

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 532.612:543.42:539.211

ИЗОТЕРМЫ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ И КОНЦЕНТРАЦИИ
БИНАРНЫХ РАСПЛАВОВ ГАЛЛИЙ–ТАЛЛИЙ

© 2019 г. О. Г. Ашхотов^{а,*}, И. Б. Ашхотова^а

^а Кабардино-Балкарский государственный университет, 360004 Нальчик, Россия

*e-mail: oandi@rambler.ru

Поступила в редакцию 18.10.2018 г.

После доработки 28.02.2019 г.

Принята к публикации 12.03.2019 г.

Изучен *in situ* поверхностный состав и поверхностное натяжение бинарных расплавов Ga–Tl методами электронной оже-спектроскопии и лежащей капли во всем интервале объемных концентраций от ликвидусных температур до 773 К. Показано, что поверхность обогащается таллием, концентрация которого растет с увеличением температуры. Выявлены отличия полученных значений поверхностного натяжения от литературных данных; проанализированы их причины.

Ключевые слова: поверхность, молекула, слой, вакуум, адсорбция, натяжение, концентрация, спектрометр, метод, капля, таллий, галлий

DOI: 10.1134/S0044453719110037

В настоящее время имеется много методик и приборов для определения в жидком состоянии таких характеристик металлов и сплавов, как поверхностное натяжение, плотность, работа выхода электрона и др. Однако их недостаток — отсутствие возможности контролировать состояние поверхности и ее химический состав. В этом случае при необходимости адсорбцию и поверхностные концентрации компонентов в сплавах рассчитывают с использованием значений поверхностного натяжения, полученных в экспериментах. Между тем в распоряжении экспериментаторов имеются уникальные методы, позволяющие напрямую анализировать состав поверхности, как в твердом, так и в жидком состоянии. Сегодня самые востребованные методы — фотоэлектронная спектроскопия и электронная оже-спектроскопия. На наш взгляд, было бы интересно экспериментально измерить *in situ* поверхностное натяжение и поверхностный состав металлов, сочетая возможности методов анализа поверхности и одного из методов определения поверхностного натяжения. Задача настоящей работы — исследование поверхности Ga, Tl и их двойных сплавов в жидком состоянии в одинаковых экспериментальных условиях одновременно методами электронной оже-спектроскопии и лежащей капли.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводились на сверхвысоковакуумной (10^{-8} Па) установке спектрометра по-

верхности, позволяющего исследовать жидкую металлическую каплю, сформированную по правилам метода лежащей капли. Детальное описание установки приведено в [1]. Исследуемая жидкость располагалась на подложке из графита в виде лежащей капли с максимальным диаметром. Расчет поверхностного натяжения по методу лежащей капли [2] проводился с применением таблиц [3], а поверхностные концентрации рассчитывались с учетом матричных эффектов [4].

Сплавы готовились в рабочей камере оже-спектрометра из металлов с содержанием основного компонента 99.99 ат. % (для таллия) и 99.999 ат. % (для галлия). Кроме чистых металлов указанными методами были исследованы поверхности четырех расплавов галлий–таллий с концентрациями 4.8, 12.2, 83.5, 92.9 ат. % Tl от температур ликвидуса до 773 К. На оже-спектрах, снятых с поверхности этих сплавов после приготовления в сверхвысоком вакууме, помимо пиков металлов присутствовали линии оже-электронов углерода (*KLL*, 270 эВ), кислорода (*KLL*, 510 эВ), а для галлия еще и серы (*LMM*, 150 эВ). От загрязнений на поверхности наиболее эффективно удавалось освободиться прогревом при температуре 573 К с одновременной ионной бомбардировкой поверхности (Ar^+ , 600 эВ, 1–2 мкА) в течение нескольких часов.

После выдержки образца при температуре эксперимента в течение 30–40 мин и скорости нагрева/охлаждения 1 К/мин проводился оже-анализ исследуемой поверхности на наличие загрязне-

Таблица 1. Значения поверхностного натяжения при температуре плавления (σ , мДж м⁻²) чистых галлия и таллия по данным [5–11]

σ	$-d\sigma/dT$	Ссылка	σ	$-d\sigma/dT$	Ссылка
	галлий			таллий	
714	0.088	[6]	513	0.11	[9]
738 при 333 К	—	[7]	456	0.106	[10]
720	0.061	[8]	491	0.01	[11]
860	0.160	—	456	0.106	[5]
			565	0.14	—

Примечание. Чистота исследуемых металлов 99.999; $d\sigma/dT$, мДж м⁻² К⁻¹.

