

03,07,12

## Моделирование взаимосвязи механоэлектрических параметров поверхности твердых тел

© В.Н. Юзевич<sup>1</sup>, Б.П. Коман<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-механический институт им. Григория Карпенко НАН Украины, Львов, Украина

<sup>2</sup> Львовский национальный университет им. Ивана Франко, Львов, Украина

E-mail: bogdan\_28@mail.ru

(Поступила в Редакцию 2 августа 2013 г.  
В окончательной редакции 7 ноября 2013 г.)

С позиций физики поверхности и термодинамики неравновесных процессов разработана математическая модель для определения физических постоянных в уравнениях состояния на границе металла с инертной газовой средой с учетом внутренних механических напряжений, вызванных перераспределением электронов проводимости. С использованием экспериментальных значений поверхностных натяжений и энергий для контактирующих сред определены физические характеристики поверхностного слоя, в частности на границе медь–инертная газовая среда и кремний–аналогичная среда.

### 1. Введение

При исследовании поверхностных и межфазных процессов в твердых телах, контактирующих с разными средами, необходима достоверная информация о физических характеристиках материалов, входящих в уравнения состояния и связывающих между собой параметры состояния. Адекватные значения такого типа характеристик должны соответствовать основным энергетическим характеристикам поверхностных слоев: поверхностному натяжению  $\sigma_h$  и поверхностной энергии  $\gamma$  [1,2]. Для решения этой задачи целесообразно использовать алгоритмический подход имитационного моделирования.

Например, в физике поверхностных явлений для определения физических характеристик металлов в уравнениях состояния (например, в обобщенном уравнении Гука, связывающем напряжения и деформации с концентрацией примеси) применяют следующий алгоритм. Энергетические характеристики поверхностных слоев, которые являются функционалами параметров состояния, в частности поверхностное натяжение  $\sigma_h$  и поверхностную энергию  $\gamma$ , определяют на основе экспериментальных или теоретических исследований. Основные фундаментальные характеристики материала, например модуль Юнга, коэффициент Пуассона, работу выхода электрона и т. д., задают, используя информацию из проверенных классических справочников.

На следующем этапе микроскопическими (статистическими) методами физики твердого тела оценивают большую часть физических характеристик материалов, входящих в уравнения состояния. Наборы физических характеристик материала вводят в выражения для поверхностных натяжения  $\sigma_h$  и энергии  $\gamma$  и проверяют результат [1,2]. В случае отклонений возвращаются к исходным позициям, уточняют математическую модель (вводят поправки), изменяют исходные предпосылки

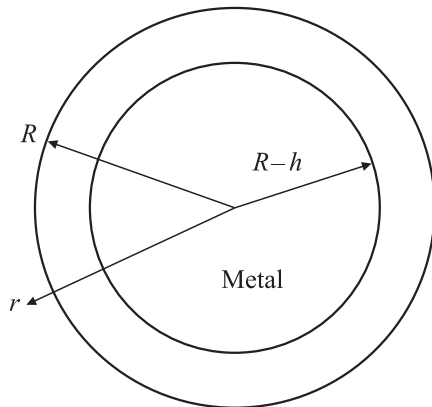
(если это необходимо) и повторяют процедуру, т. е. применяют метод имитационного моделирования, в результате которого через определенное количество шагов на основе вычислительного эксперимента получают минимальные отклонения от известных значений  $\sigma_h$ ,  $\gamma$ . Недостатком такого подхода является неоднозначность полученных значений физических параметров материалов при достоверных значениях энергетических характеристик  $(\sigma_h, \gamma)$ .

Поэтому в отличие от описанной выше методики целесообразно использовать несколько иной подход, формально решая задачу определения энергетических характеристик  $\sigma_h$ ,  $\gamma$ .

Целью настоящей работы является разработка на основе предпосылок физики поверхности и термодинамики неравновесных процессов математической модели для определения физических постоянных материалов в уравнениях состояния с учетом внутренних механических напряжений, вызванных перераспределением электронов проводимости, без привлечения громоздких подходов статистической физики.

### 2. Теоретические предпосылки для математического моделирования распределения зарядов и механических напряжений

2.1. Объект исследования. Объектом исследований выберем находящийся в инертной газовой среде бездефектный однородный металлический деформируемый упругий шар радиуса  $R$  (рис. 1), поскольку для него не нужно формулировать условия механического закрепления.



**Рис. 1.** Однородный металлический шар радиуса  $R$  в инертной газовой среде ( $r > R$  — инертная газовая среда,  $R > r > R - h$  — двойной электрический слой).

Предмет исследований — макроскопические соотношения физики поверхности и неравновесной термодинамики для определения поверхностных натяжения и энергии.

Соотношения для моделирования перераспределения механических напряжений и электрических зарядов (свободных для металлов и связанных для диэлектрика или полупроводника) формулируем как одномерные по координате  $r$ , где  $r$  — радиус-вектор точки в сферической системе координат. Шар (область  $V_m$ ,  $r < R$ ) размещен в однородной инертной газовой среде (область  $V_c$ ,  $r > R$ ), давление которой  $p = 100$  кПа. На поверхности шара в сферическом кольце, толщина которого  $h$  ( $R > r > R - h$ ), находится двойной электрический слой, созданный электронами проводимости и ионами металла [3].

Металлический шар моделируем двухкомпонентной однородной сплошной средой, состоящей из двух непрерывных континуумов: электронов проводимости и ионов решетки, для которых выполняются гипотезы сплошности и локального термодинамического равновесия [4,5].

