

К теории адгезии твердых тел в рамках диэлектрического формализма

© В.К. Неволин, Ф.Р. Фазылов

Московский государственный институт электронной техники (Технический университет),
Москва, Россия

E-mail: vkn@miee.ru; fr57@mail.ru

(Поступила в Редакцию 26 февраля 2010 г.
В окончательной редакции 22 июля 2010 г.)

На основе диэлектрического формализма получены расчетные зависимости для вычисления энергии и силы идеальной адгезии для твердых тел: металлов, полупроводников и диэлектриков. Учет линейной и квадратичной дисперсии поверхностных плазмонов позволяет получить хорошее согласие расчетных величин с известными данными.

В работе [1] развит диэлектрический формализм для вычисления универсального закона ван-дер-ваальсовского взаимодействия тел при относительно больших расстояниях между ними. В [2–5] этот метод был распространен на случай взаимодействия и при малых расстояниях. В [6] с учетом квадратичной дисперсии функции диэлектрической проницаемости (и, следовательно, дисперсии плазмонов) получены выражения, позволяющие проводить вычисления поверхностной энергии и энергии адгезии ряда металлов и узкозонных полупроводников, однако при этом для достижения согласия с экспериментальными данными пришлось вводить феноменологический коэффициент из [2]. В работе [7] учет линейной составляющей дисперсионной зависимости поверхностных плазмонов позволил исключить феноменологический коэффициент и получить зависимости для энергии и силы взаимодействия двух твердых тел на произвольных расстояниях l , включая $l \rightarrow 0$. При этом достигается хорошее согласие рассчитанных величин поверхностной энергии и теоретической прочности материалов с экспериментальными данными. В [8] также исследуется влияние дисперсии диэлектрической проницаемости на силу взаимодействия тел при небольших расстояниях и приводятся результаты для вычисления силы взаимодействия двух пластин графита. В [9] были повторены результаты из [6] без учета линейной дисперсии поверхностных плазмонов.

В работе [7] приводятся результаты расчета и сравнение с экспериментальными данными для ряда металлов и только для узкозонных полупроводников. Однако дальнейшие расчеты, проведенные для материалов с шириной запрещенной зоны $E_g \geq 3$ eV (широкозонных полупроводников, по некоторым источникам такие материалы можно считать диэлектриками), показывают, что и для этого класса материалов наблюдается согласие рассчитанных значений поверхностной энергии с данными, приведенными в литературных источниках. Это позволяет считать, что данный подход позволяет вычислять адгезионные характеристики как для металлов, так и для полупроводников и кристаллических диэлектриков.

В настоящей работе, как в работах [6,7], рассматривается взаимодействие между двумя полубесконечными материалами, находящимися на расстоянии l друг от друга, при температуре $T = 0$ К. Расчеты проводятся без учета эффектов запаздывания, т.е. в уравнениях Максвелла скорость света $c \rightarrow \infty$.

Энергию взаимодействия на единицу площади поверхности двух полубесконечных твердых тел, разделенных расстоянием l , $\Delta E(l)$ можно записать в виде [7]

$$\Delta E(l) = \frac{\hbar}{2} \int_0^{k_s} \frac{k dk}{2\pi} [\omega_1(l, k) + \omega_2(l, k) - \omega_1(\infty, k) - \omega_2(\infty, k)], \quad (1)$$

где \mathbf{k} — волновой вектор, параллельный поверхностям раздела; $k = |\mathbf{k}|$; \mathbf{k}_s — волновой вектор обрезания (предельный волновой вектор для существования коллективных состояний на поверхности); $k_s = |\mathbf{k}_s|$.