ний и, если последние отсутствовали (или были на минимальном уровне), регистрировался оже-спектр, использовавшийся для расчетов поверхностных концентраций. Одновременно проводилось фотографирование профиля капли с высоким разрешением.

Время проведения эксперимента составляло несколько десятков минут. За это время происходило загрязнение поверхности исследуемого образца вследствие адсорбции из остаточного газа, поэтому для удаления адсорбированных слоев использовался периодический flash-прогрев с ионной бомбардировкой при 573 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эксперименты показали, что оже-спектр таллия характеризуется оже-линиями серии *NOO* – 84 эВ, а чистого жидкого галлия – достаточно интенсивным пиком *LMM* – 1070 эВ. Для жидких металлов отношение интенсивностей оже-линий *Tl/Ga* составило 1.1. Указанные пики использовались при оценке поверхностных концентраций двойных сплавов.

В описанных условиях нами одновременно с контролем за состоянием поверхности измерялось поверхностное натяжение чистых галлия и таллия. Каждое значение определялось с точностью 3%. Результаты измерения поверхностного натяжения чистых галлия и таллия хорошо пере-даются уравнениями:

$$\sigma_{Ga} = 860 - 0.16(T - T_{пл}),$$

$$\sigma_{Tl} = 565 - 0.14(T - T_{пл}),$$

где $T_{пл}$ – температура плавления металла. Результаты этих исследований в сравнении с литературными приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что разброс значений достаточно велик для обоих металлов, в то время как многими исследователями рекомендовались значения σ , приведенные в [5]. Между тем были публикации, в которых предлагались более высокие значения σ . Например, по Вобсту [9], поверхностное натяжение чистого таллия при температуре плавления равно 513 мН/м, тогда как рекомендуемые в [5] значительно ниже.

Система Ga–Tl – одна из немногих, расплавы которой изучались автором настоящей работы в разное время. Ранее проводились измерения поверхностного натяжения методом “большой” капли в “классическом” варианте, который обычно предполагает использование в эксперименте стеклянной измерительной ячейки, помещенной в термостат (неопубликованные данные 1976 г.). В этом случае была получена изотерма поверхностного натяжения с ярко выраженными экстремумами, которые объяснялись образованием кластеров в поверхностном слое расплавов (рис. 1, кривая 1).

Измерение поверхностного натяжения при строгом контроле за ситуацией на поверхности дало значения σ , по которым была построена изотерма, изображенная на рис. 1 (кривая 2). Помимо чистых металлов, поверхностное натяжение было измерено для восьми сплавов с концентрациями 4.8, 12.2, 25.7, 37.8, 47.3, 62.3, 83.5, 92.9 ат. % Tl. Результаты расчета поверхностного состава приведены на рис. 1 (кривая 3). Сегрегация для этой системы была изучена только для растворов,

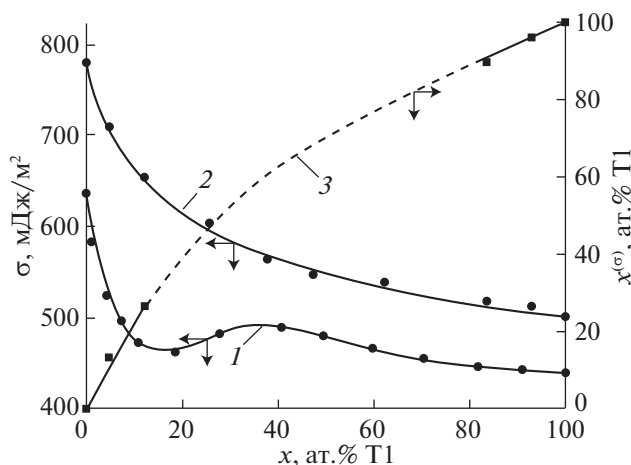


Рис. 1. Изотермы поверхностной концентрации ($T = 573$ К) и поверхностного натяжения ($T = 773$ К) для бинарной системы Ga–Tl: 1 – неопубликованные данные 1976 г.; 2, 3 – наши данные.

прилегающих к чистым компонентам из-за высокого давления паров Tl и особенностей диаграммы состояния системы Ga–Tl.

Приведенные значения поверхностного натяжения выше литературных данных. Отличие можно объяснить следующими причинами. Литературные данные по σ в большинстве случаев были получены в вакууме 10^{-3} – 10^{-5} Па, где влияние остаточных газов на состояние поверхности достаточно велико. Встречаются работы [12], в которых остаточное давление в рабочей камере было 10^{-7} Па, но эффективных мер по очистке поверхности исследуемого металла не предпринималось и значения σ для Ga и Pb [12] были получены на уровне общепринятых справочных. Между тем, известно, что даже в условиях сверхвысокого вакуума в течение нескольких секунд на атомарно-чистой поверхности металла формируется монослойное покрытие из поверхностно-активных примесей, которые могут значительно снижать поверхностное натяжение. Позднее, в [1] оценили влияние подобных углеродсодержащих примесей на поверхностное натяжение, измеряя $\sigma_{\text{вн}}$ сразу после формирования лежащей капли и после получения атомарно-чистой поверхности при строгом контроле состояния поверхности.

