

В.М.Юров

Карагандинский государственный университет им.Е.А.Букетова

**НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ФИЗИКИ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

*Мақалада қатты денелердің беттік зерттеудің теориялық әдістеріне шолу жасалған. Металдар, изоляторлар, полимерлер және тағы басқалардың көптеген физикалық параметрлерінің жалпы заңдылықтары анықталған. Беттік күйдің құрылуының моделі ұсынылған. Теорияның нәтижелері экспериментпен салыстырылған.*

*The superficial phenomena take place in any heterogeneous system consisting of two or several phases. In essence all material world — from space objects before submicroscopic formations — heterogeneous. Therefore the role of the superficial phenomena in natural and technological processes is extremely great. In the present work new models of some superficial phenomena are offered. On the basis of these models the way of definition of a superficial tension of firm ph is offered.*

*Введение*

Недавно вышла фундаментальная монография японских и российских физиков [1], посвященная «введению в физику поверхности», где рассмотрены практически все современные экспериментальные методы исследования поверхности и некоторые теоретические методы ее исследования. Эта монография значительно отличается от последней на эту тему обобщающей монографии Д.Вудрафа и Т.Дечлара «Современные методы исследования поверхности», выпущенной издательством «Мир» в 1989 г. [2]. Это связано в первую очередь с появлением уникальных методов исследования и бурного развития нанофизики, нанохимии и т.д.

Начало развития современной физики поверхности датируется началом шестидесятых годов прошлого столетия, хотя исследования явлений на поверхности твердых тел начались задолго до этого, а многие базовые теоретические понятия к тому моменту были уже разработаны. Прорыв наступил благодаря прогрессу в сверхвысоковакуумной технике, появлению методов атомной силовой и туннельной спектроскопии, мощных быстродействующих компьютеров и ряду других факторов.

С чисто физической точки зрения изучение поверхности представляется принципиально важным. Поверхность — двумерная система, и не только ее структура, но и многие явления выглядят на ней совсем не так, как в объеме. Имеются и такие, аналогов которых нет в трехмерных структурах, например, квантовый эффект Холла. За это открытие немецкому физики Клаусу фон Клитцингу была присуждена Нобелевская премия 1985 г. по физике.

В настоящей работе мы попытаемся перекинуть мост между уже сложившимися представлениями с результатами, вытекающими из наших моделей.

*Немного истории*

Одним из первых ученых, подробно исследовавших свойства поверхностей разрыва между различными телами, был выдающийся американский физик и математик Джозайя Уиллард Гиббс (1839–1903). В своей знаменитой работе «О равновесии гетерогенных веществ», ставшей впоследствии основой современной термодинамики, Гиббс впервые рассмотрел поверхность как самостоятельную подсистему, отличную от разделяемых ею термодинамических фаз. Этот поверхностный слой хотя и имеет очень малую толщину, но представляет собой, согласно Гиббсу, вполне определенную «фазу», т.е. состояние вещества с присущими ему энергией, энтропией и другими термодинамическими величинами. Такой подход позволил Гиббсу создать макроскопическую теорию поверхностных явлений и количественно объяснить адсорбцию, т.е. способность поверхностей поглощать молекулы из окружающей среды.

Дело в том, что поверхность постоянно испытывает многочисленные столкновения с атмосферными атомами и молекулами, которые быстро на нее налипают, образуя что-то вроде неровной корки из чужеродных веществ. Чтобы в отношении поверхности можно было задавать содержательные физические вопросы, например, как ведут себя на ней электроны или как располагаются поверхностные атомы, требуется вакуум не хуже, чем  $10^{-10} \dots 10^{-11}$  мм ртутного столба. Достижение и измерение таких низких давлений — нелегкая техническая задача, и поэтому проводить эксперименты с чистыми поверхностями в контролируемых условиях сверхвысокого вакуума стало возможным сравнительно

недавно — в конце 60-х годов прошлого столетия. А до этого, начиная с классических исследований американского ученого Ирвинга Ленгмюра, выполненных в начале 20-х годов прошлого века и развивавших идеи Гиббса, изучение поверхностей было одним из разделов физической химии.