Величина k_s вычисляется из уравнения (2) (с учетом (3) и (4))

$$\omega_1(0, k_s) + \omega_2(0, k_s) - \omega_{1c}(0, k_s) - \omega_{2c}(0, k_s) = 0, \quad (2)$$

где

$$\omega_{1c}(0, k_s) = \{(\omega_{01}^2 - \omega_{g1}^2)[1 + k_s(\alpha_1 s_1 - \alpha_2 s_2)]/2 + \omega_{g1}^2 + 4k_s^2 v_1^2/9\}^{1/2},$$

$$\omega_{2c}(0, k_s) = \{(\omega_{02}^2 - \omega_{g2}^2)[1 + k_s(\alpha_2 s_2 - \alpha_1 s_1)]/2 + \omega_{g2}^2 + 4k_s^2 v_2^2/9\}^{1/2},$$

$$\alpha_j = [\omega_{0j}/(\omega_{0j}^2 - \omega_{gj}^2)^{1/2}](1 + P_j)^2/[3\sqrt{2}(1 + P_j^2)]. \quad (3)$$

В приведенных выражениях (1)–(3) $\omega_{0j}^2 = e^2 n_j / (\epsilon_0 m)$, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, $\omega_{gj} = E_{gj}/\hbar$, $s_j = 2v_j/\omega_{0j}$, e — заряд электрона, m — масса электрона, E_g — ширина запрещенной зоны, n, v, ω_0 — соответственно концентрация, фермиевская

Таблица 1. Поверхностная энергия широкозонных полупроводников (диэлектриков)

| Полупроводник | E_g, eV | $\hbar\omega_0, \text{eV}$ | $\sigma \text{ mJ/m}^2$ | | Литературная ссылка |
|--------------------|------------------|----------------------------|-------------------------|-----------------------------------|------------------------|
| | | | расчет | среднее по литературным данным | |
| ZnO | 3.5 | 21.5 | 1926 | 2293 | [11] |
| ZnS | 3.7 | 16.7 | 1060 | 1385 | [11] |
| ZnSe | 2.8 | 15.6 | 1020 | 963 | [11] |
| BN | 6.5 | 30.4 | 3296 | 3700 | [12] |
| AlN | 6.2 | 22.9 | 1715 | 1729 | [12] |
| AlSb | 1.5 | 13.7 | 815 | 860 | [12] |
| SiC | 3.3 | 23.1 | 2286 | 2170 | [12] |
| ZnGeP ₂ | 2.8 | 14.3 | 903 | 1002 | [13] |

Таблица 2. Силы идеальной когезии (теоретические прочности) металлов и полупроводников

| Материал | $F_c, 10^4 \text{ MPa}$ | $E_s, 10^4 \text{ MPa}$ [14] | E_s/F_c | $\mu_s, 10^4 \text{ MPa}$ [14] | $2\mu_s/F_c$ |
|----------|-------------------------|------------------------------|-----------|--------------------------------|--------------|
| Ag–Ag | 3.18 | 9.36 | 2.9 | 3.35 | 2.1 |
| Al–Al | 3.27 | 8.06 | 2.5 | 2.87 | 1.8 |
| Au–Au | 3.22 | 8.66 | 2.7 | 3.05 | 1.9 |
| Cu–Cu | 4.76 | 14.10 | 3.0 | 4.82 | 2.0 |
| K–K | 0.19 | 0.37 | 1.9 | 0.14 | 1.4 |
| Li–Li | 0.73 | 1.28 | 1.8 | 0.48 | 1.3 |
| Ta–Ta | 5.15 | 18.8 | 3.7 | 6.96 | 2.7 |
| V–V | 6.94 | 13.3 | 1.9 | 4.84 | 1.4 |
| W–W | 7.34 | 40.40 | 5.5 | 15.30 | 4.2 |
| Si–Si | 3.16 | 16.24 | 5.1 | 6.67 | 4.2 |
| Ge–Ge | 2.92 | 13.47 | 4.6 | 5.58 | 3.8 |
| C–C | 9.72 | – | – | 53.60 | 11.0 |

