

ПАРАМЕТРИ ПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ ЗОЛОТА В ШИРОКОМУ ТЕМПЕРАТУРНОМУ ДІАПАЗОНІ

На основі обчислювального експерименту проведено аналіз особливостей зміни параметрів поверхневого шару золота в інтервалі температур від 0 К до 1322 К. Враховано зміни механічних модулів Юнга, Пуассона і нелінійне зменшення поверхневої енергії g в області передплавильних температур 1100-1322 К.

The analysis of changes of surface golden layer parameters in the temperature interval [0;1322 K] is accomplished on the basis of simulation experiment. Changes of Yung and Poisson mechanical modulus and non-linear decrease of surface energy g in the temperature range 1100-1322 K are taken into account.

Інформація про температурну залежність поверхневої енергії і ряду параметрів поверхневого шару твердих тіл має суттєве значення, наприклад, для розв'язання проблеми стабільності багаточастинкових систем (твердих розчинів), а також для прогнозування поведінки систем з тонкими плівками в області високих температур [1]. Серед матеріалів таких систем важливе місце посідають метали. Аналіз стану поверхневих шарів металів у процесі температурних змін доцільно проводити в рамках макроскопічного підходу нерівноважної термодинаміки та фізики поверхні [2].

Досить цікаво і важливо знати поведінку параметрів поверхневих шарів металів у широкому інтервалі температур $[0;T_k]$ (T_k – температура плавлення). Експериментально встановлено нелінійне зменшення поверхневої енергії g в області передплавильних температур $[1100;1322]$ К для золота [1]. У зв'язку з цим виникає питання, як нелінійне зменшення енергії g впливає на зміну параметрів поверхневого шару Au.

Для ряду металів (міді, срібла, нікелю, алюмінію) при низьких температурах у праці [2] враховано лінійну залежність механічних модулів від температури в області $[0;1322]$ К і їх вплив на характеристики поверхневих шарів. Що ж буде з фізичними параметрами поверхні, якщо залежності $E(T)$ і $n(T)$ врахувати для області $T=[0;1322]$ К полікристалічного золота?

Основне завдання запропонованої роботи – відновлення величини і температурної залежності деяких феноменологічних параметрів поверхневого шару, які описують взаємну залежність таких

характеристик, як модифікований хімічний потенціал електронів провідності, розподіл густини електричних зарядів і т.д. а також їх зв'язок з поверхневою енергією g досліджуваного матеріалу (золота). Для цього використаємо відомі експериментальні дані зміни поверхневої енергії $g(T)$ золота в лінійній $[0;1100]$ К і нелінійній $[1100;1322]$ К областях [1].

Розглянемо зразок металу в неактивному неполяризованому газовому середовищі (золото у повітрі). Нехай область $x>0$ (V_1) займає метал Au, а $x<0$ (V_2) – повітря (x, y, z – декартові координати).

Основні рівняння математичної моделі

Співвідношення моделі мають вигляд [2]:

$$s_h = \int_0^h s_y dx, \quad s_y = s_z, \quad (1)$$

$$s_y + p = 0 \quad (p = 100 \text{ кПа} - \text{атмосферний тиск}). \quad (2)$$

$$g = g_1 + \xi g_2, \quad (3)$$

$$\partial g / \partial k = \partial (g_1 + \xi g_2) / \partial k = 0. \quad (4)$$

Тут s_h – поверхневий натяг, s_x і s_y – компоненти механічних напруг, h – ефективна товщина поверхневого шару,

$$g_1 = \int_0^h w_1 dx, \quad g_2 = \int_0^h w_2 dx, \quad w_1 = (\epsilon_0/2)(\partial \Psi / \partial x)^2, \\ w_2 = s_x(s_x - 4ns_y)/(2E) + (1-n)(s_y)^2/E,$$

ξ – фізична характеристика матеріалу зразка, $z_w = g_1/g$ – відносна величина електричної складової у поверхневій енергії.