На границе металла (шара) с внешней инертной газовой средой (в данной модели не учитываем адсорбцию частиц на поверхности шара) образуется двойной электрический слой, которому соответствует градиент электронной плотности в тонком приграничном слое (толщиной не более 20 nm) [3]. При этом деформируются электронные оболочки приповерхностных атомов, что проявляется в изменениях параметров решетки [3]. Деформациям атомов ставим в соответствие механические напряжения согласно общим представлениям физики поверхности и механики сплошной среды. Учитываем, что распределения электрических зарядов и механических напряжений взаимосвязаны. Для нахождения распределений электрических зарядов и механических напряжений в тонком приповерхностном слое металла используем уравнения Пуассона (для электрических зарядов), равновесия элемента твердого тела, а также

уравнения для определения поверхностных натяжения и энергии.

Ограничимся отсутствием внешних влияний на шар: силовой нагрузки (за исключением давления внешней газовой среды  $p = 100$  кПа), теплового нагрева, внешнего электрического поля, диффузии примесей.

2.2. Выбор параметров состояния. Для описания механоэлектрических распределений в шаре рассмотрим две пары параметров термодинамического состояния: а) для перераспределения электрических зарядов — концентрации электронов  $C_e$ , ионов  $C_{ion}$  и соответствующие им химические потенциалы  $M_e$ ,  $M_{ion}$  (концентрации безразмерные, размерности химических потенциалов —  $J \cdot kg^{-1}$ ); б) для напряженного состояния — тензоры деформаций  $\hat{\epsilon}$  и механических напряжений  $\hat{\sigma}$  [1,2,4,5].

Данные параметры подставим в расширенное уравнение Гиббса для функции состояния внутренней энергии  $U$  ( $[U] = J \cdot kg^{-1}$ ) [1,4,5]

$$dU = TdS + \frac{1}{\rho} \sum_{i,j=1}^3 \sigma_{ij} de_{ij} + M_e dC_e + M_{ion} dC_{ion}. \quad (1)$$

Здесь  $S$  и  $T$  — энтропия и температура локального элемента соответственно ( $[S] = J \cdot (kg \cdot K)^{-1}$ ,  $[T] = K$ );  $\rho$  — удельная плотность материала ( $[\rho] = kg \cdot m^{-3}$ );  $\sigma_{ij}$ ,  $e_{ij}$  — компоненты тензоров напряжений  $\hat{\sigma}$  и деформаций  $\hat{\epsilon}$  ( $i, j = 1, 2, 3$ ;  $[\sigma_{ij}] = Pa$ ). Учитывая, что масса электрона на три порядка меньше массы иона, можно принять  $dC_{ion} \approx 0$ .

Умножим и разделим выражение  $M_e dC_e$  на константу  $z_e$ , где  $z_e$  — электрический заряд единицы массы электронов проводимости ( $[z_e] = C \cdot kg^{-1}$ ). Произведение  $C_e z_e = \omega = \omega_V / \rho$ ;  $\omega$ ,  $\omega_V$  — удельные электрические заряды локального элемента в расчете на единицу массы и на единицу объема соответственно ( $[\omega] = C \cdot kg^{-1}$ ,  $[\omega_V] = C \cdot m^{-3}$ ). Отношение  $M_e / z_e = \Phi = \Phi_0 + \phi$  будем называть модифицированным химическим потенциалом электронов проводимости (МХПЭП) ( $[\Phi] = [\phi] = V$ ).

В данном случае уравнение Гиббса (1) можно записать (с учетом замены произведения  $M_e dC_e = \Phi d\omega$ ) для свободной энергии  $F = U - TS - \omega\Phi$  в виде

$$dF = -SdT + \frac{1}{\rho} \sum_{i,j=1}^3 \sigma_{ij} de_{ij} + \omega d\Phi. \quad (2)$$

Из (2) следуют уравнения состояния (физические уравнения) в общем виде [1,4,5]

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right) \Big|_{e_{ij}, \Phi = \text{const}}, \quad \sigma_{ij} = \rho \left( \frac{\partial F}{\partial e_{ij}} \right) \Big|_{T, \Phi = \text{const}},$$

$$\omega = \rho \left( \frac{\partial F}{\partial \Phi} \right) \Big|_{e_{ij}, T = \text{const}}. \quad (3)$$

В дальнейшем ограничимся изотермическим случаем, вследствие чего уравнение состояния для энтропии не

рассматриваем. Методика формулирования уравнений состояния на основе соотношений (2), (3) приведена в [1,4,5], а также других источниках. С этой целью раскладывают функционал свободной энергии  $F$  в ряд Тейлора по параметрам состояния в окрестности заданного равновесного состояния, подставляют в (3), ограничиваясь вторыми составляющими разложения, и получают, в частности, линейные уравнения состояния. На основе принципов изложенной методики соответственно из (2), (3) получены линейные уравнения состояния для компонент тензора механических напряжений  $\sigma_{ij}$  и плотности электрического заряда  $\omega$  аналогично [1,2,5]

$$\sigma_{ij} = \left[ \left( K - \frac{2}{3} G \right) e - \alpha_t K \Delta T - Kb\varphi \right] \delta_{ij} + 2Ge_{ij}, \quad (4)$$

$$\omega_V = \rho\omega = \rho C_\varphi (\varphi - \gamma_t \Delta T) + bKe. \quad (5)$$

Здесь  $\delta_{ij}$  — символы Кронекера,  $e = e_{ii}/3$  — первый инвариант тензора деформаций,  $\varphi = \Phi - \Phi_0$  — отклонение модифицированного химического потенциала  $\Phi$  электронов проводимости от его равновесного значения  $\Phi_0$  в объеме тела далеко от поверхности,  $\Delta T = T - T_0$  — изменение температуры ( $T_0$  — значение температуры в исходном равновесном состоянии),  $K, G$  — коэффициенты всестороннего сжатия и сдвига,  $C_\varphi$  — удельная емкость,  $b$  — электрострикционный коэффициент объемного расширения,  $\alpha_t$  — температурный коэффициент объемного расширения;  $\gamma_t$  — температурный коэффициент изменения МХПЭП  $\Phi$ .

