

ОБ УПРУГИХ СВОЙСТВАХ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ

В. И. Марченко, А. Я. Паршин

Выяснены общие свойства тензора поверхностных натяжений, описывающего упругие свойства поверхности кристаллов. Получены граничные условия для объемного тензора напряжений на поверхности кристалла произвольной формы. Рассмотрено упругое взаимодействие точечных и линейных дефектов поверхности кристаллов.

Хорошо известно, что термодинамические свойства поверхности жидкости полностью определяются одной величиной — работой, затрачиваемой при обратимом изменении площади поверхности. Как было отмечено еще Гиббсом [1], в случае твердого тела следует различать работу, затраченную на образование поверхности и на ее деформирование. Таким образом, для описания свойств поверхности кристаллов необходимо ввести помимо поверхностной энергии тензор поверхностных натяжений. В настоящей работе выяснены общие свойства этого тензора и получено граничное условие, заменяющее в нашем случае известную формулу Лапласа для капиллярного давления.

Во второй части работы рассмотрено упругое взаимодействие дефектов поверхности кристалла на больших по сравнению с атомными расстояниями. Эта задача может быть решена, как и в случае объемных дефектов, без привлечения модельных представлений об их микроскопической структуре.

1. Тензор поверхностных натяжений

Рассмотрим плоскую границу кристалла. При малой упругой деформации u_μ поверхностная энергия меняется на величину

$$-\int f_\mu u_\mu dS_0, \quad \mu=1, 2 \quad (1)$$

(интегрирование ведется по недеформированной поверхности); f_μ — поверхностные силы, имеющие только тангенциальные ($\mu=1, 2$) составляющие, поскольку нормальные поверхностные силы равны нулю просто вследствие третьего закона механики. Так же, как и в случае объемных сил (см., например, [2], § 2), поверхностную силу f_μ можно представить в виде дивергенции от некоторого симметричного тензора:

$$f_\mu = \partial \beta_{\mu\nu} / \partial x_\nu, \quad \mu, \nu=1, 2.$$

Подставляя в (1) и интегрируя по частям, получим

$$\int \beta_{\mu\nu} u_{\mu\nu} dS_0, \quad (2)$$

где $u_{\mu\nu}$ — тангенциальные компоненты обычного тензора деформаций.

В общем случае кристалла произвольной формы добавка к поверхностной энергии также имеет вид (2), где индексы μ и ν в каждой точке по-

поверхности соответствуют системе координат в касательной плоскости. Таким образом, поверхностная энергия деформированного кристалла определяется выражением

$$\int (\alpha + \beta_{\mu\nu} u_{\mu\nu}) dS_0; \quad (3)$$

здесь α — плотность поверхностной энергии недеформированного кристалла. Величину $\beta_{\mu\nu}$ естественно называть тензором поверхностных натяжений. Существенно, что в общем случае все компоненты этого тензора отличны от нуля и имеют тот же порядок величины, что и α . Для поверхностей, имеющих ось симметрии выше второго порядка, $\beta_{\mu\nu} = \beta \delta_{\mu\nu}$, где β — коэффициент поверхностного натяжения. В жидкости β совпадает с поверхностной энергией α [1] и выражение (3) принимает обычный вид

$$\int \alpha (1 + u_{\mu\mu}) dS_0 = \int \alpha dS.$$

Будем считать недеформированным такое однородное состояние кристалла, которое соответствует внешнему давлению p в отсутствие капиллярных эффектов. Тем самым деформации в кристалле будут полностью определяться тензором поверхностных натяжений. Условия механического равновесия поверхности сводятся к равенству нулю суммы объемных и поверхностных сил:

$$\sigma_{nn} + \beta_{11}/R_1 + \beta_{22}/R_2 + p = 0, \quad (4)$$

$$\sigma_{\mu n} = \frac{1}{R_1} \frac{\partial \beta_{\mu 1}}{\partial \varphi_1} + \frac{1}{R_2} \frac{\partial \beta_{\mu 2}}{\partial \varphi_2},$$

σ_{ik} — тензор напряжений, n — индекс нормали к поверхности; R_1, R_2 — главные радиусы кривизны; φ_1, φ_2 — углы, отсчитываемые в плоскостях главных нормальных сечений. Интересно, что давление в изотропном твердом теле может быть как больше, так и меньше внешнего.

Из уравнений (4) следует, что в кристалле, находящемся в механическом равновесии с жидкостью, всегда присутствуют неоднородные напряжения. Это утверждение остается в силе и при наличии фазового равновесия. Соответствующее условие [1] (см. также [3]) выглядит в данном случае следующим образом:

$$F_0 + p + \left(\alpha + \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \varphi_1^2} \right) \frac{1}{R_1} + \left(\alpha + \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \varphi_2^2} \right) \frac{1}{R_2} = \frac{\mu}{v_0}, \quad (5)$$

F_0 — свободная энергия единицы объема недеформированного кристалла, v_0 — его атомный объем, μ — химический потенциал жидкости. Напряжения, определяемые уравнениями (4), строго говоря, входят и в условие фазового равновесия, но лишь в следующем приближении по $1/R$. В этой связи необходимо подчеркнуть, что все приведенные выше соотношения по существу представляют собой лишь главные члены разложения по малому параметру a/R , где a — межатомное расстояние.

