

П.М. Сопрунюк, В.М. Юзевич, А.Ю. Луцик, П.В. Луговий
**Характер температурних змін фізичних характеристик
поверхневого шару порошкових матеріалів**

*Фізико-механічний інститут ім. Г. Карпенка НАН України
вул. Наукова, 5, м. Львів, МСП, 290601, E-mail: dep26@ipm.lviv.ua.*

Із застосуванням макроскопічних методів фізики поверхні досліджено характер температурних змін фізичних характеристик поверхневих шарів ряду металів та напівпровідників (Ni, Al, Cu, Ag, Fe, Au, Zn, Si, Ge), з яких формуються порошкові матеріали. Встановлено, що в діапазоні температур [300; 600 K] параметри (k , b , ξ), які входять в рівняння стану, зросли на 3,4 %, 4,2 %, 2,3 % і відповідні зміни аналогічні як для металів, так і для напівпровідників.

Ключові слова: фізика поверхні, термодинамічний підхід, метали, напівпровідники, температурні зміни, параметри стану.

Стаття поступила до редакції 07.07.2005; прийнята до друку 15.11.2005

Вступ

У зв'язку з великою перспективою використання теорії поверхневих явищ в технологіях виготовлення порошкових матеріалів актуальним і важливим є питання оцінки відносних змін ряду фізичних характеристик металів та напівпровідників, які можуть мати аналогічний характер при зростанні температури і практично незалежати від того, чи то є метал, чи напівпровідник. Такого типу висновки дозволяють, зокрема, прогнозувати відповідні температурні зміни фізичних характеристик порошкових матеріалів при спіканні, зокрема, для мезоскопічного рівня структури (мезоструктури) [1].

Відомо [2], що кількісна інформація про енергетичні характеристики тонких шарів на поверхні твердих тіл отримується в основному опосередкованими методами вимірювання після формування конденсатів. Достатньо обґрунтований термодинамічний аналіз процесу зміни енергетичних характеристик поверхні у процесі нагріву відсутній. Тому новизна проблематики полягає у застосуванні комплексного підходу фізики поверхні та термодинаміки нерівноважних процесів до вивчення загальних закономірностей змін енергетичних характеристик поверхневих шарів твердих тіл і відповідних їм фізичних величин, які входять в рівняння стану.

Практичне завдання відповідних досліджень – виявлення загальних закономірностей температурних змін фізичних характеристик ряду матеріалів і обґрунтування можливості застосування відповідних

висновків при формуванні нових композиційних порошкових матеріалів із заданими властивостями. Наукове завдання у цьому напрямку – розробка стратегії, а також методики встановлення загального характеру змін фізичних характеристик ряду порошкових матеріалів при спіканні на основі обчислювального експерименту.

Приклад використання термодинамічного підходу та елементів фізики поверхні до вивчення енергетичних характеристик поверхневих шарів твердих тіл висвітлено у праці [2]. Одна із загальних закономірностей встановлена експериментально і полягає в тому, що для більшості металів температурний коефіцієнт зміни поверхневого натягу (σ_h) наближено приймає значення $\alpha_{\sigma} = \Delta\sigma_h/\Delta T = 0,0005 \text{ Н}/(\text{м}\cdot\text{К})$ ($\Delta\sigma_h$, ΔT – прирости поверхневого натягу (σ_h) і температури (T) відповідно) [2].

Оскільки температурні зміни інтегральної характеристики поверхневого шару (σ_h) для ряду металів наближено є еквівалентними, то не виключено, що й деякі характеристики матеріалу, які входять у рівняння стану, можуть мати подібний характер змін. Орієнтація на дослідження поведінки таких характеристик матеріалу і буде визначати частину загальної проблеми встановлення інваріантної поведінки фізичних величин поверхневого шару твердих тіл в умовах нагріву (чи охолодження).