Вопросы, которые при этом ставились, относились к поверхности в целом и игнорировали микроскопические детали.

Благодаря физико-химическим исследованиям стало известно, как себя ведут конкретные поверхности. Но известно — это не значит понятно, и исследователи, зная, как склеивать поверхности, как катализировать химическую реакцию или как вызвать эмиссию электронов, обычно не понимали, что при этом происходит. Возникавшие вопросы «снялись» при помощи эмпирических правил, а наблюдаемые явления не предсказывались, а объяснялись постфактум. Такой «прикладной» подход к физике принято называть феноменологическим.

При феноменологическом изучении поверхности многие проблемы, например, проблема спектра энергий у поверхностных электронов, принципиально не могли быть решены. Более того, они даже не могли быть поставлены. Поэтому иногда в физико-химии поверхности создавалась лишь видимость решения задач: на самом деле, они загонялись вглубь. Это привело к тому, что наука о поверхности стала заметно отставать от технологии и технологии пришлось обходиться без науки. Например, при изготовлении полупроводниковых приборов поверхностные явления долгое время были злейшими врагами технологов, существенно ухудшая работу диодов, транзисторов и первых солнечных элементов. Достаточно сказать, что из-за проблем, связанных с поверхностью, транзисторы не стали широко распространенными серийными приборами до 1954 г. Уровень понимания существенно повысился в 70-х годах, после освоения техники ультравысокого вакуума — давлений порядка  $10^{-10} \dots 10^{-11}$  мм ртутного столба. К сожалению, поддержание такого вакуума — это необходимое условие однозначности и достоверности физической информации о поверхности. Виновата в этом уже упоминавшаяся адсорбция, которая по-прежнему сильно усложняет экспериментальное изучение поверхности. Именно из-за адсорбции, мешавшей получать чистые образцы, микроскопическая физика поверхности оставалась до конца 60-х годов прошлого века уделом одних теоретиков. Одним из них был академик Игорь Евгеньевич Тамм. В 1932 г. вышла работа И.Е.Тамма, в которой предсказывалось существование на поверхности кристаллов особых электронных состояний, названных вначале поверхностными, а потом «таммовскими» (рис. 1).

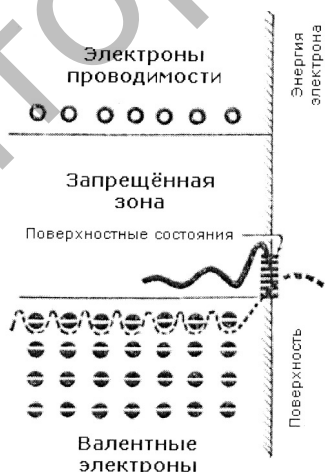


Рис. 1. Схема энергетических состояний в кристалле, ограниченном поверхностью

Поверхностные состояния образуются не только на границе между твердым телом и вакуумом. Поверхность раздела может быть внутренней, например, разграничивающей два разных полупроводниковых кристалла. Такую поверхность стали называть гетеропереходом, а пару разделяемых ею полупроводников — гетероструктурой. Гетероструктуры находят все более широкое применение в современных электронных и оптических приборах. На внутренней поверхности раздела в гетероструктуре электрон может быть заперт с двух сторон брэгговскими отражениями, если его энергия попадает одновременно в запрещенные зоны обоих кристаллов.

Для понимания поведения электронов на поверхности твердого тела весьма полезным оказался и другой подход к поверхностным состояниям, предложенный в 1939 г. еще одним Нобелевским лауреатом — американским физиком Уильямом Шокли. Шокли изучал электронную структуру кристал-

лов типа алмаза, которые имеют довольно простое атомное строение и оказались чрезвычайно важными для понимания полупроводниковых свойств. В частности, такое же строение имеют столь популярные сейчас полупроводники — кремний и германий.