2. Упругое взаимодействие дефектов поверхности

Как известно (см., например, [4]), поле упругих деформаций вдали от объемного точечного дефекта (вакансии, междоузлия, примеси) рассчитывается путем введения точечного распределения сил вида

$$F_i = A_{ik} \frac{\partial}{\partial x_k} \delta(\mathbf{r}), \quad i, k = 1, 2, 3;$$

\mathbf{r} — трехмерный радиус-вектор (дефект расположен в начале координат), A_{ik} — некоторый симметричный тензор; полная сила и момент сил у такого распределения равны нулю. Ясно, что аналогичные дефекты на поверхности следует описывать точечным распределением поверхностных сил:

$$f_{\mu} = A_{\mu\nu} \frac{\partial}{\partial x_{\nu}} \delta(\rho), \quad \mu, \nu = 1, 2, \quad (6)$$

ρ — двумерный радиус-вектор в плоскости границы, дефект расположен в точке $\rho = 0$, $A_{\mu\nu} = A_{\nu\mu}$. Зная поле упругих деформаций, вызываемых силами (6) (см. [2], § 8), легко вычислить энергию упругого взаимодействия таких дефектов. Оказывается, что в изотропном твердом теле «изотропные» дефекты ($A_{\mu\nu} = A\delta_{\mu\nu}$) отталкиваются по закону

$$U(\rho) = \frac{1-\sigma^2}{\pi E} \frac{A^2}{\rho^3},$$

(E — модуль Юнга, σ — коэффициент Пуассона). Такой же результат получен Лау и Коном [5] в микроскопической теории. В общем случае произвольного симметричного тензора $A_{\mu\nu}$ возможно как отталкивание, так и притяжение с тем же законом $U \sim \rho^{-3}$.

На поверхности кристалла могут существовать дефекты с не равным нулю полным моментом. Рассмотрим элементарную ступень (см. рисунок). Выделим некоторую область большого радиуса вокруг ступени. В точках 1 и 2 на эту область действуют капиллярные силы, равные в расчете на единицу длины ступени коэффициенту поверхностного натяжения β (считаем для простоты $\beta_{\mu\nu} = \beta\delta_{\mu\nu}$). Эти силы создают момент, равный βa и направленный вдоль линии ступени. Величина a есть межатомное расстояние в направлении нормали к поверхности, так как высота ступени на больших расстояниях равна a независимо от ее структуры на малых расстояниях и от структуры самой поверхности.

Внутренние напряжения должны компенсировать этот момент. Для их макроскопического описания введем следующее линейное распределение нормальной к поверхности силы:

$$f_n = \beta a \frac{\partial}{\partial x} \delta(x). \quad (7)$$

Ось x лежит в плоскости границы и направлена перпендикулярно к линии ступени. Кроме распределения (7) ступень, как всякий линейный дефект, характеризуется также некоторым линейным распределением сил типа (6) с равным нулю полным моментом:

$$f_x = f \frac{\partial}{\partial x} \delta(x). \quad (7a)$$

Учитывая (7) и (7a), для взаимодействия двух одинаковых ступеней получим отталкивание по закону

$$U(x) = \frac{2(1-\sigma^2)}{\pi E} [f^2 + (\beta a)^2] \frac{1}{x^2}$$

(на единицу длины ступени), x — расстояние между ступенями. Ступени разного знака отличаются направлением момента, поэтому энергия взаи-

модействия между ними равна

$$U(x) = \frac{2(1-\sigma^2)}{\pi E} [f^2 - (\beta a)^2] \frac{1}{x^2},$$

т. е. возможно как притяжение, так и отталкивание.

Точечными дефектами, для описания которых кроме распределения (6) необходимо ввести момент, являются перегибы на ступенях. В этом случае момент имеет две составляющие в плоскости, перпендикулярной линии ступени. Тангенциальная составляющая имеет то же происхождение, что и момент самой ступени, а составляющая, нормальная к поверхности, создается силами линейного натяжения ступени. Энергия взаимодействия перегибов зависит от расстояния по закону ρ^{-3} , причем возможно как притяжение, так и отталкивание. Это обстоятельство необходимо учитывать при исследовании вопроса о равновесной форме кристалла, поскольку притяжение между одинаковыми перегибами ведет к неустойчивости поверхности в некотором интервале ее ориентации (ср. [6]).

Мы благодарны А. Ф. Андрееву и А. А. Чернову за полезное обсуждение.

Институт физических проблем
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
11 января 1980 г.

Литература

- [1] Дж. В. Гиббс. Термодинамические работы, Гостехиздат, 1950.
- [2] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Теория упругости, «Наука», 1965.
- [3] C. Herring. Structure and properties of solid surfaces, ed. R. Gomer, C. S. Smith, Chicago, 1953, p. 5.
- [4] А. М. Косевич. Основы механики кристаллической решетки, «Наука», 1972.
- [5] K. H. Lau, W. Kohn. Surface Science, 65, 607, 1977.
- [6] Л. Д. Ландау. Собрание трудов, «Наука», 1969, стр. 119. Сборник, посвященный семидесятилетию акад. А. Ф. Иоффе, Изд. АН СССР, 1950, стр. 44.

ON THE ELASTIC PROPERTIES OF CRYSTAL SURFACES

V. I. Marchenko, A. Ya. Parshin

Some general properties of the surface tension tensor describing the elastic properties of crystal surfaces are elucidated. The boundary conditions for the volume stress tensor at the surface of a crystal of arbitrary shape are derived. Elastic interaction between point and linear defects of a crystal surface is considered.