2.3. Потенциал Гальвани. Для анализа перераспределения электронов проводимости в окрестности поверхности металла рассмотрим потенциал Гальвани (разность внутренних электрических потенциалов  $\Delta\psi$ ), который определяет разность электрических потенциалов между двумя точками в разных фазах [6]. Эти фазы могут быть двумя разными твердыми телами (например, двумя механически соединенными металлами, металлом и полупроводником и т.д.).

Электрохимический потенциал  $\bar{\mu}_e$  для электронов проводимости в металле с учетом определения  $\Phi$  можно представить в виде [6,7]

$$\bar{\mu}_e = z_e(\Phi + \Psi), \quad (6)$$

где  $\Psi$  — потенциал напряженности электрического поля (скалярный электрический потенциал). Обозначим  $\psi = \Psi - \Psi_0$  — отклонение потенциала  $\Psi$  от его начального равновесного значения  $\Psi_0$  (потенциал  $\Psi$  определяется с точностью до константы [6]).

Если две фазы  $\alpha$  и  $\beta$  имеют одну общую заряженную частицу (в частности, электрон), то их электрохимические потенциалы  $\bar{\mu}_{e\alpha}$  и  $\bar{\mu}_{e\beta}$  выравниваются [6] и в результате получим соотношения

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_{e\alpha} &= z_e(\Phi_\alpha + \Psi_\alpha), \quad \bar{\mu}_{e\beta} = z_e(\Phi_\beta + \Psi_\beta), \quad \bar{\mu}_{e\alpha} = \bar{\mu}_{e\beta}, \\ \Phi_\alpha + \Psi_\alpha &= \Phi_\beta + \Psi_\beta, \quad \Delta\psi = \Psi_\beta - \Psi_\alpha = \Phi_\alpha - \Phi_\beta = -\Delta\varphi, \\ \Delta\psi + \Delta\varphi &= 0, \quad \Delta(\psi + \varphi) = 0, \\ \Delta(\psi + \varphi + \Phi_0) &= 0, \quad \psi + \varphi + \Phi_0 = \text{const.} \quad (7) \end{aligned}$$

Поскольку потенциал Гальвани в этом случае определен с помощью разности химических потенциалов  $\Delta\psi = \Delta\Psi = \Phi_\alpha - \Phi_\beta$  (6), т.е. как разность потенциалов МХПЭП, в дальнейших преобразованиях используем  $\Delta\psi = -\Delta\varphi$  (здесь символ  $\Delta$  обозначает отклонение потенциала).

Проводим с помощью последнего из соотношений (7)  $\psi + \varphi + \Phi_0 = A = \text{const}$  анализ частного случая, когда фаза  $\alpha$  — металл, фаза  $\beta$  — неэлектропроводная инертная газовая среда, в которой принимаем  $A = 0$  (поскольку электрохимический потенциал определяется с точностью до константы).

Во внешней инертной среде (за пределами шара в объеме  $V_c$ ) для электропотенциала [4,5] имеем

$$\Delta\Psi_c = 0. \quad (8)$$

Отсюда следует, что  $\Psi_c = A_c$ , где  $A_c$  — постоянная величина. Принимая электрический потенциал на бесконечности равным нулю, получим  $\Psi_c = A_c = 0$  в объеме  $V_c$ .

Поскольку электрический потенциал  $\Psi$  на границе произвольных сред непрерывный [4,5,7,8] (это известное положение в электродинамике), для границы фазы  $\alpha$  (на поверхности  $\Gamma$ ) из (7) следует граничное соотношение

$$\varphi + \Phi_0 = 0, \quad \varphi = -\Phi_0. \quad (9)$$

### 3. Постановка задачи нахождения распределений электрических зарядов и механических напряжений

3.1. Основные уравнения механоэлектричества для металла. В соответствии с основами электростатики и неравновесной термодинамики [4,5,7,8] электропотенциал  $\Psi$  представим с помощью уравнения Пуассона

$$\varepsilon\varepsilon_0\Delta\Psi = \varepsilon\varepsilon_0\Delta\varphi = -\rho\omega = -\omega_V, \quad (10)$$

а тензор напряжений — как составляющую уравнения равновесия

$$\text{Div } \hat{\sigma} + \rho\omega\mathbf{E} = 0, \quad (11)$$

$$\hat{e} = \text{Def } \mathbf{u}, \quad (12)$$

где  $\mathbf{u}$  — вектор перемещений (в сферических координатах  $\mathbf{u} = (u_r, 0, 0)$ ), который связан с тензором деформаций  $\hat{e}$  геометрическими уравнениями (12) [9].

Граничные условия на поверхности  $\Gamma$  раздела электропроводное тело—инертная газовая среда с учетом (8) [4,5,8] могут быть представлены в виде

$$\sigma_n = p_c + \frac{1}{2} \Omega(\mathbf{E} + \mathbf{E}_c),$$

где  $p_c$  — давление среды по нормали  $\mathbf{n}$  к поверхности  $\Gamma$ ;  $\Omega$  — поверхностный заряд;  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость материала;  $\mathbf{E}_{cn}, \mathbf{E}_n$  — составляющие напряженности электрического поля среды и металла по нормали к поверхности  $\Gamma$ .

