

03,07,12

Моделирование взаимосвязи механоэлектрических параметров поверхности твердых тел

© В.Н. Юзевич¹, Б.П. Коман²

¹ Физико-механический институт им. Григория Карпенко НАН Украины, Львов, Украина

² 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 σ_h и поверхностной энергии γ [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 σ_h и поверхностную энергию γ , 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 σ_h и энергии γ 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 σ_h , γ . Недостатком такого подхода является неоднозначность полученных значений физических параметров материалов при достоверных значениях энергетических характеристик (σ_h, γ) .

Поэтому в отличие от описанной выше методики целесообразно использовать несколько иной подход, формально решая задачу определения энергетических характеристик σ_h , γ .

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.

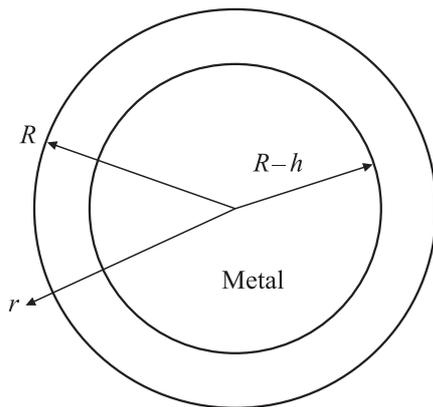


Рис. 1. Однородный металлический шар радиуса R в инертной газовой среде ($r > R$ — инертная газовая среда, $R > r > R - h$ — двойной электрический слой).

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{e} 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 ($[S] = J \cdot (kg \cdot K)^{-1}$, $[T] = K$); ρ — удельная плотность материала ($[\rho] = kg \cdot m^{-3}$); σ_{ij} , e_{ij} — компоненты тензоров напряжений $\hat{\sigma}$ и деформаций \hat{e} ($i, j = 1, 2, 3$; $[\sigma_{ij}] = Pa$). 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 $C_e z_e = \omega = \omega_V / \rho$; ω , ω_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 σ_{ij} и плотности электрического заряда ω 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 δ_{ij} — символы Кронекера, $e = e_{ii}/3$ — первый инвариант тензора деформаций, $\varphi = \Phi - \Phi_0$ — отклонение модифицированного химического потенциала Φ электронов проводимости от его равновесного значения Φ_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_φ — удельная электроемкость, b — электрострикционный коэффициент объемного расширения, α_t — температурный коэффициент объемного расширения; γ_t — температурный коэффициент изменения МХПЭП Φ .

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 Φ можно представить в виде [6,7]

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

где Ψ — потенциал напряженности электрического поля (скалярный электрический потенциал). Обозначим $\psi = \Psi - \Psi_0$ — отклонение потенциала Ψ от его начального равновесного значения Ψ_0 (потенциал Ψ определяется с точностью до константы [6]).

Если две фазы α и β 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 Δ обозначает отклонение потенциала).

Проводим с помощью последнего из соотношений (7) $\psi + \varphi + \Phi_0 = A = \text{const}$ анализ частного случая, когда фаза α — металл, фаза β — 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 Ψ на границе произвольных сред непрерывный [4,5,7,8] (это известное положение в электродинамике), для границы фазы α (на поверхности Γ) 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 Ψ 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 Γ 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 Γ ; Ω — поверхностный заряд; ε — диэлектрическая проницаемость материала; $\mathbf{E}_{cn}, \mathbf{E}_n$ — составляющие напряженности электрического поля среды и металла по нормали к поверхности Γ .

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, θ, α) 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 φ , σ_x , σ_y . Поскольку выражение (14) нелинейное (произведение $\omega_V E_r$ — пондеромоторная составляющая), систему уравнений (14), (15) с учетом (16)–(19) для нахождения распределений потенциала φ и механических напряжений σ_r , σ_θ 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 φ (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 φ и механических напряжений σ_r , σ_θ 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_θ 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 Φ_0 аналогично выведенному в работе [11] методами статистической физики. Формула для φ (23), полученная в результате решения (14)–(21) (с учетом четырех приближений (21)), и аналогичное первое соотношение (23) для φ 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 φ проявляется в смещении Z_b . Поэтому целесообразно заменить громоздкое выражение типа (21) компактным соотношением для φ (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_∞ , 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,

$$\Phi_* = \frac{\varepsilon_0 k^2 \Phi_0^2}{3K + 4G},$$

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

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 φ 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 σ_h и энергия γ заданы следующим образом:

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

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

$$\frac{\partial \gamma}{\partial k} = \frac{\partial (\gamma_e + \xi \gamma_m)}{\partial k} = 0, \quad k = \sqrt{\frac{\rho C \varphi}{\varepsilon_0}}, \quad (28)$$

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

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,

$$w_e = \frac{\varepsilon_0}{2} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x}\right)^2$$

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, ν — 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 σ_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 ξ, 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 ξ, k, b, h считали заданными (определяли методами статистической физики или квантовой механики [3,11,12]).