Напруги s_x і s_y знаходимо за допомогою рівнянь стану [2]

$$s_{ij}=E(ne/(1+n)-b\varphi/3)d_{ij}/(1-2n)+Ee_{ij}/(1+n),$$

$$\omega_v=\rho\omega=\varepsilon_0k^2\varphi+bEe/(3(1+n)),$$

і граничних умов [2]

$$\varphi=F-F_0, s_x=-(\varepsilon_0/2)(\partial\Psi/\partial x)^2 \text{ при } x=0,$$

де s_{ij}, e_{ij} – компоненти тензорів напруг $\hat{\sigma}$ і деформацій ($i, j=1, 2, 3$), $s_{11}=s_x, s_{22}=s_y, b, k$ – фізичні характеристики матеріалу, d_{ij} – символи Кронекера, e – перший інваріант тензора деформацій, ρ – густина матеріалу, ω_v, ω – просторова і масова густини електричного заряду відповідно, E, n – пружні сталі (модулі Юнга, Пуассона), $\varphi=F-F_0$ – відхилення модифікованого потенціалу F електричних зарядів від його рівноважного значення F_0 в об'ємі тіла далеко від поверхні, Ψ – скалярний потенціал напруженості електричного поля ($\Delta\Psi$ – зміна потенціалу Ψ в межах подвійного електричного шару на границі металу). Зокрема [2],

$$\Delta\Psi=\omega_0/(\varepsilon_0k^2), z_s=F_0/\Delta\Psi,$$

$$F_0=\omega_0(2-\exp(-kZ_b))/(2\varepsilon_0k^2).$$

Тут $F_0=(M_{m-1}-M_m)/(z_{m-1}-z_m)$ – модифікований хімічний потенціал електронів провідності на границі метал-повітря, ω_0 – густина електронів провідності в глибині металу, далеко від поверхні, M_m, M_{m-1} – хімічні потенціали іонів основної речовини m , які створюють пружний каркас (гратку) деформованого тіла, а також електронів провідності ($m-1$), m – загальна кількість хімічних компонент, включаючи електрони провідності ($m-1$), домішки, а також атоми в іонізованому стані, z_m, z_{m-1} – електричні заряди одиниці маси кожної компоненти, Z_b – зміщення подвійного електричного шару на поверхні тіла (ширина подвійного шару) [2]:

$$Z_b=(3/(4k_f))(\pi/2+(E_f/E_v-1)\arctg(E_v/E_f)^{1/2}-(E_f/E_v)^{1/2}),$$

E_v – робота виходу електрона з металу, E_f – енергія Фермі, k_f – хвильовий вектор Фермі.

Співвідношення (1)-(4) становлять систему чотирьох трансцендентних рівнянь для визначення фізичних ξ, b, k і геометричної h характеристик поверхневого шару.

Використовуючи рівняння рівноваги [2]

$$\nabla \cdot \hat{\sigma} - \rho\omega\nabla\Psi = 0,$$

механічні параметри стану s_x і s_y у поверхневому шарі тіла знаходимо, розвинувши напруження і деформації у ряди за малим параметром $b_M=bF_0$ і обмежившись членами другого наближення [2]. Комп'ютерні розрахунки для металів (наприклад,

Ag, Cu, Ni [2] тощо) включають три наближення розкладу за малим параметром. На основі обчислювального експерименту встановлено, що трьох наближень досить, щоб відносна похибка визначення характеристик поверхні була менше 1%.

Дослідимо поведінку параметрів k, ξ, b, F_0 для золота при нагріванні в рамках температурного діапазону [0;1322 K]. Залежності $E(T)$ і $n(T)$ для області $T=[0;300 K]$ подано у праці [3]. Аналогічні залежності $E(T)$ і $n(T)$ для області [300;1322 K] отримаємо лінійною екстраполяцією.

Результати числових розрахунків

Відповідні необхідні для розрахунків експериментальні дані щодо поверхневих енергій g і натягів s_h та інші фізичні характеристики металу Au наведено у працях [1,3-6].

Використовуючи дані про зміну в діапазоні температур [0;1322 K] поверхневого натягу s_h (зменшення на 38,6%) [4], поверхневої енергії g (зменшення на 21,7%) [1], модуля Пуассона n (зменшення на 1,84%), модуля Юнга E (збільшення на 36,1%), розраховано характеристики поверхневого шару для золота в широкому температурному діапазоні (рис.1). Тут $g1=g/g_0$ ($g_0=1,582$ Дж/м² – поверхнева енергія при $T=0 K$), $f1=\eta/\eta_0$ ($\eta_0=0,036$ – значення параметра η при $T=0 K$, $\eta=g/(\xi Q_e \Delta\Psi)$ – безрозмірне співвідношення, яке зв'язує 4 основні характеристики поверхневого шару), $f2=\xi/\xi_0$ ($\xi_0=24,279$ – значення параметра ξ при $T=0 K$), $f3=b/b_0$ ($b_0=0,0948$ В⁻¹ – значення параметра b при $T=1322 K$), Q_e – питомий поверхневий електричний заряд [7] (заряд умовної