В отличие от литературных данных, наши значения σ получены при полном отсутствии кислорода в остаточной среде рабочей камеры вследствие применения магниторазрядных насосов на основной ступени сверхвысоковакуумного поста. Влияние кислорода на σ нами уже рассматривалось на примере индия [13]. В этой работе после создания лежащей капли в сверхвысоком вакууме измерялось $\sigma_{\text{вн}}$ по мере удаления поверхностно-активных примесей и, начиная с атомарно-чистой поверхности, в процессе экспонирования в кислородной среде в интервале от 0 до 4000 Ленгмюр.

Во всех рассмотренных выше работах наличие поверхностно-активных примесей снижало значения σ , а по мере удаления углеродсодержащих соединений с поверхности образцов поверхностное натяжение возрастало на несколько десятков мДж/м². Очевидно, что представленные в настоящей работе значения σ не могут быть использованы как справочные, так как они получены в неравновесных условиях. В пользу этого утверждения свидетельствует непрерывная откачка во время эксперимента, значительный объем вакуумной камеры по сравнению с размерами образца, наличие температурного градиента между конструктивными элементами рабочей камеры спектрометра и образцом.

На полученные результаты может влиять внедрение ионов аргона в процессе очистки поверхности образца, что будет изменять профиль капли. Эту возможность подтвердили путем компьютерного моделирования ион-атомных столкновений в

среде SRIM (the Stopping and Range of Ions in Matter) [14]. Была рассчитана длина пробега используемых в настоящей работе ионов Ar⁺ (600 эВ) в галлии, которая составила 1.7 нм.

Мы попытались оценить влияние каждого из факторов на получаемые результаты, снижая мощность откачивающей системы, выравнивая температуру конструктивных элементов установки, изменяя энергию ионов аргона, но получаемые отклонения укладывались в погрешность измерения 3%.

Таким образом, полученные результаты явились следствием влияния ряда факторов, рафинировать которые в наших условиях невозможно: отсутствие равновесия с паровой фазой, очистка поверхности и доведение ее до атомарно-чистого состояния, а также возможное некоторое растворение в приповерхностных слоях Ga аргона, используемого при стравливании поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ашхотов О.Г., Ашхотова И.Б., Алероев М.А., Магкоев Т.Т.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 2. С. 368.
2. *Найдич У.И., Еременко В.К.* // Физика металлов и металловедение. 1961. № 11. С. 883.
3. *Bashfort B., Adams J.* An Attempt to Test the Theories of Capillary Action, Cambridge, 1883.
4. *Ашхотов О.Г., Шебзухов А.А.* // Поверхность. 1983. № 3. С. 64.
5. *Ниженко В.И., Флока Л.И.* Поверхностное натяжение металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981. С. 206.
6. *Хоконов Х.Б., Задумкин С.Н., Алчагиров Б.Б.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 210. № 4. С. 899.
7. *Унежев Б.Х., Задумкин С.Н., Махова М.М.* // В кн.: Физическая химия поверхности жидкости, 1977. С. 209.
8. *Арсамиков У.В. и др.* // Адгезия расплавов и пайка материалов. 1991. Вып. 25. С. 26.
9. *Wobst M., Wiss. Z.D.* Oberflaechenspannung und Dichte schmelzflussiger Legierungen von binaeren Tellur- und Selensystemen mit gleichzeitig vorliegenden Mischungsluecken und Verbindungen. Wissenschaftliche Zeitschrift der Technischen Hochschule Karl-Marx-Stadt. 1970. V. 12(4). P. 393.
10. *Алчагиров Б.Б., Коков М.А., Хоконов Х.Б.* // В кн.: Физика межфазных явлений. Нальчик, 1976. С. 42.
11. *Ибрагимов Х.И., Покровский Н.Л., Семенченко В.К.* // В кн.: Поверхностные явления в расплавах. Нальчик, 1965. С. 269.
12. *Serre C., Wynblatt P., Chatain D.* // Surface Science. 1998. V. 415(3). P. 336.
13. *Ашхотов О.Г., Здравомыслов М.В., Плющенко Р.В., Сардлишвили А.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 1. С. 129.
14. <http://www.srim.org>