3.2. Основные уравнения механоэлектричества для металла в сферических координатах. Задачу распределения электрических зарядов и соответствующих им механических напряжений в двойном электрическом слое (4), (5), (10)–(13) сформулируем в сферической системе координат  $(r, \theta, \alpha)$  и начало координат совместим с геометрическим центром шара. Получим

$$\frac{d}{dr} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 u_r) \right] = \frac{3}{3K + 4G} \left( \beta K \frac{d\varphi}{dr} - \omega_V E_r \right), \quad (14)$$

$$\frac{d^2 \varphi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\varphi}{dr} - k^2 \varphi = \frac{bK}{\varepsilon_0} e, \quad k = \sqrt{\frac{\rho C_\varphi}{\varepsilon_0}}, \quad (15)$$

$$\omega_V = \rho \omega = \varepsilon_0 k^2 \varphi + bK e, \quad (16)$$

$$\sigma_{ii} = \left( K - \frac{2}{3} G \right) e - bK \varphi + 2G e_{ii} \quad (i = r, \alpha, \theta), \quad (17)$$

$$e = e_{rr} + 2e_{\theta\theta}, \quad e_{rr} = \frac{du_r}{dr},$$

$$e_{\alpha\alpha} = e_{\theta\theta} = \frac{u_r}{r}, \quad \varphi + \psi + \Phi_0 = \text{const},$$

$$E_r = -\frac{d\psi}{dr} = \frac{d\varphi}{dr},$$

$$\Omega = -\varepsilon_0 E_r = \varepsilon_0 \frac{d\psi}{dr} = -\varepsilon_0 \frac{d\varphi}{dr}, \quad (18)$$

$$\varphi = -\Phi_0, \quad \sigma_{rr} = -\frac{\varepsilon_0}{2} \left( \frac{\partial \psi}{\partial r} \right)^2 = \frac{\varepsilon_0}{2} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right)^2 \Big|_{r=R}. \quad (19)$$

3.3. Методика нахождения распределений  $\varphi$ ,  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ . Поскольку выражение (14) нелинейное (произведение  $\omega_V E_r$  — пондеромоторная составляющая), систему уравнений (14), (15) с учетом (16)–(19) для нахождения распределений потенциала  $\varphi$  и механических напряжений  $\sigma_r$ ,  $\sigma_\theta$  решаем в перемещениях аналитически с использованием метода малого параметра  $b_* = b\Phi_0$ , ограничиваясь четырьмя приближениями разложения. Методика использования метода малого параметра для решения задач математической физики изложена в [10].

Компоненты  $u_r$  перемещений и  $\varphi$  (отклонение МХПЭП) представим в виде рядов по малому параметру

$$u_r = u_0 + (b\Phi_0)u_1 + (b\Phi_0)^2 u_2 + (b\Phi_0)^3 u_3 + (b\Phi_0)^4 u_4, \quad (20)$$

$$\varphi = \varphi_0 + (b\Phi_0)\varphi_1 + (b\Phi_0)^2 \varphi_2 + (b\Phi_0)^3 \varphi_3 + (b\Phi_0)^4 \varphi_4. \quad (21)$$

Соотношения для потенциала  $\varphi$  и механических напряжений  $\sigma_r$ ,  $\sigma_\theta$  получим из (14)–(19) для области  $V_m$  с учетом смещения  $Z_b$  двойного электрического слоя относительно границы тела [11]. Результаты решения (14)–(19) запишем в сокращенной форме

$$\sigma_r = f_r(r, b, k, R, \Phi_0), \quad \sigma_\theta \approx f_\theta(r, b, k, R, \Phi_0), \quad (22)$$

$$\varphi = f_{\varphi r}(r, k, R, \Phi_0) = -\Phi_0 \frac{R}{r} \frac{\text{sh}(kr)}{\text{sh}(kR)},$$

$$\Phi_0 = \frac{q_0 W_e}{2\varepsilon_0 k^2} (2 - \exp(-kZ_b)), \quad (23)$$

$$Z_b = \frac{3}{4k_F} \left( \frac{\pi}{2} + \left( \frac{5E_V}{3E_F} - 1 \right) \times \arcsin \sqrt{\frac{3E_F}{3E_F + 5E_V}} - \sqrt{\frac{5E_V}{3E_F}} \right), \quad (24)$$

где  $f_r, f_\theta$  символизируют громоздкие соотношения, поскольку учтены четыре приближения разложения по малому параметру  $b\Phi_0$ ;  $E_F$  — энергия Ферми,  $E_V$  — работа выхода электрона из металла,  $k_F$  — волновой вектор Ферми,  $W_e$  — объемная плотность электронов проводимости металла далеко от поверхности (на расстоянии более 30 nm) ( $[W_e] = \text{m}^{-3}$ ),  $q_0 = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{C}$  — заряд электрона.

Смещение  $Z_b$  двойного электрического слоя (24) соответствует взаимосвязанности уравнений (14), (15). Отметим, что представленное выше выражение (23) для  $\Phi_0$  аналогично выведенному в работе [11] методами статистической физики. Формула для  $\varphi$  (23), полученная в результате решения (14)–(21) (с учетом четырех приближений (21)), и аналогичное первое соотношение (23) для  $\varphi$  с учетом  $Z_b$  (24) (для шара с большим радиусом  $R$ ), приведенное в работе [11], фактически являются идентичными с точностью до поправок, величина которых меньше 4%. Это обстоятельство свидетельствует о том, что результат четырех приближений ( $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$ ) для  $\varphi$  проявляется в смещении  $Z_b$ . Поэтому целесообразно заменить громоздкое выражение типа (21) компактным соотношением для  $\varphi$  (23).