Поверхностные состояния Шокли можно объяснить неспаренными связями атомов, находящихся на поверхности. Например, при расколе кристалла создававшие эти связи электронные пары распадаются на независимые электроны, каждый из которых остается в своем атоме. Энергии «одиночных» электронов больше, чем у электронов, образующих ковалентные связи, и поэтому могут попасть в одну из запрещенных зон. Но такие энергии, как мы видели, соответствуют таммовским состояниям. Этот пример показывает, что таммовские состояния и поверхностные состояния Шокли — два частных случая одного и того же явления: перестройки электронной структуры кристалла поверхностью. Таммовские состояния отвечают такой модели кристалла, когда электронные волны проходят через него, лишь слетка «цепляясь» за атомы, почти как в пустом пространстве. В противоположность этой модели «квазисвободных» электронов состояния Шокли соответствуют сильной связи с атомами, когда зонное движение электронов по кристаллу — блоховское состояние — возникает лишь благодаря их перескокам с одной связи на другую.

Подробное обсуждение исторического аспекта прогресса физики поверхности можно найти в книгах [3, 4]. Экспериментальным вопросам посвящены монографии [1, 2], а также [5–8].

Мы же коснемся сейчас только явлений, в которых можно использовать наши модели.

### Поверхность и фракталы

В цитированных выше монографиях вопросы фрактальной структуры поверхности не рассматриваются. Частично эти вопросы рассмотрены в книгах [9, 10]. В работе [10] указывается, что основатель фрактальной геометрии Мандельброт с сотрудниками разламывали стальные слитки и исследовали фрактальную структуру полученных сколов.

Практическое использование знаний о фрактальной структуре поверхности твердого тела пока еще детально не исследовано и пока еще неизвестно, в каких явлениях оно окажется решающим. Рассмотрим известное явление холодной эмиссии электронов из металла под действием внешнего электрического поля, обусловленной, в основном, квантовым туннельным эффектом.

Как известно, ток холодной эмиссии описывается выражением [11]

$$j = j_0 \exp(E_0 / E), \quad (1)$$

где  $E$  — напряженность внешнего поля;  $E_0$  — эффективное электрическое поле поверхности металла;

$$E_0 = \frac{4\sqrt{2m}}{3e\hbar} (A - T_e)^{3/2}, \quad (2)$$

где  $A$  — работа выхода электрона;  $T_e$  — его кинетическая энергия.

В работе [12] для зависимости электрической проводимости пленки от ее толщины  $h$  мы получили следующее выражение:

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{d}{h}\right), \quad (3)$$

где  $d$  — некоторый критический размер пленки, начиная с которого объемные свойства «исчезают».

После преобразований получим:

$$\begin{aligned} j &= \sigma E, \quad j_0 = \sigma_0 E_0; \\ \sigma E &= \sigma_0 E_0 \exp(E / E_0); \\ \sigma_0 \left(1 - \frac{d}{h}\right) E &= \sigma_0 E_0 \exp(E_0 / E); \end{aligned} \quad (4)$$

$$E = E_0 \exp(E_0 / E) \left(1 - \frac{d}{h}\right) \approx E_0 \left(1 - \frac{E_0}{E}\right) \left(1 - \frac{d}{h}\right).$$

Обозначая  $E_0/E = z$ ;  $1 - d/h = k$ , где  $z$  — комплексные числа, а  $k$  — действительное, мы получаем знаменитое итерационное уравнение Мандельброта:

$$z = z^2 + k. \quad (5)$$

Алгоритм решения достаточно прост. Итерации выполняются для каждой стартовой точки  $z$  в прямоугольной или квадратной области — подмножестве комплексной плоскости. Итерационный процесс продолжается до тех пор, пока  $z$  не выйдет за пределы окружности радиуса 2, центр которой лежит в точке  $(0,0)$  (это означает, что аттрактор динамической системы находится в бесконечности),

или после достаточно большого числа итераций (например, 200–500)  $z$  сойдется к какой-нибудь точке окружности. В зависимости от количества итераций, в течение которых  $z$  оставалась внутри окружности, можно установить цвет точки  $C$  (если  $z$  остается внутри окружности в течение достаточно большого количества итераций, итерационный процесс прекращается, и эта точка раstra окрашивается в черный цвет).

Для нас важно следующее: приведенный пример показывает фрактальную структуру поверхности металла. Аналогичные закономерности проявляются и при термоэмиссии, экзоэмиссии электронов из металлов и полупроводников. Все это указывает, что фрактальная структура поверхности многих твердых тел является характерным их свойством.

