

Л и т е р а т у р а

1. **Маняхин Ф. И.** Измерение распределения и температурной зависимости эффективной концентрации заряженных центров в базовой области диодных структур // Измерительная техника. 1996. № 11. С. 49—52; **Manyakhin F. I.** Measurement of the distribution and temperature dependence of the effective charge-center density in the base region of diode structures // Measurement Techniques. 1996. V. 39. N. 11. P. 1147—1152.
2. **Зубков В. И.** Диагностика гетероструктур с квантовыми ямами $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ методом вольт-фарадных характеристик: разрывы зон, уровни квантования, волновые функции // ФТП. 2007. Т. 41. Вып. 3. С. 331—337.

3. **Концевой Ю. А., Кудин В. Д.** Методы контроля технологии производства полупроводниковых приборов. М.: Энергия, 1973.
4. **Берман Л. С.** Нелинейная полупроводниковая емкость. М.: Физматгиз, 1963.
5. **ГОСТ 18986.4—73.** Диоды полупроводниковые. Методы измерения емкости.
6. **Полупроводниковые диоды.** Параметры, методы измерений / Под ред. Н. Н. Горюнова и Ю. Р. Носова. М.: Сов. радио, 1968.
7. **Мирский Г. Я.** Электронные измерения. М.: Радио и связь, 1986.
8. **Сергеев А. Г.** Метрология: Учеб. пособие. М.: Логос, 2005.

Дата принятия 21.10.2013 г.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

562.61

Возможности обеспечения правильности результатов измерений поверхностной энергии твердых тел

Р. Б. ШАЕВИЧ

Москва, Россия, e-mail: shaevich@mail.ru

Предложены решения, позволяющие обеспечить правильность результатов экспериментального определения удельной свободной поверхностной энергии твердых тел. Решения основаны на использовании относительных значений указанной энергии в разных средах для идентичных объектов.

Ключевые слова: удельная свободная поверхностная энергия, твердое тело.

The decisions allowing to secure the trueness of the results of experimental determination of specific free surface energy of solids are proposed. The decisions are based on using the relative values of this energy in different media for identical objects.

Key words: specific free surface energy, solid.

Достоверное знание поверхностной энергии твердых тел необходимо для развития теории прочности и совершенствования методов измерений прочностных характеристик твердых тел, изучения процессов, происходящих на их поверхности, управления процессами кристаллизации и т. д. Известно, что применяемые в настоящее время способы измерений абсолютных значений удельной свободной поверхностной энергии σ твердых тел имеют ряд недостатков и ограничений и не дают уверенности в правильности получаемых результатов. Еще в 1950-е гг. академик В. Д. Кузнецов отмечал: «Существующие косвенные методы экспериментального определения σ пока еще настолько несовершенны, что они дают значения σ , разнящиеся друг от друга иногда в несколько тысяч раз... Такое состояние учения о поверхностной энергии кристаллов следует считать просто нетерпимым» [1].

Аналогичная характеристика дана и для измерений удельной поверхностной энергии твердых хрупких тел вообще, включая аморфные [2]. С тех пор состояние дел в этой области не улучшилось [3—6].

Представляется, что продвижение на пути решения этой задачи возможно, если надлежащим образом использовать экспериментальные данные, полученные существующими способами измерений σ твердых тел. Для этого имеются следующие предпосылки.

Во-первых, известно уравнение Юнга, позволяющее определить разность поверхностных энергий для различных состояний поверхности, связывающее краевой угол смачивания θ с удельными поверхностными энергиями трех соприкасающихся фаз:

$$\sigma_{23} - \sigma_{13} = \sigma_{12} \cos \theta, \quad (1)$$

где σ_{13} , σ_{23} , σ_{12} — удельные свободные поверхностные энергии на границах твердой и жидкой, твердой и газообразной (или второй жидкой), жидкой и газообразной (или второй жидкой) фаз, соответственно.

Во-вторых, при всех недостатках способов измерений поверхностной энергии твердых тел их сравнительные оценки (или оценки величин, связанных с ними) могут оказаться достаточно корректными вследствие компенсации действия ряда источников систематических погрешностей (подробности см. далее). Отсюда следует, что комбинируя уравнение Юнга с выражением, в которое входит отношение σ_{23}/σ_{13} , можно решить систему уравнений относительно этих величин при условии, что подобное отношение можно найти в результате эксперимента [7]. Ниже предложены варианты, дополняющие и развивающие этот подход.