3.4. Предельный переход к плоской границе. В соотношениях (22), (23) имеет смысл перейти к плоской границе раздела сред, поскольку эффективные толщины двойного электрического слоя (поверхностной области) не превышают 18 nm [3,11].

В выражениях (22), (23) реализуем предельный переход  $R_\infty$ , при котором  $\sigma_{rr} \rightarrow \sigma_x$ ,  $\sigma_{\theta\theta} \rightarrow \sigma_y$ , а координате  $r$  соответствует  $x$ . Тогда результирующие соотношения в сокращенной форме принимают вид

$$\varphi = f_\varphi(x, k, \Phi_0) = -\Phi_0 \exp(-kx), \quad \sigma_y \approx f_y(x, b, k, \Phi_0),$$

$$\sigma_x \approx f_x(x, b, k, \Phi_0)$$

$$= -\frac{1}{2} \varepsilon_0 k^2 \Phi_0^2 e^{-2kx} - \frac{1}{2} b\Phi_0 K \Phi_* e^{-3kx}$$

$$- (b\Phi_0)^2 \frac{3K^2 e^{-2kx}}{2(3K + 4G)} \left( 1 + \frac{\Phi_*}{4} e^{-2kx} \right)$$

$$- (b\Phi_0)^3 \frac{9K^3 e^{-3kx}}{2(3K + 4G)^2} \left( \frac{1}{3} + \frac{\Phi_*}{20} e^{-2kx} \right)$$

$$- (b\Phi_0)^4 \frac{9K^4}{8(3K + 4G)^3} e^{-4kx} \left( 1 + \frac{1}{10} \Phi_* e^{-2kx} \right) + C_x, \quad (25)$$

где  $f_y$  — соответствует громоздкое соотношение,  

$$\Phi_* = \frac{\epsilon_0 k^2 \Phi_0^2}{3K + 4G},$$

$$C_x = \frac{1}{2} b \Phi_0 K \Phi_* + (b \Phi_0)^2 \frac{3K^2}{2(3K + 4G)} \left(1 + \frac{\Phi_*}{4}\right) + \frac{9K^3 (b \Phi_0)^3}{2(3K + 4G)^2} \left(\frac{1}{3} + \frac{\Phi_*}{20}\right) + (b \Phi_0)^4 \frac{9K^4}{8(3K + 4G)^3} \left(1 + \frac{1}{10} \Phi_*\right).$$

#### 4. Метод определения физических характеристик материала

4.1. Представление системы нелинейных уравнений. Традиционные подходы для оценивания физических характеристик  $k, b$  поверхностного слоя металла в уравнениях состояния (16), (17) предусматривают использование методов статистической физики или квантовой механики, которые зачастую приводят к неоднозначным результатам [3,11,12]. В предлагаемом подходе используется метод разложения величин перемещений и потенциала  $\varphi$  по малому параметру и не предполагается явного привлечения теорий статистической физики или квантовой механики.

Формальные выражения решений предыдущей задачи (25) подставляем в систему из четырех уравнений [1–3], в которых поверхностные натяжение  $\sigma_h$  и энергия  $\gamma$  заданы следующим образом:

$$\int_0^h \sigma_y dx = \sigma_h, \quad \sigma_y = \sigma_z, \quad (26)$$

$$\gamma_e + \xi \gamma_m = \gamma, \quad (27)$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial k} = \frac{\partial (\gamma_e + \xi \gamma_m)}{\partial k} = 0, \quad k = \sqrt{\frac{\rho C \varphi}{\epsilon_0}}, \quad (28)$$

$$\sigma_y + p = 0 \text{ для } x = h \quad (29)$$

$p$  — атмосферное давление.

Здесь  $\gamma_e = \int_0^h w_e dx$  — электрическая составляющая поверхностной энергии,  $\gamma_m = \int_0^h w_m dx$  — ее механическая составляющая,

$$w_e = \frac{\epsilon_0}{2} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x}\right)^2$$

и

$$w_m = \frac{\sigma_x (\sigma_x - 4\nu \sigma_y)}{2E} + \frac{(1 - \nu) \sigma_y^2}{E}$$

— плотности электрической и механической составляющих поверхностной энергии,  $h$  — эффективная толщина поверхностного слоя,  $E, \nu$  — модуль Юнга и коэффициент Пуассона соответственно:

$$E = G \frac{3K + 4G}{3K + G}, \quad \nu = \frac{3K - 2G}{2(3K + G)}.$$

Выражения (26), (27) характеризуют определения энергетических характеристик поверхностных слоев. Соотношение (28) представляет условие динамического квазиравновесия частиц (электронов и ионов), которые формируют двойной электрический слой на поверхности тела [3,12]. Выражение (29) соответствует условию для оценки эффективной толщины поверхностного слоя. В пределах поверхностного слоя напряжения  $\sigma_y$  являются растягивающими (положительными), а  $p = 100$  кПа (атмосферное давление) соответствует сжимающим напряжениям (отрицательным). На некотором расстоянии от поверхности  $h$  выполняется равенство  $|\sigma_y| = |p|$ , и поэтому результирующее напряжение будет нулевым ( $|\sigma_y| - |p| = 0$ ).