Приведем теперь несколько другой пример, полученный нами экспериментально. В настоящей работе представлены результаты исследования начальной стадии образования титановой пленки на медной подложке. Материал подложки был нами выбран из соображения более простой технологии полировки и получения качественной поверхности образца по сравнению с образцами из стали. Покрытие получали на установке ионно-плазменной камерной вакуумной ННВ-6.6-И1, предназначенной для нанесения упрочняющих и антикоррозионных покрытий однослойных и многослойных на металлические изделия способом конденсации вещества с ионной бомбардировкой. Чтобы исключить возникновение разрядов на подложке, образцы тщательно полировались, промывались в химрастворах, затем проводилась ионная очистка поверхности образцов с использованием ПИНК. Камеру откачивали до давления  $5 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст., через натекаль подавали чистый аргон до давления  $3-5 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. и устанавливали напряжение разряда 700–800 В, напряжение на мишени 1–3 кВ. Ионная очистка проводилась в течение 15–20 мин, при этом шел непрерывный визуальный контроль через увеличительную приставку с подсветкой камеры. Через эту же приставку фотографировался процесс нанесения покрытия. После ионной очистки проводилось нанесение покрытия. Напыление проводилось при давлении  $5 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. с интервалами 1 минута. На рисунках 2 и 3 показано формирование титанового покрытия через 1 минуту после начала процесса осаждения металла на подложку.

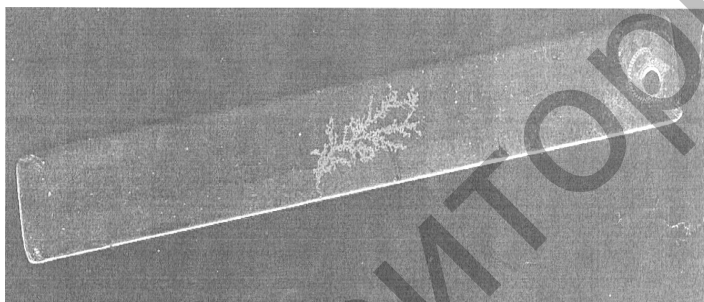


Рис. 2. Медная подложка через 1 минуту после нанесения титанового покрытия

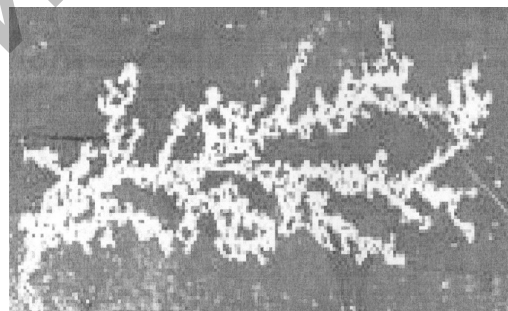


Рис. 3. Увеличенная структура начальной стадии образования покрытия

Увеличение времени нанесения покрытия уже свыше 3 минут приводит к быстрому образованию сплошной пленки на поверхности всей подложки.

Уже в 80-х годах XX столетия внимание исследователей привлекло необратимое объединение частиц в кластеры. Стало понятно, что именно кластеризация является одним из способов возникновения фракталов в необратимых процессах.

Виттен и Сандер [13] предложили модель такого рода — модель диффузионно-ограниченной агрегации (ДОА), ставшей предметом интенсивных исследований. Модель очень проста: совершающие случайное блуждание частицы в результате аккреции образуют кластер, приходя по одной издали и присоединяясь либо к точечному центру кластеризации, либо к ранее анкетированным частицам. Интенсивные компьютерные исследования показали, что в результате такого процесса образуются сложные разветвленные фракталы (рис. 4).