Варианты установления отношения σ_{23}/σ_{13} . При измерениях удельных характеристик систематические погрешности нередко оказываются доминирующими (измерения химического состава, многих физико-химических и физико-механических свойств [8]). Не составляет исключения и удельная свободная поверхностная энергия твердых тел, о чем свидетельствуют отмеченные выше различия в результатах ее определения разными методами. Однако использование отношения σ_{23}/σ_{13} в значительной мере позволяет компенсировать влияние источников систематических погрешностей. Такая компенсация обусловлена сходством природы указанных источников погрешностей в условиях влияния различных сред, не связанного с химическим взаимодействием. Кроме того, итоговые систематические погрешности измерений величин, находящихся в числителе и знаменателе, будут иметь одинаковый знак, поскольку в данном случае являются положительными. Последнее обусловлено тем, что измеренное значение σ твердого тела при использовании методов, связанных с диспергированием, всегда будет больше, чем его истинное значение, поскольку часть работы, как известно, необратимо расходуется. Этот же вывод следует из формулы, иллюстрирующей зависимость между прочностью и удельной поверхностной энергией твердых тел [9, 10]:

$$H \approx K\sigma, \quad (2)$$

где H — работа, затрачиваемая на образование единицы новой поверхности (работа поверхностного диспергирования), которая характеризует прочность твердого тела; K — коэффициент, определяющий затраты на упругую и пластическую деформации материала [11]. При этом указанный коэффициент может принимать значения от 1 (предельный случай обратимого диспергирования) до 10^4 — 10^5 [6, 7].

Поскольку уравнение (2) носит приближенный характер, его нельзя использовать для определения абсолютных значений поверхностной энергии. Известно, однако, что оно может служить для эффективного сравнения поверхностных энергий хрупких тел в данной среде [11]. В свое время сообщалось [9—11], что для двух различных твердых тел при условии идентичности процессов их диспергирования в одной и той же среде коэффициент K будет приблизительно одинаковым и тогда [9, 10]:

$$H_1/H_2 = \sigma_1/\sigma_2. \quad (3)$$

Если выполнение указанного условия будет обеспечено при диспергировании образцов одного и того же твердого тела в разных средах, то по аналогии с (3) получаем [7]:

$$H_{23}/H_{13} = \sigma_{23}/\sigma_{13}, \quad (4)$$

где H_{23} — работа поверхностного диспергирования на границе раздела твердое тело — газ (или вторая жидкость); H_{13} — аналогичная работа на межфазной границе твердое тело — жидкость.

Объединяя (1) и (4) в систему

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{23} - \sigma_{13} &= \sigma_{12} \cos \theta; \\ H_{23}/H_{13} &= \sigma_{23}/\sigma_{13} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

и решая ее относительно σ_{23} и σ_{13} , находим расчетные формулы для определения значений этих величин при измерении H_{23} , H_{13} , θ , σ_{12} [7]. Однако их корректность определяется тем, насколько обеспечивается постоянство значений коэффициента K .

К сожалению, автору не удалось найти количественные данные, по которым можно судить о том, с какой степенью приближения сохраняется постоянство коэффициента K для случая, к которому относится уравнение (3). Такие сведения в [9, 10] отсутствуют, лишь отмечается сам факт такого равенства, хотя и со ссылкой на эксперимент. Более общее и, как представляется, более строгое решение должно учитывать конкретные значения коэффициента K [12]. Тогда в качестве второго уравнения в системе (5) следует записать

$$H_{23}/H_{13} = H_{23}\sigma_{23}/(K_{13}\sigma_{13}) \quad (6)$$

и внести соответствующие изменения в расчетные формулы.

Возможности использования отношения σ_{23}/σ_{13} обуславливают целесообразность поиска других вариантов его установления [13]. Один из таких вариантов логически вытекает из рассмотрения результатов установления отношений между поверхностными энергиями различных граней кристаллов методом взаимного шлифования [2]. В этом методе применяли расчетную формулу, согласно которой объемы сошлифованных слоев при взаимном шлифовании двух кристаллов обратно пропорциональны их поверхностным энергиям:

$$V_1/V_2 = \sigma_2/\sigma_1.$$

Результаты были подтверждены совпадением экспериментально найденных отношений поверхностных энергий с предсказанными теоретически [2, 11]. Следовательно, если выполнить аналогичные измерения применительно не к различным, а к идентичным граням кристаллов, но находящимся на границе с разными средами, то установим искомого отношения σ_{23}/σ_{13} . Решением системы уравнений

$$\left\{ \begin{aligned} \sigma_{23} - \sigma_{13} &= \sigma_{12} \cos \theta; \\ \sigma_{23}/\sigma_{13} &= V_{13}/V_{23} \end{aligned} \right.$$

могут быть получены расчетные формулы для определения σ_{23} и σ_{13} [13].