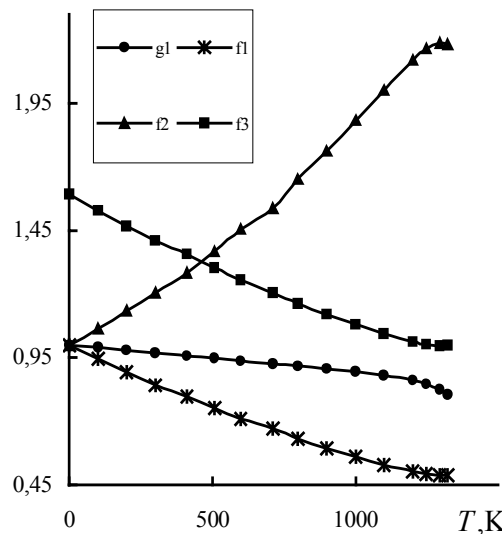


Рис.1. Фізичні характеристики поверхневого шару $g1, f1, f2, f3$ для золота з врахуванням змін модулів Пуассона n та Юнга E в процесі збільшення температури.

Таблиця 1. Фізичні характеристики поверхневого шару для золота та оцінка їх відхилень при $T=[1100;1322 \text{ K}]$.

$T, \text{ K}$	G_n	g_x	n	E_x	δ_w	δ_k	δ_b	δ_ξ	δ_Ψ	δ_η
1100	1,3950	1,4005	0,4154	9943	0,0039	0,0010	0,0023	0,0039	0,0020	0,0015
1200	1,3640	1,3840	0,4148	10186	0,0147	0,0038	0,0085	0,0143	0,0075	0,0111
1247	1,3420	1,3762	0,4145	10300	0,0255	0,0065	0,0147	0,0248	0,0130	0,0192
1294	1,3056	1,3685	0,4142	10414	0,0482	0,0121	0,0273	0,0463	0,0242	0,0355
1322	1,2720	1,3639	0,4141	10482	0,0722	0,0179	0,0405	0,0687	0,0358	0,0527

обкладки конденсатора, який відповідає подвійному електричному шару на поверхні металу), аналітичний вираз $Q_e=8 \cdot 10^{-20} \cdot \omega_0/k$ – встановлено на основі співвідношень праці [7], ω_0 – густина електронів провідності в об'ємі металу далеко від поверхні (відповідні дані для ω_0 подано у праці [4], зокрема, $\omega_0=5,9 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ для золота).

На рис. 1 привертає увагу нелінійна область $T=[1100;1322 \text{ K}]$ змін поверхневої енергії g . Відповідні детальні значення параметрів поверхневого шару та їх відхилень для цієї області подано у таблиці 1. Тут $g_n=g/g_0$ – відносні (безрозмірні) значення реальної поверхневої енергії, які є нелінійними в області $T=[1100;1322 \text{ K}]$, $g_0=1 \text{ Дж/м}^2$, $g_x=g^*/g_0$, g^* – значення поверхневої енергії, лінійні в області $T=[1200, 1322 \text{ K}]$ (отримані екстраполяцією із області $[0, 1100 \text{ K}]$), $E_x=E/E_0$ – відносні значення модуля Юнга, $E_0=10 \text{ МПа}$,

$$\delta_w=2(g_n-g_x)/(g_n+g_x), \delta_k=2(k_n-k^*)/(k_n+k^*),$$

$$\delta_b=2(b_n-b^*)/(b_n+b^*), \delta_\xi=2(\xi_n-\xi^*)/(\xi_n+\xi^*),$$

$$\delta_\Psi=2(\Delta\Psi_n-\Delta\Psi^*)/(\Delta\Psi_n+\Delta\Psi^*),$$

$$\delta_\eta=2(\eta_n-\eta^*)/(\eta_n+\eta^*),$$

параметри $k_n, b_n, \xi_n, \Delta\Psi_n, \eta_n$ – відповідають нелінійним значенням g_n , параметри $k^*, b^*, \xi^*, \Delta\Psi^*, \eta^*$ – відповідають лінійним значенням g^* ; $\delta_w, \delta_k, \delta_b, \delta_\xi, \delta_\Psi, \delta_\eta$ – відносні зміни параметрів $g, k, b, \xi, \Delta\Psi, \eta$ в областях $[g_n;g_x], [k_n;k^*], [b_n;b_x], [\xi_n;\xi_x], [\Delta\Psi_n;\Delta\Psi_x], [\eta_n;\eta_x]$ відповідно.