Система уравнений (26)–(29) применена для нахождения физических характеристик материала  $\xi, k, b, h$  впервые. В других работах, в частности в [1,2], соотношения (26)–(29) фигурировали, но с их помощью определяли изменения поверхностных натяжения и энергии, а  $\xi, k, b, h$  считали заданными (определяли методами статистической физики или квантовой механики [3,11,12]).

4.2. Особенности метода расчета физических величин  $\xi, k, b, h$ . Соотношения (26)–(29) составляют систему уравнений для определения физических  $\xi, k, b, \Phi_0$  и геометрической  $h$  характеристик поверхностного слоя. Соответствующий алгоритм определения  $\xi, k, b, \Phi_0, h$  включает три этапа.

1. Подставляя уравнения состояния (16), (17) в уравнение равновесия для  $\hat{\sigma}$  (14) и используя при этом решение уравнения для потенциала  $\varphi$  (15), которое следует из уравнений Пуассона, а также граничные условия (19), на основе метода разложения  $\varphi$  и перемещений  $u_r$  в ряды по малому параметру  $b_* = b \Phi_0$  (20), (21) находим формально пять приближений (нулевое, первое, ..., четвертое) распределений нормальных механических напряжений  $\sigma_r, \sigma_\theta$  в зависимости от координаты  $r$  (в частности, (22)–(24)) с помощью методики работ [2,10].

2. Устремляем радиус  $R$  к бесконечности и получаем аналитические выражения для  $\varphi, \sigma_x, \sigma_y$  (25) в зависимости от координаты  $x$  и параметра  $k$ , не конкретизируя числовые константы для материала.

3. Выражения для  $\varphi, \sigma_x, \sigma_y$  подставляем в соотношения (26)–(29). Для системы (26)–(29) необходимо задать только числовые значения  $\sigma_h, \gamma, E, \nu, \rho, E_V$ , которые известны из эксперимента [13,15–19], и величины  $E_F, W_e$ , полученные на основе достоверных результатов моделирования методами физики твердого тела [14,20] ( $\sigma_h$  — определяют на основе эксперимента, для  $\gamma$  известны частные результаты экспериментальных исследований и теоретических моделей [19,20]).

Таким образом, на третьем этапе в результате расчетов (имитационного моделирования) получаем четыре важные физические характеристики металла:  $\xi, k, b, h$ . На основе этих характеристик можно определить и величину  $\Phi_0$  (23), с помощью которой формулируется граничное условие (19) для модифицированного химического потенциала  $\varphi$  электронов проводимости.

Таблица 1. Физические характеристики меди и кремния

Физическая характеристика	Cu	Si	Физическая характеристика	Cu	Si
$E$ , GPa	128	128	$E_F$ , eV	7.00	—
$\nu$	0.34	0.27	$E_V$ , eV	$4.32 \div 4.40$	—
$\rho$ , $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	8960	2329	$W_e$ , $\text{m}^{-3}$	$8.38 \cdot 10^{28}$	$5.0 \cdot 10^{28}$
$K$ , GPa	140	100	$\sigma_h$ , $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	$1.95 \div 2.35$	1.182
$G$ , GPa	48	54	$\gamma$ , $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$	$1.70 \div 2.01$	1.328

$E$  — модуль Юнга,  $\nu$  — коэффициент Пуассона,  $\rho$  — плотность,  $K$  — модуль объемного сжатия,  $G$  — модуль сдвига,  $E_F$  — энергия Ферми,  $E_V$  — работа выхода электронов,  $W_e$  — концентрация электронов проводимости в металле и плотность частиц, соответствующих связанным зарядам в полупроводнике,  $\sigma_h$  — поверхностное натяжение,  $\gamma$  — поверхностная энергия.

Электрическую составляющую поверхностной энергии  $\gamma_e$  выразим через емкость поверхностного электрического конденсатора  $C$  и потенциал Гальвани  $\Delta\psi$  с помощью соотношений электростатики [8]

$$\gamma_e = \Omega^2 / (2C) = C\Delta\psi^2 / 2,$$

$$C = \varepsilon_0 k / 2, \quad d = 2/k, \quad (30)$$

где  $d$  — эффективное расстояние между пластинами поверхностного конденсатора (в пределах двойного электрического слоя).

## 5. Результаты расчета физических величин

Представленный алгоритм оценки характеристик материала  $\xi, k, b, h$  апробирован для меди и кремния (при  $20^\circ\text{C}$ ). Значения  $\sigma_h, \gamma, E, \nu, \rho, E_V$  определялись по результатам теоретических и экспериментальных исследований (в основном известные табличные данные) [2,13–20] (табл. 1).

Следует отметить, что предложенный подход для нахождения  $\xi, k, b, h$  можно применить также для полупроводников и диэлектриков, однако вместо потенциала  $\Phi$  (МХПЭП) следует рассматривать химический потенциал  $Z_c$ , соответствующий частицам, которые образуют связанный электрический заряд (в настоящей работе частицы кремния) [4,8]. Кроме того, для этих материалов смещение двойного электрического слоя на поверхности не учитывается.

Полученные в результате расчетов физические величины, приведены в табл. 2 и на рис. 1. Эти данные соответствуют беспримесным меди и кремнию при температуре  $T = 20^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении  $p = 100 \text{ kPa}$  во внешней газовой среде. Обращает на себя внимание существенное различие значений электрической и механической составляющих поверхностной энергии в металле (Cu) и полупроводнике (Si), что обусловлено различной природой формирования в них двойного электрического слоя (свободными и связанными зарядами соответственно).