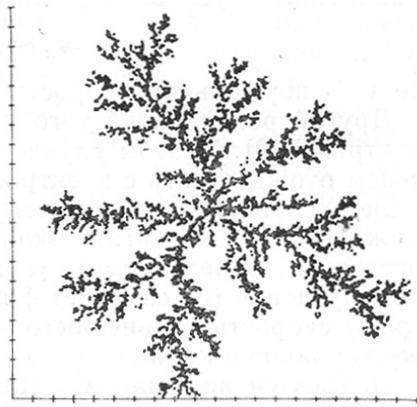


Рис. 4. Кластер в модели ДОА

Сравнение рисунков 2, 3 и 4 показывает их существенное сходство.

Обычно мы можем выделить три динамических режима: 1) режим, близкий к равновесному; 2) образование структур; 3) хаотический режим. В задаче Рэлея–Бенара они соответствуют режимам теплопроводности, образованию конвективных валиков и турбулентности. Эти же режимы удается обнаружить и в процессах, ограниченных диффузией. Это обстоятельство позволяет понять существенные особенности модели ДОА, которая до сих пор, несмотря на свою предельную простоту, упорно сопротивлялась попыткам аналитического объяснения.

Связь между ДОА и затвердеванием в виде дендритов показана в работе [13].

Ясно, что неравновесный кристалл, форма которого определяется построением Вульфа, соответствует режиму «1», о котором говорилось выше. Изящные формы снежинок соответствуют режиму «2». Неупорядоченный, хаотический рост кристалла, отождествляемый с ДОА, доведенной до конечного предела, служит примером режима «3» и порождает фрактальные структуры.

Численный анализ стационарного уравнения диффузии с поглощающими граничными условиями показал, что наблюдаемый нами процесс осаждения ионов распыляемой мишени (рис. 2, 3) действительно эквивалентен ДОА (рис. 4).

Полученные нами результаты показывают, что процесс образования ионно-плазменного покрытия идет через дендритный рост начальной пленки, «декорируя» фрактальную структуру поверхности металла.

Можно привести множество примеров, что поверхность практически всех твердых тел имеет фрактальную структуру. Вообще говоря, о существовании такой структуры известно уже давно: дислокации, границы зерен и т.д. на поверхности твердых тел представляют собой пример фракталов.

А что, собственно говоря, меняет наши представления о поверхности, если от обычных представлений в рамках евклидовой геометрии о краевых, винтовых дислокациях и других поверхностных дефектов мы переходим к фрактальной геометрии?

В первую очередь фрактальная геометрия нелинейная, в отличие от евклидовой, и потому все физические явления на поверхности существенно нелинейные. Об этом мы поговорим ниже.

#### *Квазиклассическое приближение в теории поверхностных состояний*

Мы будем рассматривать поток электронов как замерзающую жидкость, находящуюся в цилиндрической трубке, ось которой  $z$  направлена вдоль движения. Нестационарное уравнение Лапласа для плотности потока электронов  $j(r, z, t)$  (при его изменении вдоль оси и по радиусу) в подвижной цилиндрической системе координат, движущейся по закону  $\beta(t)$ , ось  $z$  которой направлена по оси цилиндра радиусом  $R$ , имеет вид:

$$\frac{\partial j(r, z, t)}{\partial t} = a^2 \left[ \frac{\partial^2 j(r, z, t)}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial j(r, z, t)}{\partial r} \right) \right], \quad (6)$$

где  $a$  — коэффициент квантовой диффузии.

Начальное и граничное условие выберем в общем виде:

$$j(r, z, t)|_{t=0} = \phi(r, z), \quad (7)$$

$$j(r, z, t)|_{r=R} = \gamma(z, t), \quad (8)$$

$$j(r, z, t)|_{z=0} = \gamma_1(r, t), \quad (9)$$

$$j(r, z, t)|_{z=\beta(t)} = \gamma_2(r, t).$$

Функции  $\beta(t), \phi(r, z), \gamma(z, t), \gamma_1(r, t), \gamma_2(r, t)$  будем считать непрерывными, причём  $\beta(0) \neq 0$ . Решение задачи ищем в виде

$$j(r, z, t) = \sum_{k=0}^{\infty} \bar{p}_k(z, t) J_0(\lambda_{0k} r), \quad (11)$$

где  $\lambda_{0k}$  — корни уравнения

$$J_0(\lambda_{0k} R) = 0 \quad (12)$$

и  $J_0(\lambda_{0k} R)$  — функция Бесселя нулевого порядка, удовлетворяющая уравнению