скорость и плазменная частота электронов валентной зоны (далее те же величины с индексом j означают принадлежность к j -материалу). В выражении (3) α_j — коэффициенты, учитывающие отражение электронов материала на границах раздела сред, P_j — доля электронов среды, отражающихся от поверхности среды зеркально [10], $\omega_j^2(l, k)$ — выражения, позволяющие вычислить поверхностные плазменные частоты на поверхностях рассматриваемых тел, находящихся на расстоянии l друг от друга, $\omega_j(\infty, k)$ — соответственно при разнесении твердых тел на бесконечное друг от друга расстояние ($l \rightarrow \infty$), $\omega_j(0, k)$ — при $l = 0$. Величины, входящие в (1) и (2), находятся по следующим формулам:

$$\begin{aligned} \omega_1^2(l, k) &= \omega_{g1}^2 + \omega_{k1}^2 + [\beta_1(l, k)(\omega_{01}^2 - \omega_{g1}^2) \\ &\quad + \beta_2(l, k)(\omega_{02}^2 - \omega_{g2}^2) \exp(-kl)]/2, \\ \omega_2^2(l, k) &= \omega_{g2}^2 + \omega_{k2}^2 \\ &\quad + \beta_2(l, k)[1 - \exp(-kl)](\omega_{02}^2 - \omega_{g2}^2)/2, \\ \beta_1(l, k) &= 1 + k[\alpha_1 s_1 - \alpha_2 s_2 \exp(-kl)], \\ \beta_2(l, k) &= 1 + k[\alpha_2 s_2 - \alpha_1 s_1 \exp(-kl)], \\ \omega_{k1}^2 &= k^2 v_1^2 \{0.2889 + 0.1556[\omega_{01}^2 + \omega_{02}^2 \exp(-kl)]/\omega_{01}^2\}, \\ \omega_{k2}^2 &= 4k^2 v_2^2/9, \end{aligned} \quad (4)$$

где $\beta_j(l, k)$ — выражения, учитывающие вклад линейных членов дисперсии плазменных частот, а ω_{kj}^2 — вклад квадратичных членов дисперсии. Для удобства записи в (1)–(4) принято условие $\omega_{01} \geq \omega_{02}$.

В отличие от выражения, полученного в [6] с поправками из [2], в данном случае выражение (1) имеет ясный физический смысл и позволяет объяснить природу адгезионного (когезионного) взаимодействия. Оно заключается во взаимодействии квазичастиц на поверхности твердого тела. При расколе твердого тела и разнесении образовавшихся частей изменяется энергия этих квазичастиц, причем доминирующим является изменение энергии плазмонов (нулевых плазмонов с энергией $\hbar\omega_0/2$, существующих и при $T = 0 \text{ K}$). Предельный волновой вектор, при котором существуют нулевые плазмоны, является вектором обрезания (k_s для поверхностных плазмонов) и находится из условия (2) с учетом (3) и (4).

За величину обратимой составляющей энергии теоретической адгезии двух материалов примем

$$E_a = - \lim_{l \rightarrow 0} \Delta E(l).$$

В случае взаимодействия двух одинаковых материалов энергия адгезии называется энергией когезии. Обозначим ее E_c . Эта величина связана с такой характеристикой твердого тела, как поверхностная энергия σ ,

соотношением

$$\sigma = E_c/2. \quad (6)$$

Сила теоретической адгезии F_a вычисляется по формуле

$$F_a = \lim_{l \rightarrow 0} d\Delta E(l)/dl. \quad (7)$$

Расчеты показывают, что в широком диапазоне значений ω_0 и ω_g для нахождения k_s с большой степенью точности можно использовать выражение $k_{s,0} = \min\{\omega_{0j}/(\sqrt{2}v_{0j})\}$, так как $k_s/k_{s,0} \approx 1$. Например, для Na ($\hbar\omega_0 = 5.9$ eV) $k_s/k_{s,0} = 1.00$, для Re ($\hbar\omega_0 = 25.6$ eV) $k_s/k_{s,0} = 1.13$, для SiC ($\hbar\omega_0 = 23.1$ eV, $E_g = 3.3$ eV) $k_s/k_{s,0} = 1.08$.

Расчеты проводились для поликристаллических материалов, при этом анизотропией можно было пренебречь и для расчетов было принято значение $P_j = 0$, т.е. считалось, что все электроны отражаются от поверхностей тел диффузно.