Еще один вариант установления отношения σ_{23}/σ_{13} может быть реализован на основе метода скола, который используется для экспериментального определения поверхностной энергии кристаллов, обладающих совершенной спайностью. Его возможности, как отмечается в [11], ограничиваются, прежде всего, неровностями поверхности скола. Это приводит к увеличению результирующей поверхности и соответственно погрешности измерения σ . Другое ограничение связано с тем, что ни методика получения данных, ни расчетная схема не учитывают вклада пластических деформаций. В силу указанных ограничений измеренное значение поверхностной энергии, полученное этим методом, характеризует скорее всего, так называемую, «эффективную поверхностную энергию» определенной плоскости, т. е. реальную работу образования новых поверхностей [11]. С учетом этого обстоятельства для нахождения отношения σ_{23}/σ_{13} автором предложено уравнение [13]:

$$\sigma_{23}/\sigma_{13} = \sigma_{23}^*/\sigma_{13}^*, \quad (7)$$

где σ_{23}^* , σ_{13}^* — измеренные значения удельных поверхностных энергий. Их, разумеется, не следует рассматривать как действительные: вывод о корректности результатов измерений распространяется только на отношение указанных величин.

Правомерность уравнения (7) следует из приведенных выше общих соображений о компенсации действия систематических погрешностей при использовании относительных оценок σ данного твердого тела в разных средах. К аналогичному выводу можно прийти, рассматривая также отдельные источники неопределенности, ограничивающие возможности метода скола. Так, неконтролируемое увеличение результирующей поверхности вследствие образования неровностей компенсируется тем, что изменения геометрии поверхности в различных, но не оказывающих химического действия средах будут мало отличаться. Хотя вклад пластической деформации здесь не учитывается, это не может существенно сказаться на результатах, и не только потому, что используются отношения величин, но и вследствие симбатности работы пластической деформации и самой величины σ [14]. Корректность относительных оценок σ подтверждается и тем, что в методе скола можно измерить анизотропию поверхностной энергии (при наличии в кристалле нескольких плоскостей скопления) [11]. Подчеркнем, что такая возможность существует, несмотря на недостатки и ограничения самого метода, проявляющиеся при измерениях абсолютных значений удельной свободной поверхностной энергии.

В итоге можно предложить систему уравнений [13], решение которой относительно σ_{23} и (или) σ_{13} позволит получить расчетные формулы для определения абсолютных значений этих величин:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{23} - \sigma_{13} &= \sigma_{12} \cos \theta; \\ \sigma_{23}/\sigma_{13} &= \sigma_{23}^*/\sigma_{13}^*. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

С учетом изложенного выше найденные значения σ_{23} , σ_{13} можно считать достаточно близкими к действительным. Следует отметить, что аналогичный подход может обеспечить правильность измерения удельной поверхностной энергии твердого тела методом скола и на границе с вакуумом [13].

Обозначим эту величину σ_{43} . При известном значении σ_{13} имеем $\sigma_{43}/\sigma_{13} = \sigma_{43}^*/\sigma_{13}^*$. Тогда $\sigma_{43} = \sigma_{13} \sigma_{43}^*/\sigma_{13}^*$.

Предложенный подход также можно реализовать применительно к другим методам определения σ твердых тел, основанным на измерении работы образования поверхности, а именно: абразивного шлифования, затухающих колебаний (маятникового склерометра) и др. В принципе, можно использовать любой метод, позволяющий выполнить сравнение поверхностных энергий данного твердого тела в разных средах.

Особенности измерения межфазной поверхностной энергии на границе полярное твердое тело — вода (водные растворы). При реализации указанного подхода с целью определения удельной поверхностной энергии полярных твердых тел на границе с водой или водными растворами необходимо принять во внимание следующее. Такие твердые полярные тела, как, например, минералы церит, малахит, галенит, имеют различную степень смачивания водой, но при этом угол смачивания $\theta \neq 0$. Иными словами, условие равновесия, описываемое уравнением Юнга, сохраняет свою силу. Что касается таких твердых тел, как стекло и кварц, их чистая поверхность смачивается водой полностью. В этом случае $\theta = 0$ и уравнение Юнга — необходимое условие осуществления предлагаемого подхода — перестает быть справедливым. Однако его правомочность сохраняется при избирательном смачивании, когда устанавливается равновесие между поверхностью раздела двух несмешивающихся жидкостей и твердой поверхностью, которую обе жидкости смачивают. При их контакте с твердой поверхностью формируется соответствующий краевой угол [6] и тогда можно применить уравнение (1) к данной равновесной системе.