Тому метою даної праці було дослідження відносних температурних змін відповідних термодинамічній моделі твердого тіла фізичних характеристик поверхневого шару, які входять у

рівняння стану, та виявлення аналогій їх поведінки для ряду металів і напівпровідників, з яких можуть формуватись порошкові матеріали [1].

I. Елементи термодинамічного опису поверхневого шару твердого тіла

В основі досліджень – співвідношення нерівноважної термодинаміки та фізики поверхні твердого тіла [2, 4].

Використовуємо експериментальні дані й табличні значення фізичних величин для неорганічних матеріалів [5-8], а також систему рівнянь, що описує механічні та електричні процеси в поверхневих шарах твердого тіла [2,4].

Методика визначення змін поверхневої енергії

Для розрахунку поверхневої енергії розглянемо макроскопічну модель поверхневого шару твердого тіла, в якій область $x > 0$ (V_1) займає суцільне середовище, а $x < 0$ (V_2) – неелектропровідне газове середовище, зокрема, повітря (x, y, z – декартові координати).

Співвідношення термодинамічної моделі поверхневого шару металу подамо у вигляді [2,4]:

$$\sigma_h = \int_0^h \sigma_y dx, \quad \sigma_y = \sigma_z. \quad (1)$$

$$\sigma_y + p = 0 \text{ (для } x = h) \quad (2)$$

($p = 100$ кПа – атмосферний тиск).

$$\gamma = \gamma_1 + \xi\gamma_2, \quad (3)$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial k} = \frac{\partial(\gamma_1 + \xi\gamma_2)}{\partial k} = 0. \quad (4)$$

$$\sigma_{ij} = E(v_e / (1 + v) - b\phi/3)\delta_{ij}/(1 - 2v) + Ee_{ij}/(1 + v), \quad (5)$$

$$\omega_v = \rho\omega = \epsilon_0 k^2 \phi + bEe/(3(1 + v)). \quad (6)$$

$$\phi = -\Phi_0, \quad \sigma_x = -(\epsilon_0/2)(\partial\Psi/\partial x)^2 \text{ при } x = 0. \quad (7)$$

Тут γ – поверхнева енергія, яка подана у вигляді суми електростатичної γ_1 та механічної $\xi\gamma_2$

$$\text{складових; } \gamma_1 = \int_0^h w_1 dx; \quad \gamma_2 = \int_0^h w_2 dx; \quad w_1 = \frac{\epsilon_0}{2} \left(\frac{\partial\Psi}{\partial x} \right)^2;$$

$$w_2 = \frac{\sigma_x(\sigma_x - 4v\sigma_y)}{2E} - \frac{(1-v)\sigma_y^2}{E}; \quad h - \text{ефективна товщина}$$

поверхневого шару; σ_{ij}, e_{ij} – компоненти тензорів напружень $\hat{\sigma}$ і деформацій \hat{e} ($i, j = 1, 2, 3$); $\sigma_{11} = \sigma_x$; $\sigma_{22} = \sigma_y$; $b, k, \xi, z_1 = \gamma_1/\gamma$ – фізичні характеристики матеріалу; δ_{ij} – символи Кронекера; e – перший інваріант тензора деформацій; ρ – густина матеріалу; ω_v, ω – просторова і масова густини електричного заряду відповідно; $\phi = \Phi - \Phi_0$ – відхилення модифікованого потенціалу Φ електричних зарядів від його рівноважного значення Φ_0 в об'ємі тіла далеко від поверхні; Ψ – скалярний потенціал напруженості електричного поля; E, v – модуль Юнга та коефіцієнт Пуассона.

Співвідношення (1–4) складають систему чотирьох рівнянь для визначення геометричної h і фізичних ξ, b, k характеристик поверхневого шару, які входять у рівняння стану (5)–(6), а також у

формулу (3).

Використовуючи рівняння рівноваги $\nabla \hat{\sigma} - \rho\omega\nabla\Psi = 0$ [1,3], рівняння стану (5), (6) і граничні умови (7), напруження в поверхневому шарі знаходимо, розкладаючи їх і деформації в ряди за безрозмірним малим параметром $b_m = b\Phi_0$.