В практическом аспекте важной является зависимость емкости  $C$  и потенциала Гальвани  $\Delta\psi$  в пределах двойного электрического слоя от поверхностной энергии

Таблица 2. Физические характеристики поверхностных слоев материалов

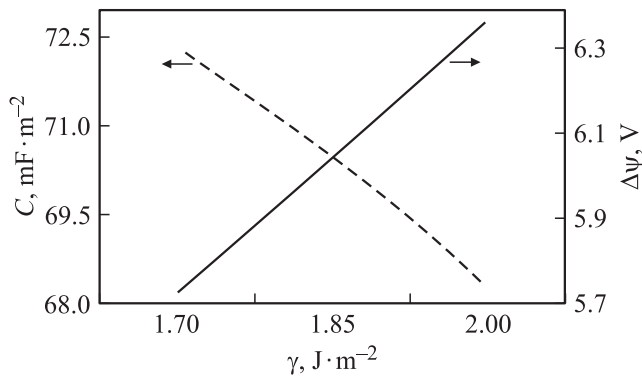
Физическая характеристика	Материал	
	Медь	Кремний
$\Phi_0$ , $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	4.234	—
$Z_0$ , $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	—	5.190
$\xi$	0.211	0.661
$b$ , $\text{V}^{-1}$	0.213	0.107
$k$ , $\text{m}^{-1}$	$1.59 \cdot 10^{10}$	$1.32 \cdot 10^{10}$
$\gamma_e$ , $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$	1.287	0.787
$\xi\gamma_m$ , $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$	0.705	0.395
$\Omega$ , $\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$	0.426	0.303
$h$ , nm	0.852	0.967
$C$ , $\text{F} \cdot \text{m}^{-2}$	70.5	58.4
$\Delta\psi$ , V	6.041	—
$\Delta Z$ , V	—	5.19
$d = 2/k$ , nm	0.125	—

$\Phi_0$  — равновесный химический потенциал электронов в объеме твердого тела;  $Z_0$  — химический потенциал частиц, которые соответствуют связанному электрическому заряду в полупроводнике;  $\xi$  — безразмерный коэффициент, характеризующий изменение поверхностной энергии при изменении механической составляющей поверхностной энергии ( $\gamma_e + \xi\gamma_m = \gamma$ ,  $\Rightarrow \frac{\partial\gamma}{\partial\gamma_m} \Big|_{\gamma_e=\text{const}} = \xi$ );  $b$  — электрострикционный коэффициент объемного расширения;  $k$  — величина, обратная расстоянию, на котором объемный заряд в поверхностном слое изменяется в  $e$  раз; составляющие поверхностной энергии:  $\gamma_e$  — электрическая,  $\xi\gamma_m$  — механическая;  $\Omega$  — поверхностный заряд;  $h$  — толщина поверхностного слоя;  $C$  — емкость двойного поверхностного слоя;  $\Delta\psi$  — потенциал Гальвани;  $\Delta Z$  — разность потенциалов двойного электрического слоя на поверхности полупроводника (соответствует связанным зарядам);  $d = 2/k$  — расстояние между пластинами поверхностного конденсатора.

(рис. 2), что может быть использовано для диагностики состояния поверхности, а также определения энергетических характеристик приповерхностных слоев в более сложных контактирующих системах и средах.

## 6. Проверка сходимости результатов расчета физических величин

В результате расчетов для меди получено  $b_* = b\Phi_0 = 0.9 < 1$ ,  $\Phi_* = 0.066$ . Условие  $b_* < 1$  обеспечивает



**Рис. 2.** Зависимости емкости  $C$  и потенциала Гальвани  $\Delta\psi$  (в пределах двойного электрического слоя) от поверхностной энергии  $\gamma$  для меди.  $C = 72.3 - 68.3 \text{ mF} \cdot \text{m}^{-2}$ ,  $\Delta\psi = 5.73 - 6.36 \text{ V}$ . Зависимости соответствуют  $\sigma_h = 1.95 - 2.35 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $\gamma = 1.7 - 2.0 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ ,  $W_e = 8.38 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ .

возможность использования метода малого параметра [10].

Оценку сходимости результатов расчетов физических величин проводим на примере выражения для  $\sigma_x$  (25) в случае меди. Анализ  $\sigma_x$  (25) позволяет подтвердить сходимость  $\sigma_x$ , если ряд, образованный коэффициентами приближений

$$1, \frac{3K}{3K+4G}, \frac{3K^2}{(3K+4G)^2}, \frac{9K^3}{4(3K+4G)^3}, \frac{27K^4}{20(3K+4G)^4}, \frac{27K^5}{40(3K+4G)^5}, \dots \quad (31)$$

т. е. 1, 0.686, 0.157, 0.108, 0.0037, 0.00042, ..., сходится.

Сравним ряд (31) с рядом Дирихле  $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s}$  (мажоритарным по отношению к (31), соответствующим дзета-функции Римана), где  $n = 1, 2, 3, \dots$  — натуральные числа,  $\text{Re } s > 1$  [21]. Ряд Дирихле при  $s > 1$  сходится [21]. Принимая, например,  $s = 1.2$ , получим числовые значения для ряда Дирихле 1, 0.435, 0.268, 0.189, 0.145, 0.116, ...

В соответствии с признаком сравнения [21] ряда (31) с рядом Дирихле можно утверждать, что ряд (31) тоже сходится, а множители  $b\Phi_0, (b\Phi_0)^2, (b\Phi_0)^3, \dots$  в (25) усиливают сходимость.