4.2. Особенности метода расчета физических величин ξ, k, b, h . Соотношения (26)–(29) составляют систему уравнений для определения физических ξ, k, b, Φ_0 и геометрической h характеристик поверхностного слоя. Соответствующий алгоритм определения ξ, k, b, Φ_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 φ (15), которое следует из уравнений Пуассона, а также граничные условия (19), на основе метода разложения φ 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 σ_r, σ_θ 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] (σ_h — определяют на основе эксперимента, для γ 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: ξ, k, b, h . На основе этих характеристик можно определить и величину Φ_0 (23), с помощью которой формулируется граничное условие (19) для модифицированного химического потенциала φ 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	—
ν	0.34	0.27	E_V , eV	4.32 ÷ 4.40	—
ρ , kg · m ⁻³	8960	2329	W_e , m ⁻³	8.38 · 10 ²⁸	5.0 · 10 ²⁸
K , GPa	140	100	σ_h , N · m ⁻¹	1.95 ÷ 2.35	1.182
G , GPa	48	54	γ , J · m ⁻²	1.70 ÷ 2.01	1.328

E — модуль Юнга, ν — коэффициент Пуассона, ρ — 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, σ_h — поверхностное натяжение, γ — поверхностная энергия.

Электрическую составляющую поверхностной энергии γ_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 ξ, k, b, h апробирован для меди и кремния (при 20°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 ξ, k, b, h можно применить также для полупроводников и диэлектриков, однако вместо потенциала Φ (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
Φ_0 , N · m ⁻¹	4.234	—
Z_0 , N · m ⁻¹	—	5.190
ξ	0.211	0.661
b , V ⁻¹	0.213	0.107
k , m ⁻¹	1.59 · 10 ¹⁰	1.32 · 10 ¹⁰
γ_e , J · m ⁻²	1.287	0.787
$\xi\gamma_m$, J · m ⁻²	0.705	0.395
Ω , C · m ⁻²	0.426	0.303
h , nm	0.852	0.967
C , F · m ⁻²	70.5	58.4
$\Delta\psi$, V	6.041	—
ΔZ , V	—	5.19
$d = 2/k$, nm	0.125	—

Φ_0 — равновесный химический потенциал электронов в объеме твердого тела; Z_0 — химический потенциал частиц, которые соответствуют связанному электрическому заряду в полупроводнике; ξ — 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: γ_e — электрическая, $\xi\gamma_m$ — механическая; Ω — поверхностный заряд; h — толщина поверхностного слоя; C — емкость двойного поверхностного слоя; $\Delta\psi$ — потенциал Гальвани; ΔZ — 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

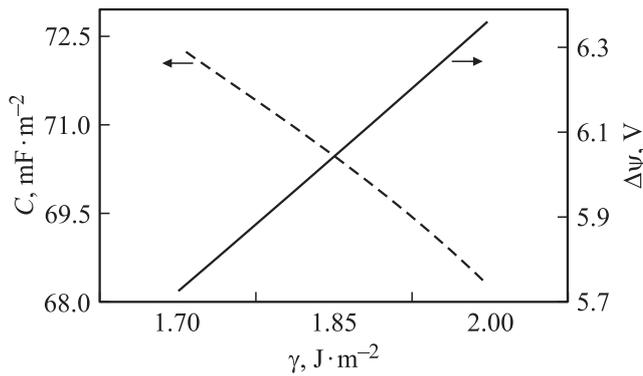


Рис. 2. Зависимости емкости C и потенциала Гальвани $\Delta\psi$ (в пределах двойного электрического слоя) от поверхностной энергии γ для меди. $C = 72.3 - 68.3 \text{ mF} \cdot \text{m}^{-2}$, $\Delta\psi = 5.73 - 6.36 \text{ V}$. Зависимости соответствуют $\sigma_h = 1.95 - 2.35 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$,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

возможность использования метода малого параметра [10].

Оценку сходимости результатов расчетов физических величин проводим на примере выражения для σ_x (25) в случае меди. Анализ σ_x (25) позволяет подтвердить сходимость σ_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 γ 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 γ (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 γ 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 σ_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 γ , 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 γ , 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.