Співвідношення для опису параметрів механічного і електричного поля в напівпровіднику (наприклад, кремнії) аналогічні (1)–(4). Оскільки в кремнії густина вільних електричних зарядів незначна, а поляризація атомів може бути досить велика, використаємо підхід, у відповідності з яким вважаємо, що крім механічної поверхневої енергії належить також складова, яка відповідає зв'язаним електричним зарядам [9].

Теорія зв'язаних електричних зарядів для поверхневих шарів діелектриків подана у праці [9]. Аналогічний підхід застосовано до напівпровідників.

Для напівпровідника аналогічно як для діелектрика [9] уведено Z_c – модифікований хімічний потенціал зв'язаних електричних зарядів. Потенціал Z_c у виразі зміни внутрішньої енергії [9] " $dU = Z_c \cdot d\omega_c + \dots$ " – спряжений параметр по відношенню до густини ω_c зв'язаних електричних зарядів. Для

кремнію запишемо $w_{1c} = \frac{\epsilon_0}{2} \left[\frac{\partial Z_c}{\partial x} \right]^2$ – питому енергію

поля зв'язаних електричних зарядів; $\nabla \hat{\sigma}_c - \rho_c \omega_c \nabla Z_c = 0$ – рівняння рівноваги; $b_{mc} = b_c Z_c$ – малий параметр.

Рівняння стану і граничні умови для напівпровідника матимуть вигляд [9]:

$$s_{ijc} = E_c(n_c e_c / (1 + n_c) - b_c j_c / 3) d_{ij} / (1 - 2n_c) + E_c e_{ijc} / (1 + n_c), \quad (8)$$

$$w_{cv} = r_c w_c = e_c k_c^2 j_c + b_c E_c e_c / (3(1 + n_c)), \quad (9)$$

$$\phi_c = -Z_{co}, \quad \sigma_x = -(\epsilon_0/2)(\partial Z_c / \partial x)^2 \text{ при } x = 0. \quad (10)$$

$\phi_c = Z_c - Z_{co}$ – відхилення потенціалу Z_c від його рівноважного значення Z_{co} далеко від поверхні в об'ємі тіла; $k_c = (\rho_c C_{cc} / \epsilon_0)^{0.5}$, b_c – характеристики матеріалу; індекс (c) свідчить про те, що даний параметр чи характеристика належить напівпровіднику (наприклад, кремнію); $i, j = 1, 2, 3$.

Методика оцінки поверхневого натягу, поверхневої енергії та їх змін у процесі нагріву ґрунтується на співвідношеннях методу атомних взаємодій [10] з урахуванням радіально-симетричного потенціалу центральних сил $u_{\alpha\beta}$ за Борном-Майєром [11]:

$$u_{\alpha\beta} = q^2/R_{\alpha\beta} - c_{\alpha\beta}/R_{\alpha\beta}^6 - d_{\alpha\beta}/R_{\alpha\beta}^8 + b_{\alpha\beta} \exp(-R_{\alpha\beta}/\rho_q), \quad (11)$$

Тут q – електричний заряд взаємодіючих частинок; $R_{\alpha\beta}$ – відстань між частинками "α" і "β"; $c_{\alpha\beta}, d_{\alpha\beta}, b_{\alpha\beta}$ – постійні; ρ_q – параметр "жорсткості".

Проведено оцінку температурних змін відповідних термодинамічній моделі твердого тіла фізичних характеристик поверхневого шару, які входять у рівняння стану (3), (5), (6), та виявлено деякі загальні закономірності їх поведінки для ряду металів (нікель, алюміній, мідь, срібло, залізо, золото, цинк) і напівпровідників (кремній, германій).