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{d}{dr} \left[ r \frac{dJ(\lambda_{0k} r)}{dr} \right] + J_0(\lambda_{0k} r) = 0, \quad (13)$$

$$\bar{j}_k(z, t) = \int_0^r j_k(r, z, t) J_0(\lambda_{0k} r) r dr. \quad (14)$$

Применяя интегральное преобразование (14) и учитывая (11) и (12), уравнение (6) приведём к виду:

$$\frac{1}{a^2} \cdot \frac{\partial \bar{j}_k}{\partial t} = \frac{\partial^2 \bar{j}_k}{\partial z^2} + \bar{\Phi}_k(z, t) - \bar{j}_k(z, t). \quad (15)$$

Используя замену  $\bar{j}_k = \tilde{j}_k e^{-a^2 t}$  и преобразуя аналогично граничные условия, получим следующую задачу:

$$\frac{1}{a^2} \cdot \frac{\partial \tilde{j}_k}{\partial t} = \frac{\partial^2 \tilde{j}_k}{\partial z^2} + \tilde{\Phi}_k(z, t), \quad (16)$$

$$\tilde{j}_k(z, t)|_{t=0} = \tilde{\phi}(z), \quad (17)$$

$$\tilde{j}_k(z, t)|_{z=0} = \tilde{\gamma}_1(t), \quad (18)$$

$$\tilde{j}_k(z, t)|_{z=\beta(t)} = \tilde{\gamma}_2(t) \quad (19)$$

в области  $D: (t > 0, 0 < z < \beta(t))$ .

Решение задачи (16)–(19) ищем в виде суммы тепловых потенциалов I и II рода, а также двух потенциалов двойного слоя:

$$\begin{aligned} \tilde{j}_k(z, t) = & \frac{1}{2a} \int_0^t \frac{\tilde{\phi}(\xi)}{\sqrt{\pi t}} e^{-\frac{(z-\xi)^2}{4a^2 t}} d\xi + \int_0^t d\tau \int_0^t \frac{\tilde{\phi}_k(\xi, \tau)}{2a\sqrt{\pi(t-\tau)}} e^{-\frac{(z-\xi)^2}{4a^2(t-\tau)}} d\xi + \\ & + \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{z}{(a^2(t-\tau))^{3/2}} K_1(\tau) d\tau + \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{z-\beta(\tau)}{(a^2(t-\tau))^{3/2}} e^{-\frac{(z-\beta(\tau))^2}{4a^2(t-\tau)}} K_2(\tau) d\tau. \end{aligned} \quad (20)$$

Используя метод, изложенный в [14], мы получаем решение задачи в виде:

$$\begin{aligned} j(r, z, t) = & \sum_{K=0}^{\infty} J_0(\lambda_{0K} r) \left\{ e^{-a^2 t} \left[ \frac{1}{2a\sqrt{\pi}} \int_0^t \int_0^t e^{-\frac{(z-\xi)^2}{4a^2 \tau}} d\tau \cdot \left( \int_0^t \phi(r, \xi) J_0(\lambda_{0K} r) r dr \right) d\xi + \right. \right. \\ & + \frac{RJ_1(\lambda_{0K} R)}{2a\sqrt{\pi}} \int_0^t d\tau \int_0^t \frac{\gamma(\xi, \tau)}{\sqrt{t-\tau}} e^{-a^2 t} \cdot e^{-\frac{(z-\xi)^2}{4a^2(t-\tau)}} d\xi + \\ & \left. \left. + \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{z}{[a^2(t-\tau)]^{3/2}} e^{-\frac{z^2}{4a^2(t-\tau)}} K_1(\tau) d\tau + \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{z-\beta(\tau)}{[a^2(t-\tau)]^{3/2}} e^{-\frac{[z-\beta(\tau)]^2}{4a^2(t-\tau)}} K_2(\tau) d\tau \right] \right\}. \end{aligned} \quad (21)$$

Таким образом, получено аналитическое решение для плотности потока электронов при самых общих начальных и граничных условиях.