Детальні значення відхилень параметрів поверхневого шару для області $T=[1000;1322 \text{ K}]$ подано у таблиці 2 з урахування змін модулів Пуассона та Юнга у процесі збільшення температури, які наведені в четвертому (n) і п'ятому (E_x) стовпцях таблиці 1. Порівняння іде із числовими значеннями параметрів при фіксованих значеннях механічних модулів $n_a=0,42$ і $E_a=80 \text{ ГПа}$.

Тут $\delta_{ka}=2(k_n-k_a)/(k_n+k_a)$, $\delta_{ba}=2(b_n-b_a)/(b_n+b_a)$,

$$\delta_{\xi a}=2(\xi_n-\xi_a)/(\xi_n+\xi_a),$$

$$\delta_{\Psi a}=2(\Delta\Psi_n-\Delta\Psi_a)/(\Delta\Psi_n+\Delta\Psi_a),$$

$$\delta_{\eta a}=2(\eta_n-\eta_a)/(\eta_n+\eta_a),$$

параметри $k_a, b_a, \xi_a, \Delta\Psi_a, \eta_a$ – відповідають змінним поверхневим енергіям g та натягам s_h і фіксованим значенням механічних модулів – $n_a=0,42$ і $E_a=80 \text{ ГПа}$.

Числові розрахунки на основі рівнянь (1)-(4) досить складні та громіздкі. Для їх вдосконалення використано сучасне математичне забезпечення, зокрема програми символічної математики (для ПЕОМ): *Derive, MathCad, MathLab, Maple, Mathematica* [8-10], *DELPHI* [11]. Це дозволило оптимізувати процедуру обчислень і скоротити час виконання розрахунків оцінки характеристик температурного ефекту (для золота) майже вдвічі.

На основі розрахунків встановлено, що в діапазоні $T=[0;1100 \text{ K}]$ параметри поверхневого шару для Au змінюються з температурою практично лінійно. Для $T=[1100;1322 \text{ K}]$ параметри поверхневого шару Au змінюються з температурою нелінійно і при цьому відхилення від лінійності можна охарактеризувати отриманими на основі обчислювального експерименту наступними співвідношеннями (відповідні числові значення подано в таблиці 1):

$$\delta_w > \delta_\xi > \delta_\eta > \delta_b > \delta_\Psi > \delta_k. \quad (5)$$

Врахування зміни механічних модулів n, E у процесі збільшення температури (таблиця 2), якщо порівнюють числові значення параметрів з аналогічними при фіксованих значеннях ($n_a=0,42$ і $E_a=80 \text{ ГПа}$), дозволили встановити, що $\delta_{\Psi a}, \delta_{ka}$ практично близькі до нуля, а суттєві відхилення мають місце для параметрів ξ, η, b і для них виконується умова

$$\delta_{\xi a} > \delta_{\eta a} > \delta_{ba}. \quad (6)$$

Зауважимо, що в діапазоні $T=[0;1322 \text{ K}]$ безрозмірні параметри z_w, z_s, b_M змінюються відповідно:

$$[z_{w0};z_{wk}]=[0,876;0,829], [z_{s0};z_{sk}]=[0,670;0,682],$$

$$[b_{M0};b_{Mk}]=[0,724;0,386].$$

Аналогічно як для $\delta_w, \delta_k, \delta_\eta$ отримаємо:

$$\delta_{z_w}=2(z_{wk}-z_{w0})/(z_{wk}+z_{w0})=0,056,$$

$$\delta_{z_s}=2(z_{sk}-z_{s0})/(z_{sk}+z_{s0})=0,0185,$$

$$\delta_{b_M}=2(b_{Mk}-b_{M0})/(b_{Mk}+b_{M0})=0,509.$$

Таблиця 2. Оцінка відхилень фізичних характеристик поверхневого шару для золота області $T=[1000;1322\text{ K}]$ ($n_a=0,42$, $E_a=80\text{ ГПа}$ – фіксовані модулі при $T=300\text{ K}$)

$T, \text{ K}$	δ_{ka}	δ_{ba}	$\delta_{\xi\alpha}$	$\delta_{\Psi\alpha}$	$\delta_{\eta\alpha}$
1000	0,0020	0,1840	0,1920	0,0041	0,1859
1100	0,0024	0,2072	0,2165	0,0047	0,2095
1200	0,0027	0,2299	0,2405	0,0054	0,2324
1247	0,0029	0,2403	0,2515	0,0057	0,2430
1294	0,0030	0,2507	0,2622	0,0059	0,2535
1322	0,0030	0,2568	0,2685	0,0060	0,2597

Для аналізу зв'язку між енергетичною характеристикою поверхневого шару g і параметрами ξ , b , k , h , які визначаються із розв'язку задачі (1)-(4), використано ще одне безрозмірне відношення:

$$\eta = g / (\xi Q_e \Delta\Psi). \quad (7)$$

Перевага набору g , Q_e , $\Delta\Psi$ порівняно з набором b , k , h в тому, що для Q_e , $\Delta\Psi$ можна більш наглядно проілюструвати фізичний зміст, ніж для b , k . Крім того, для набору g , Q_e , $\Delta\Psi$, ξ легше створити безрозмірне відношення, зокрема (7).