В рассматриваемом случае соприкасающимися фазами могут быть, например, стекло, вода и в качестве жидкости, с ней не смешивающейся, неполярный углеводород. Однако для определения σ на границе стекло — вода, как и на границе с водой для других полярных твердых тел, возможность использования уравнения (1) является необходимым, но не достаточным условием. Дело в том, что в процессе разрушения гидрофильных полярных твердых тел в воде или водных растворах в трещинах формируются упругие адсорбционно-сольватные слои, оказывающие расклинивающее действие в вершине трещины, что приводит к ее ускоренному развитию [2, 16—18]. Очевидно, что межфазная поверхностная энергия на границе твердого тела с такой измененной по свойствам водой отличается от поверхностной энергии на границе с водой в ее обычном состоянии. Тогда использование методов, связанных с диспергированием, не приведет к получению правильных результатов при определении σ на поверхности раздела стекло — вода. Эту трудность можно обойти следующим образом [15]. Пусть имеется система, находящаяся в равновесии, в которой соприкасающимися фазами являются стекло и два несмешивающихся углеводорода в жидком состоянии. Один из них идентичен тому, что входит в состав рассмотренной выше системы вода — углеводород — стекло. Такой выбор обусловлен тем, что неполярные и безводные полярные жидкие углеводороды, препятствуя доступу паров воды из воздуха, останавливают развитие трещин в стекле [16—18] и, следовательно, не проявляют расклинивающего действия. Решением соответствующей системы уравнений применительно к равновесию фаз стекло — два несмешивающихся углеводорода можно установить значение σ стекла на границе с углеводородом, идентичным на-

ходящемуся в равновесии с водой и стеклом. При известном значении этой величины по (1) можно определить удельную свободную поверхностную энергию на границе стекло — вода. При реализации указанных действий по мере необходимости можно использовать и другие варианты равновесных систем.

Возможности экспериментальной проверки. Один из вариантов проверки предложенного подхода основывается на сравнении разности поверхностных энергий, полученных только по уравнению Юнга, и разности этих величин, найденных решением предложенных выше систем уравнений. Пусть $\sigma_{Т-Г} - \sigma_{Т-Ж} = \sigma_{Ж-Г} \cos \theta$, где $\sigma_{Т-Г}$, $\sigma_{Т-Ж}$, $\sigma_{Ж-Г}$ — межфазные удельные свободные поверхностные энергии на границах твердое тело — газ, твердое тело — жидкость, жидкость — газ, соответственно. При совпадении или близости разности ($\sigma_{Т-Г} - \sigma_{Т-Ж}$), полученной по результатам измерений $\sigma_{Ж-Г}$, θ и вычисленной по расчетным формулам, считаем результаты использования предложенной модели как положительные.

Разновидность этого варианта (более громоздкая) изложена в [7]. Пусть исследуемый материал находится в одном случае на границе с жидкостью «1», а в другом — с жидкостью «2». При этом внешняя среда представлена одной и той же газовой фазой. Тогда $\sigma_{Т-Г} - \sigma_{Т-Ж1} = \sigma_{Ж1-Г} \cos \theta_1$; $\sigma_{Т-Г} - \sigma_{Т-Ж2} = \sigma_{Ж2-Г} \cos \theta_2$, откуда

$$\sigma_{Т-Ж1} - \sigma_{Т-Ж2} = \sigma_{Ж1-Г} \cos \theta_2 - \sigma_{Ж1-Г} \cos \theta_1. \quad (7)$$

Проверка результативности модели здесь сводится к оценке близости разности ($\sigma_{Т-Ж1} - \sigma_{Т-Ж2}$), полученной по (7) и вычисленной по формулам, найденным решением соответствующих систем уравнений.

Другой вариант проверки — сравнение результатов измерений σ на основе разработанного подхода с наиболее вероятными значениями критически оцененных данных, полученных при использовании существующих методов измерения поверхностной энергии твердых тел.