Несмотря на то, что формула (21) представляется сложной и громоздкой, в действительности для реальных потоков электронов ситуация сильно упрощается, что даёт возможность проводить не только качественный, но и количественный анализ.

Мы будем рассматривать случай, когда кинетическая энергия электронов много больше энергии тепловых колебаний.

В этом случае краевая задача будет выглядеть так:

$$\frac{\partial j(r, z, t)}{\partial t} = a^2 \left[ \frac{\partial^2 j}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r \cdot \frac{\partial j}{\partial r} \right) \right], \quad (22)$$

$$j(r, z, t)|_{t=0} = 1, \quad (23)$$

$$j(r, z, t)|_{r=R} = 1, \quad (24)$$

$$j(r, z, t)|_{z=0} = 1, \quad (25)$$

$$j(r, z, t)|_{z=\beta(t)} = 1. \quad (26)$$

Решение задачи (22)–(26) с учетом полученных выше результатов будет иметь вид:

$$\begin{aligned} j(r, z, t) = \sum_{k=0}^{\infty} J_0(\lambda_{0k} r) \left\{ e^{-a^2 t} \left[ \frac{1}{2a\sqrt{\pi}} \int_0^t d\tau \int_0^\ell e^{-\frac{(z-\xi)^2}{4a^2\tau}} \cdot \left( \int_0^\ell J_0(\lambda_{0k} r) r dr \right) d\xi + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{RJ_0(\lambda_{0k} R)}{2a\sqrt{\pi}} \int_0^t d\tau \int_0^\ell \frac{e^{-a^2 t}}{\sqrt{t-\tau}} e^{-\frac{(z-\xi)^2}{4a^2(t-\tau)}} d\xi + \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{z}{(a^2(t-\tau))^{3/2}} e^{-\frac{z^2}{4a^2(t-\tau)}} K_1(\tau) d\tau + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{z-\beta(\tau)}{(a^2(t-\tau))^{3/2}} e^{-\frac{(z-\beta(\tau))^2}{4a^2(t-\tau)}} K_2(\tau) d\tau \right] \right\}. \quad (27) \end{aligned}$$

Мы ограничимся первым членом ряда (27), поскольку остальные члены ряда вносят незначительный вклад, при этом ошибка не превышает 2–3 %. Интеграл в круглых скобках в (27) равен

$$\int_0^\ell J_0(\lambda_{0k} r) r dr = rJ_1(\lambda_{0k} r)|_0^\ell = \ell J_1(\lambda_{0k} \ell) \quad (28)$$

в силу известного рекуррентного соотношения [15; 637].

Нам нужно вычислить интегралы:

$$I_1 = \frac{\ell J_1(\lambda_{0k} \ell)}{2a\sqrt{\pi}} \int_0^t d\tau \int_0^\ell e^{-\frac{(z-\xi)^2}{4a^2\tau}} d\xi, \quad (28)$$

$$I_2 = \frac{RJ_1(\lambda_{0k} R)}{2a\sqrt{\pi}} \int_0^t d\tau \int_0^\ell \frac{e^{-a^2 t}}{\sqrt{t-\tau}} e^{-\frac{(z-\xi)^2}{4a^2(t-\tau)}} d\xi, \quad (30)$$

$$I_3 = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{z}{(a^2(t-\tau))^{3/2}} e^{-\frac{z^2}{4a^2(t-\tau)}} K_1(\tau) d\tau, \quad (31)$$

$$I_4 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{z-\beta(\tau)}{(a^2(t-\tau))^{3/2}} e^{-\frac{(z-\beta(\tau))^2}{4a^2(t-\tau)}} K_2(\tau) d\tau. \quad (32)$$

Вычисления дали следующие результаты:

$$I_1 = \frac{\ell^2 J_0(\lambda_{0k} \ell)}{16a^3} \cdot \ln t; \quad (33)$$

$$I_2 = \frac{RJ_1(\lambda_{0k} R)}{16a^3} \cdot e^{-a^2 t} \ln(t-1); \quad (34)$$

$$I_3 = \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{t}} \right) \cdot \left( \frac{a^2}{z\pi} + \frac{a^3}{\pi^2 z\beta(t)} \right); \quad (35)$$

$$I_4 = \left(1 - \frac{1}{\sqrt{t}}\right) \cdot \frac{2a}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(z - \beta(t))}. \quad (36)$$

