комник. *Физика металлических пленок*. Атомиздат, М. сс.45-48 (1979).
- [3] Л.Э. Нагаев. Малые металлические частицы. // *Успехи физ. наук*, **162**(9), с.49-124 (1992).
- [4] И.Д. Морохов, С.П. Чирик, Н.Т. Гладких и др. Размерный вакансионный эффект // *Докл. АН СССР*, **248**(3). сс.603-605 (1979).
- [5] Н.Т. Гладких, Л.К.Григорьева С.В.Дукаров и др. Размерная и температурная зависимость поверхностного натяжения малых металлических частиц // *Физика твердого тела*, **31**(5), сс.13-22 (1989).
- [6] N.T. Gladkikh, S.V. Dukarov, V.I. Larin. Temperature dependence of surface energy of solids // *Functional materials*, **1**(2), pp.49-53 (1994).
- [7] V.I. Larin. Determination the surface energy of small particles from their evaporation kinetics // *Functional materials*, **5**(1), pp.104-108 (1998).
- [8] R.C. Tolmen. The effect of droplet size in surface tension // *Chem. Phys.*, **13**, pp.333-337 (1948).
- [9] И.З. Фишер. *Статистическая теория жидкостей*. М. Гл. ред. Физ.-мат. лит с.280-287 (1961).
- [10] В.В. Погосов и др. Энергетические характеристики жидких металлических капель // *ФММ*, **65**(5), сс.865-863 (1987).
- [11] С.Н. Задумкин, Х.Б. Хоконов. К теории поверхностной энергии и работы выхода электронов из металлов // *ФММ*, **23**, сс.565-567 (1967).
- [12] W. Vogelsberger, G. Marx.Zur. Krümmunbhangigkeit der Oberflächenspannung kleiner Tropfchen // *Z. Phys. Chem.*, **257**(3), pp.580-586 (1976).
- [13] В.М. Смирнов. Кластеры с плотной упаковкой // *Успехи физ. наук*, **162**(1), pp.119-137 (1992).
- [14] В.М. Смирнов.Плавление кластеров с парным взаимодействием атомов // *Успехи физ. наук*, **164**(11), сс.1165-1184 (1994).
- [15] N.T. Gladkikh, O.P. Kryshal. A modification of parameter of a lattice in island vacuum condensates Cu, Ag, Au // *VANT*, **2**(3), с.57-66 (1998).
- [16] N.T. Gladkikh, O.P. Kryshal. On the size dependence of the vacancy formation energy. // *Functional materials*, **6**(5), pp.823-827 (1999).
- [17] Н.Т. Гладких, С.П. Чирик, В.И. Ларин и др. Размерный эффект при смачивании в высокодисперсных системах // *Поверхность*, **12**, сс.111-121 (1985).
- [18] Н.Т. Гладких, В.И. Ларин. Размерный эффект при смачивании // *Физика и химия обработки материалов*, **2**, сс.96-103 (1979).

N.T. Gladkikh, V.I. Larin, O.P. Kryshstal

About Size Dependence of Nanoparticles Surface Energy

V.N. Karazin Kharkiv National University, Physics Dep., Svobody Squ., 4, Kharkiv,
E-mail: Vitaliy.I.Larin@univer.kharkov.ua, tel. 0572-457589

The analysis of experimental outcomes on study of surface properties of nanosized metal particles has been carried out. It has been shown that examination of evaporation kinetics of small particles in vacuum and measurement of their lattice parameter allows one not only to receive information about their surface energy, but also to spot parameters describing properties of a surface of such objects. We present results of the analysis of experimental outcomes on a size effect of wetting and show that these examinations allows us to receive information on a microparticle - substrate interphase energy.