II. Числові розрахунки. Обговорення результатів

Числові значення фізичних констант для металів та напівпровідників за відомими в науковій літературі даними [3,5–8,10] подані в таблиці 1:

Таблиця 1

Фізичні характеристики металів та напівпровідників (для $T = 300$ К)

Матеріал	E , ГПа	ν	ω , $1/\text{м}^3$	σ_h , Н/м	γ , Дж/м ²
Ni	$2,1 \cdot 10^{11}$	0,3	$9,14 \cdot 10^{28}$	2,983	2,828
Al	$9,13 \cdot 10^{10}$	0,34	$18,6 \cdot 10^{28}$	1,220	1,068
Cu	$1,316 \cdot 10^{11}$	0,34	$8,45 \cdot 10^{28}$	2,16	1,993
Ag	$8,096 \cdot 10^{10}$	0,37	$5,85 \cdot 10^{28}$	1,585	1,374
Fe	$2,1 \cdot 10^{11}$	0,28	$8,5 \cdot 10^{28}$	2,935	2,686
Au	$8,3 \cdot 10^{10}$	0,42	$8,45 \cdot 10^{28}$	1,89	1,627
Zn	$8,1 \cdot 10^{10}$	0,25	$13,1 \cdot 10^{28}$	1,07	1,01
Si	$1,09 \cdot 10^{11}$	0,317	$5,0 \cdot 10^{28}$	1,328	1,182
Ge	$8,1 \cdot 10^{10}$	0,31	$4,42 \cdot 10^{28}$	1,025	0,912

Тут величини поверхневих енергій γ ряду матеріалів отримано на основі числових розрахунків з використанням методу атомних взаємодій [10,11] і співвідношення (11). Для знаходження поверхневих енергій γ також використано інформацію про експериментальні значення поверхневого натягу σ_h .

На основі розрахунків з використанням методу розкладу за малим параметром [12] (малий параметр для металу – $b_m = b\Phi_0$, малий параметр для

напівпровідника – $b_{mc} = b_c \cdot Z_c$) в рамках системи рівнянь (1)–(10) внаслідок розв'язку граничних задач для кімнатної температури ($T \approx 293$ К) встановлено числові значення фізичних характеристик матеріалу в рівняннях стану ξ , b , k , а також густину поверхневого заряду Q ($Q \approx 0,5\omega/k$) і відхилення відповідних значень у температурному діапазоні $T = [300; 600$ К] (табл. 2).

Таблиця 2

Густина поверхневого заряду Q і фізичні характеристики металів та напівпровідників ξ , b , k , які входять у рівняння стану (для $T = 300$ К)

Матеріал	ξ	b , 1/В	k , 1/м	Q , Кл/м ²	δQ
Ni	7,691	0,2408	$2,203 \cdot 10^{10}$	0,3335	0,0179
Al	2,563	1,2938	$4,794 \cdot 10^{10}$	0,3104	0,0453
Cu	4,558	0,400	$2,301 \cdot 10^{10}$	0,2938	0,0343
Ag	4,139	0,447	$2,035 \cdot 10^{10}$	0,2300	0,0344
Fe	5,680	0,274	$2,083 \cdot 10^{10}$	0,3265	0,0194
Au	2,934	0,578	$2,468 \cdot 10^{10}$	0,274	0,0285
Zn	3,189	1,078	$3,905 \cdot 10^{10}$	0,2684	0,0551
Si	7,416	0,324	$1,888 \cdot 10^{10}$	0,2119	0,0347
Ge	7,469	0,446	$1,866 \cdot 10^{10}$	0,1895	0,0593

У таблиці 2 $\delta Q = 2(Q_{300} - Q_{600}) / (Q_{300} + Q_{600})$. Параметри Q_{300} і Q_{600} відповідають температурам 300 К і 600 К.

Інформація про значення густини поверхневого заряду Q та його зміни є корисною для вивчення реакційної здатності поверхні δQ [7].