В табл. 1 приведены результаты сравнения значений поверхностной энергии (6) широкозонных полупроводников (диэлектриков) с известными литературными данными. При больших расстояниях между телами выражение для силы взаимодействия (7) принимает вид ван-дер-ваальсовского, а при стремлении расстояния взаимодействия к нулю выражение для силы взаимодействия не расходится, что позволяет получить результаты, сравнимые с данными по теоретической прочности материалов на разрыв.

В [14] рассчитаны значения модуля Юнга поликристаллов E_s для ряда поликристаллических материалов. Рассчитанные отношения величины силы когезии F_c металлов и полупроводников к значениям E_s лежат в пределах $E_s/F_c = 2-9$, что согласуется с данными [15]. Проведем сравнение F_c с напряжением пластического сдвига τ . В [15] показано, что $\mu_s/\tau \sim 2\pi$, μ_s — модуль сдвига материала. В табл. 2 приведены некоторые результаты сравнения расчетов с данными [14,15].

Приведем некоторые оценочные зависимости для приближенного вычисления поверхностной энергии и силы когезии для металлов и полупроводников при условии $\omega_g/\omega_0 \ll 1$

$$\sigma = 14.7(\hbar\omega_0, \text{eV})^{5/3} (\text{mJ/m}^2),$$

$$F_c = 0.12(\hbar\omega_0, \text{eV})^2 (\text{GPa}).$$

Следует отметить, что, по данным, например, [16,17], при увеличении температуры поверхностная энергия металлов увеличивается, однако температурный коэффициент изменения $d\sigma/dT$ остается малым. Например, максимальное значение он принимает у Be и равен $0.21 \text{ mJ} \cdot \text{K/m}^2$, при этом $\sigma = 1900 \text{ mJ/m}^2$. Таким образом, несмотря на то что значения поверхностной энергии вычисляются при $T = 0 \text{ K}$, они могут применяться и при комнатных температурах.

Список литературы

- [1] И.Е. Дзялошинский, Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. УФН **73**, 3, 381 (1961).
- [2] E. Wikborg, J.E. Inglesfield. Solid State Commun. **16**, 335 (1975).
- [3] E. Wikborg, J.E. Inglesfield. Phys. Scripta **15**, 1, 37 (1977).
- [4] A. Griffin, H. Kranz. Phys. Rev. B **15**, 10, 5068 (1977).
- [5] В.К. Неволин. Поверхность **9**, 15 (1985).
- [6] В.К. Неволин, Ф.Р. Фазылов, Т.Д. Шермергор. Поверхность **1**, 79 (1983).
- [7] В.К. Неволин, Ф.Р. Фазылов, Т.Д. Шермергор. Поверхность **7**, 76 (1986).
- [8] J.-L. Li, J. Chun, N.S. Wingreen, R. Car, I.A. Aksay, D.A. Saville. Phys. Rev. B **71**, 23, 235412 (2005).
- [9] А.Н. Вакилов, М.В. Мамонова, В.В. Прудников. ФТТ **39**, 6, 964 (1997).
- [10] В.В. Румянцев, В.Н. Либенсон. ЖЭТФ **83**, 247 (1982).
- [11] Л.А. Сергеева. В кн.: Активная поверхность твердых тел. Изд-во МГУ, М. (1976). С. 122.
- [12] Б.Н. Ощерин, В сб.: Химическая связь в кристаллах и их физические свойства. Наука и техника. Минск (1976). Т. 1. С. 224.
- [13] В.Н. Oshcherin. Phys. Status Solidi A **51**, 2, К 175 (1979).
- [14] Т.Д. Шермергор. Теория упругости микронеоднородных сред. Наука, М. (1977). 399 с.
- [15] Дж. Хирт, И. Лотте. Теория дислокаций. Атомиздат, М. (1972). 599 с.
- [16] W.R. Tyson, W.A. Miller. Surf. Sci., **62**, 1, 267 (1978).
- [17] A.R. Miedema. Z. Metallkde **69**, 5, 287 (1978).