Висновки

Запропоновано математичну модель, систему співвідношень і методику числових розрахунків (алгоритм) для оцінки впливу нелінійного характеру змін поверхневої енергії g на характеристики поверхневого шару золота в широкому температурному діапазоні $[0;1322\text{ K}]$, зокрема, також з урахуванням змін модулів Пуассона n і Юнга E .

На основі літературних даних відомо (рис.1), що відносні зміни поверхневої енергії Δg для Au в діапазоні $T=[0;1322\text{ K}]$ мають нелінійний характер. З допомогою числових розрахунків встановлено, що зміни Δg супроводжуються відповідними нелінійними залежностями від T ряду параметрів поверхневого шару і відносні зміни трьох із них – ξ , b , η – перевищують відносні зміни Δg , тобто

$$\Delta\xi > \Delta b > \Delta\eta > \Delta g.$$

Встановлено, що неврахування змін механічних модулів Пуассона n і Юнга E більш суттєво впливає на числові значення двох параметрів ξ , b , ніж нелінійність поверхневої енергії g . Зокрема, для золота при $T=1322\text{ K}$ із таблиць 1 і 2 запишемо:

- а) відхилення, зумовлені змінами n , E –
 $\delta_{\xi\alpha}=0,2685$, $\delta_{ba}=0,2568$;
 б) відхилення, зумовлені змінами g –
 $\delta_{\xi}=0,0687$, $\delta_b=0,0405$.

Отже,

$$\delta_{\xi\alpha} > \delta_{\xi}, \delta_{ba} > \delta_b. \quad (8)$$

Виявлено, що співвідношення (8) мають загальний характер і виконуються для золота в температурному діапазоні $[1100;1322\text{ K}]$. Отже, змінами модулів Юнга та Пуассона в процесі нагріву для оцінки відхилень фізичних параметрів поверхневого шару золота ігнорувати не можна, особливо при температурах $[1100;1322\text{ K}]$. Вплив нелінійності g на зміни параметрів поверхні не такий суттєвий і проявляється тільки при температурах $[1294;1322\text{ K}]$ (таблиця 1).

У перспективі відношення η (7) можна використати для наближеної оцінки зв'язку між параметрами термодинамічного стану, енергетичними і фізичними характеристиками поверхневих шарів інших металів та їх сполук при температурних змінах в досить широкому діапазоні температур.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Ларин В.И. Температурная зависимость поверхностной энергии твердых тел // Функциональные материалы. - 1994. - 1, №2. - С.50-54.
2. Юзевич В.М., Луговий П.В. Параметри поверхневих шарів металів при охолодженні // Науковий вісник ЧДУ. Вип.97: Фізика. Електроніка. - Чернівці: ЧДУ, 2000. - С.37-40.
3. Куммель Ч. Введение в физику твердого тела. - М.: Наука, 1978.
4. Eustathopoulos N., Joud J.-C. Interfacial tension and adsorption of metallic systems // Current Topics in Material Science. - 1980. - 4. - P.281-360.
5. Поверхностные свойства твердых тел / Под. ред. М. Грина. - М.: Мир, 1972.
6. Таблицы физических величин: Справочник. - М.: Атомиздат, 1976.
7. Сопрунюк П. М., Юзевич В.М. Критерій міцності та енергетичні характеристики плівки на поверхні електричного зонда // Фіз.-хім. мех.матеріалів. - 1997. - №2. - С.18-22.
8. Глинський Я.М. Практикум з інформатики. - Львів: Підприємство "Деол", 1998.
9. Дудзяний І.М. Використання пакету Mathematica. - Львів: ЛДУ ім. І. Франка, 1997.
10. Дудзяний І.М., Притула М.М. Використання пакету Maple V Power Edition. - Львів: ЛДУ ім. І. Франка, 1999.
11. Дудзяний І.М. Сучасні засоби розробки інформаційних систем. DELPHI-як середовище для розробки інформаційних систем. - Львів: ЛДУ ім. І. Франка, 1998.