Усереднені прирости значень фізичних

характеристик матеріалу поверхневого шару для металів (Ni, Al, Cu, Ag, Fe, Au, Zn), які є наступними:

$$\delta \xi = \Delta \xi / \xi = 0,023; \delta b = \Delta b / b = 0,042;$$

$$\delta k = \Delta k / k = 0,034. \quad (12)$$

Отримані числові результати (12) містять інформацію про особливості нагріву металів у температурному діапазоні $T = [300; 600$ К].

При цьому прирости поверхневого натягу σ_h і поверхневої енергії γ за середніми оцінками фізичних характеристик матеріалу (12) приймають значення, які знаходяться в межах відповідних даних експерименту (табл. 3) [3].

Використовуючи числові значення із таблиці 1 та співвідношення (12), для кремнію та германію з

допомогою співвідношень (1)–(10) отримано енергетичні характеристики поверхневих шарів напівпровідників та їх зміни, якщо температурний діапазон $T = [300; 600 \text{ K}]$ (табл. 4). Тут $\delta\sigma_h = 2(\sigma_{h300} - \sigma_{h600})/(\sigma_{h300} + \sigma_{h600})$; $\delta\gamma = 2(\gamma_{300} - \gamma_{600})/(\gamma_{300} + \gamma_{600})$.

Таблиця 3

Прирости енергетичних характеристик поверхневих шарів металів для температурного діапазону $T = [300; 600 \text{ K}]$

Метал	Ni	Al	Cu	Ag	Fe	Au	Zn
$\delta\sigma_h$	0,0206	0,0287	0,0161	0,0017	0,0357	0,0144	0,0633
$\delta\gamma$	0,0211	0,0361	0,0218	0,0054	0,0290	0,0082	0,0750

Таблиця 4

Енергетичні характеристики поверхневих шарів напівпровідників та їх зміни

Матеріал	Si (300K)	Ge (300 K)		Si (600K)	Ge (600K)		Si	Ge
σ_h	1,328	1,0246	σ_h	1,199	0,875	$\delta\sigma_h$	0,0123	0,0396
γ	1,182	0,912	γ	1,067	0,875	$\delta\gamma$	0,0128	0,0353

На основі співвідношень (12) і даних табл. 2-4 можна зробити висновок, що нагрів металів та стратегічних напівпровідникових матеріалів електронної промисловості (кремнію та германію) супроводжується аналогічними відносними змінами фізичних характеристик матеріалів у рівняннях стану (k, b, ξ) та енергетичних характеристик поверхневих шарів. В даному випадку такі зміни (табл. 4) незначні, але коли нагрів наближає матеріал до критичної температури (плавлення в процесі спікання [1]), то відповідні зміни характеристик k, b, ξ можуть бути досить суттєвими (зокрема, знаходиться в діапазоні 15-20 %). Зокрема, для заліза і нікелю, температури плавлення яких 1535°C і 1453°C відповідно, відносні зміни характеристик b, k можуть досягати значень від до 16-22 %.

Слід відзначити, що задані експериментальні залежності поверхневого натягу σ_h від температури T у діапазоні $T = [300; 600 \text{ K}]$ для матеріалів з табл. 1 є лінійними [3]. Вони є тестовими для оцінки температурних змін енергетичних величин γ з допомогою методу атомних взаємодій на основі потенціалу типу (11).

характеристик матеріалу у діапазоні $T = [300; 600 \text{ K}]$ аналогічні як для металів (Ni, Al, Cu, Ag, Fe, Au, Zn), так і для напівпровідників (Si, Ge). Зокрема, в цьому діапазоні температур $T = [300; 600 \text{ K}]$ параметри k, b, ξ , які характеризують енергетичні характеристики поверхневих шарів, зросли відповідно на 3,4 %, 4,2 %, 2,3 % і такі зміни аналогічні як для металів, так і для напівпровідників.