### 7. Сравнение составляющих поверхностной энергии с аналогичными величинами, используемыми в методе функционала плотности

В соотношении (27) поверхностная энергия  $\gamma$  представлена в виде двух составляющих: электрической и механической. В табл. 2 для меди приведен нормирующий

коэффициент  $\xi = 0.211$ , который свидетельствует о том, что дополнительных составляющих для  $\gamma$  (27) не требуется. Аналогичный аддитивный подход используется и в методе функционала электронной плотности (квантово-механическом подходе), в котором электрическая составляющая аналогичная, а вместо составляющей  $\xi\gamma_m$  для поверхностного слоя металла рассматриваются четыре составляющие (энергии): кинетическая, обменная, корреляционная энергии и энергия, связанная с неоднородностью электронного газа [3,12,22,23]. В случае несоответствия результатов определения поверхностной энергии  $\gamma$  с экспериментальными данными учитывают поправки, связанные с дискретностью решетки металла и поверхностными плазмонами [3,23].

### 8. Заключение

На основе подходов физики поверхности и термодинамики неравновесных процессов разработана математическая модель для определения физических величин, которые характеризуют перераспределение электронов проводимости (связанных зарядов) и соответствующих им механических напряжений в поверхностном слое металла (полупроводника). В отличие от предыдущих макроскопических подходов представленная модель учитывает условие динамического квазиравновесия электронов проводимости (связанных зарядов) в двойном электрическом слое на поверхности металла (полупроводника) и позволяет с заданной точностью определить физические характеристики материала, которые входят в линейные уравнения состояния, без привлечения подходов статистической физики. Заданную точность обеспечивает соответствующее количество приближений разложения перемещений и модифицированного химического потенциала электронов проводимости (связанных зарядов) по малому параметру.

На основе предложенной модели разработан метод определения физических характеристик материала, входящих в линейные уравнения состояния (физические уравнения), граничные условия для химического потенциала  $\Phi_0(Z_c)$  и механических напряжений  $\sigma_x$ . Получены соответствующие результаты для меди и кремния.

Определены наиболее важные физические величины для поверхности металла: емкость двойного электрического слоя  $C$  и потенциал Гальвани  $\Delta\psi$ , которые можно использовать для диагностики элементов конструкций в агрессивных средах, а также для определения энергетических характеристик поверхностных и межфазных слоев.

Проведено качественное сравнение двух составляющих (электрической и механической) поверхностной энергии  $\gamma$ , предложенных в настоящей работе в рамках макроскопического подхода, основу которого составляют нелинейное уравнение равновесия элемента деформируемого твердого тела (металла) и условие динамического равновесия электронов в поверхностном слое, с аналогичными составляющими  $\gamma$ , используемыми в методе функционала плотности.

## Список литературы

- [1] В.Н. Юзевич, Поверхность. Физика, химия, механика 9, 135 (1988).
- [2] Б.П. Коман, В.Н. Юзевич. ФТТ 54, 1335 (2012).
- [3] М.Б. Партенский. УФН 128, 69 (1979).
- [4] С. де Гроот, П. Мазур. Неравновесная термодинамика. Мир, М. (1964). 456 с.
- [5] P.A. Wolff, A.M. Albano. Physica A 98A, 491 (1979).
- [6] Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. Введение в электрохимическую кинетику. 2-е изд., перераб. и доп. Высш. шк., М. (1983). 400 с.
- [7] П.С. Киреев. Физика полупроводников. Высш. шк., М. (1975). 584 с.
- [8] И.Е. Тамм. Основы теории электричества. Наука, М. (1976). 616 с.
- [9] С.П. Тимошенко, Дж. Гудьер. Теория упругости. Наука, М. (1975). 576 с.
- [10] Н.Н. Боголюбов, Ю.А. Митропольский. Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний. Наука, М. (1974). 504 с.
- [11] Д. Хориути, Т. Тоя. В кн.: Поверхностные свойства твердых тел / Под ред. М. Грина. Мир, М. (1972). С. 11.
- [12] N.C. Lang, W. Kohn. Phys. Rev. B 1, 3555 (1970).
- [13] Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. Атомиздат, М. (1976). 1006 с.
- [14] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 792 с.
- [15] N. Eustathopoulos, J.-C. Joud. In: Current Topics in Material Science. V. 4 / Ed. E. Kalolis. North Holland Publ. Company (1980). P. 281.
- [16] R.G. Linford. In: Solid State Surface Sci. V. 2. N.Y. (1973). P. 1.
- [17] М.Ю. Климов, А.С. Коженков. Изв. вузов. Цв. металлургия 3, 64 (2006).
- [18] В. Миссол. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах / Пер. с польск. Под ред. Ю.Н. Тарана. Мир, М. (1978). 176 с.
- [19] И.Л. Розенфельд. Атмосферная коррозия металлов. Изд-во АН СССР, М. (1960). 372 с.
- [20] К.А. Бынков, В.С. Ким, В.М. Кузнецов. Поверхностная энергия ГЦК металлов. Препринт ТНЦ СО АН СССР № 48. Томск (1989). 34 с.
- [21] И.Н. Бронштейн, К.А. Семендяев. Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов. Наука, М. (1986). 544 с.
- [22] Р.М. Кобелева, О.М. Розенталь, А.В. Кобелев. Коллоид. журн. 39, 295 (1977).
- [23] J.R. Smith. In: Interactions on Metal Surfaces. Topics in Applied Physics. V. 4 / Ed. R. Gomer. Springer, Berlin (1975). P. 1.