Выводы. Подводя итоги, следует подчеркнуть, что предложенный подход сам по себе не является способом измерения σ твердых тел. Его задача — обеспечить правильность измерений этой величины, осуществляемых известными способами для тех объектов, к которым эти способы применимы в принципе. При этом возможность определения σ твердого тела обеспечивается исключительно для данного состояния поверхности на границе раздела фаз, зависящего от геометрии поверхности, структурной и энергетической неоднородности, наличия адсорбированных молекул.

Особой задачей остается обеспечение достоверности определения угла смачивания θ . Пути и возможности решения данной и других задач, связанных с трудностями, обусловленными влиянием перечисленных факторов, изложены в обширной литературе [4, 19, 20]. Несмотря на это, при определении значений θ часто отсутствует соответствие между результатами измерений, проводимых в разных лабораториях [4]. Еще большее несоответствие отмечается в результатах измерений σ твердых тел, выполненных разными методами [1, 2]. Это свидетельствует о значительных итоговых систематических погрешностях, вызванных объективными причинами, ограничивающими возможности каждого метода.

Представляется, что подход, основанный на использовании относительных значений удельной поверхностной энергии совместно с уравнением Юнга, позволит обеспечить

приемлемую правильность установления их абсолютных значений.

Л и т е р а т у р а

1. Кузнецов В. Д. Кристаллы и кристаллизация. М.: Изд-во техн.-теор. лит., 1954.
2. Кузнецов В. Д. Поверхностная энергия твердых тел. Там же.
3. Bikerman J. J. Surface energy of solids // Phys. Stat. Sol. 1965. V.10. N. 3. P. 3—26.
4. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984.
5. Русанов А. И., Прохоров В. А. Межфазная тензометрия. СПб.: Химия, 1994.
6. Щукин Е. Д., Перцов В. А., Амелина Г. А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2007.
7. Шаевич Р. Б. Об измерении удельной свободной поверхностной энергии твердых тел // Измерительная техника. 2007. № 10. С. 68; Shaevich R. V. Measurement of the specific free surface energy of solids // Measurement Techniques. 2007. V. 50. N. 10. P. 1121—1123.
8. Шаевич А. Б. Аналитическая служба как система. М.: Химия, 1981.
9. Ребиндер П. А. Адсорбционные слои и их влияние на свойства дисперсных систем // Известия АН СССР. Химия. 1936. № 5. С. 639—703.
10. Ребиндер П. А., Венстрем Е. К. Влияние среды и адсорбционных слоев на пластическое течение металлов // Известия АН СССР. Физика. 1937. № 4—5. С. 531—550.
11. Скоров Д. М. и др. Поверхностная энергия твердых металлических фаз. М.: Атомиздат, 1973.
12. Шаевич Р. Б. К задаче экспериментального определения удельной поверхностной энергии твердых тел. Деп. в РАО 30.12.2009, № 16095.
13. Шаевич Р. Б. Возможности измерения удельной свободной поверхностной энергии твердых тел с использованием оценок ее относительных значений применительно к разным средам. М.: 2010. Деп. в РАО 23.12.2010, № 17596.
14. Ребиндер П. А., Щукин Е. Д. Поверхностные явления в твердых телах в процессах их деформации и разрушения // Успехи физ. наук. вып. 1. 1972. Т. 108. С. 3—42.
15. Шаевич Р. Б. К проблеме измерения удельной свободной поверхностной энергии твердых тел. Деп. в РАО 15.12.2008, № 14641.
16. Остриков М. С. О процессах развития и смыкания трещин в изотропном твердом теле // ДАН СССР. 1961. Т. 136. № 6. С. 1380—1383.
17. Остриков М. С. и др. О влиянии различных реагентов в зоне предразрушения при развитии и смыкании трещин в различных телах // Северо-Кавказский совет по координации и планированию научно-исследовательских работ по техническим и естественным наукам: Тез. докл. 2-й науч. сессии. Новочеркасск, 1965. Вып. V. С. 48—49.
18. Остриков М. С. и др. Влияние различных жидких сред на процесс развития и смыкания трещин в изотропном теле // Пути повышения стойкости и долговечности строительных материалов и конструкций. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростов. ун-та, 1966. С. 16—25.
19. Зимон А. Д. Адгезия жидкости и смачивание. М.: Химия, 1974.
20. Сумм Б. Д. Гистерезис смачивания. М.: Химия, 1999.

Дата принятия 13.01.2014 г.