У перспективі – встановлення аналогічних інваріантних закономірностей відносних температурних змін енергетичних характеристик поверхневих шарів для контактуючих систем типу метал – метал, метал – напівпровідник, напівпровідник – напівпровідник, які використовуються в технологіях виготовлення порошкових матеріалів.

Сопрунок П.М. – д. тех. наук, професор, завідувач відділу;

Юзевич В.М. – д. фіз.-мат. наук, професор, провідний науковий співробітник;

Луцик А.Ю. – канд. тех. наук, науковий співробітник;

Луговий П.В. – аспірант.

Висновки

Встановлено, що відносні зміни фізичних

- [1] В.В. Скороход, І.В. Уварова, А.В. Рагуля. *Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах*. Київ: Академперіодика, 108 с. (2001).
- [2] В.М. Юзевич, Б.П. Коман. Механічні напруження в тонких плівках міді на монокристалічному кремнії // *Металлофізика и новейшие технологии*. Київ, **25(6)**, сс. 747-761 (2003).
- [3] N. Eustathopoulos and J.-C. Joud Interfacial tension and adsorption of metallic systems // *Current Topics in Material Science*. – Amsterdam North-Holland Publishing Company, 1980. – Vol. 4. – P. 281–360.

- [4] В.М. Юзевич. Критерії міцності твердого тіла з урахуванням розмірного ефекту і впливу середовища//*Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 1999. – № 2. – С. 80–85.
- [5] M. Nietschold. Electronic structure of surfaces of simple metals//*Acta universitatis wratislaviensis. Mathematica, Fizyka, Astronomia*. – 1983. – Vol. XXVII, № 455. – P. 53–70.
- [6] Таблицы физических величин: Справочник. – М.: Атомиздат, 1976. – 1006 с.
- [7] Поверхностные свойства твердых тел. Под ред. М. Грина. – Москва: Мир, 1972. – 432 с.
- [8] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. – Москва: Наука, 1978. – 792 с.
- [9] В.Н. Юзевич. Термодинамическое описание механоэлектротермодиффузионных процессов в деформируемых диэлектриках с точечными дефектами и соотношение Антонова // *Термодинамика необратимых процессов*. Под ред. А. И. Лопушанской. Сб. статей. – Москва: Наука: 1992. – С. 163 – 168.
- [10] S.W. Price, J.P. Hirth. Surface energie end surface stress tensor in an atomistic model // *Surface science*. – 1976. – 57, № 2. —P. 509–522.
- [11] Н. Макмиллан. Идеальная прочность твердых тел // *Атомистика разрушения: Сб. статей / Пер. с англ.* Сост. А.Ю. Ишлинский. – М.: Мир, 1987. – С. 35 – 103.
- [12] Н.Н. Боголюбов, Ю.А. Митропольский. Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний. – Москва: Наука, 1974.– 504 с.

P.M. Soprunjuk, V.M. Juzevych, A.Y. Lutsyk, P.V. Lugovyj

Character of Temperature Changes of Physical Characteristics of Powder Materials Surface Layers

*Physicomechanical institute of NAS of Ukraine
Lviv, Street Naukova 5, 79601, e-mail: dep26@ipm.lviv.ua*

With application of macroscopical methods of physics of a surface character of temperature changes of physical characteristics of superficial layers of some metals and semiconductors (Ni, Al, Cu, Ag, Fe, Au, Zn, Si, Ge) from which powder materials are formed iis investigated. It is established, that in a range of temperatures [300; 600 K] parameters k , b , ξ have increased accordingly for 3,4 %, 4,2 %, 2,3 % and such changes analogicall for the metallis and semiconductors.

With application of macroscopical methods of physics of a surface character of temperature changes of physical characteristics of superficial layers of some metals and semiconductors (Ni, Al, Cu, Ag, Fe, Au, Zn, Si, Ge) is investigated. It is established, that in a range of temperatures [300; 600 K] parameters k , b , ξ have increased accordingly for 3,4 %, 4,2 %, 2,3 % and such changes analogicall for the metallis and semiconductors.