Подставляем  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$  и  $I_4$  в (27), учитывая, что из уравнения  $I_0(\lambda_{0k}r) = 0$  следует  $\lambda_0 = \frac{2r}{R}$ , получим:

$$j(r, z, t) = J_0\left(\frac{2r}{R}\right) e^{-a^2 t} \left\{ \frac{\ell^2 J_0\left(\frac{2r\ell}{R}\right)}{16a^3} \ln t + \frac{RJ_1\left(\frac{2r}{R}\right)}{16a^3} e^{-a^2 t} \ln(t-1) + \left(1 - \frac{1}{\sqrt{t}}\right) \left( \frac{a^2}{z\pi} + \frac{a^3}{\pi^2 z\beta(t)} \right) + \left(1 - \frac{1}{\sqrt{t}}\right) \frac{2a}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{[z - \beta(t)]} \right\}. \quad (37)$$

При больших  $t$  значения  $1/\sqrt{t} \rightarrow 0$ ,  $\ln(t-1) \cdot e^{-a^2 t} \rightarrow 0$ , пренебрегая несущественными членами, получим:

$$j(r, z, t) = \frac{a^3}{\pi^2} J_0\left(\frac{2r}{R}\right) \cdot \frac{t}{z\beta(t)}. \quad (38)$$

Если учесть, что  $z = V_{cp}t$ , где  $V_{cp}$  — средняя скорость электрона, то из (38) следует

$$j(r, z, t) = \text{const} \cdot J_0\left(\frac{2r}{R}\right) \cdot \frac{1}{\beta(t)}, \quad \text{где } \text{const} = a^3/\pi^2 V_{cp}. \quad (39)$$

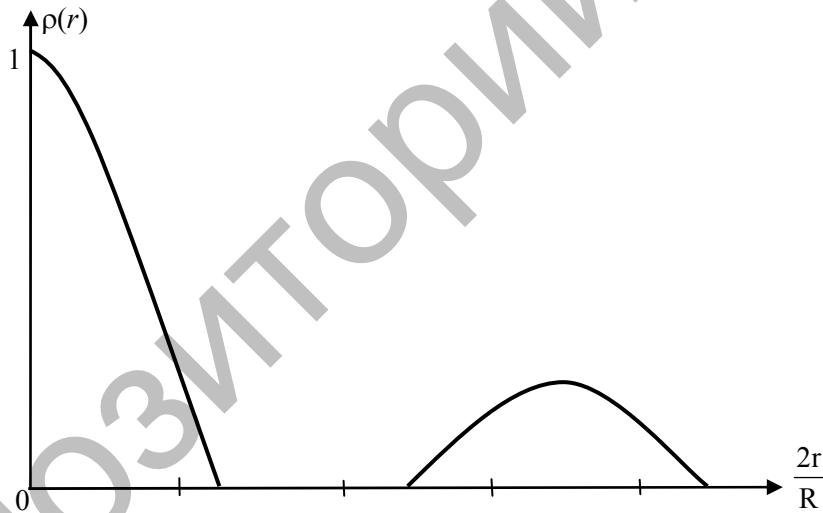


Рис. 5. График функции  $j(r)$  при  $r > 0$

Из уравнения (39) и графика 5 следует, что поверхностный ток распадается, образуя зоны энергий поверхностных состояний, которые быстро уменьшаются в глубь кристалла.

Наша модель похожа на модель Шокли, но содержит большее число экспериментально определяемых параметров. Наша модель также свидетельствует о нелинейности свойств поверхностных состояний.

*Поверхностные слои в кристаллах сегнетоэлектриков  
и обусловленные ими особенности свойств*

Ряд экспериментальных фактов свидетельствует о существовании на поверхности сегнетоэлектриков некоторых слоев, отличающихся по свойствам от основной толщи кристалла. Природа этих слоев не может считаться к настоящему времени до конца выясненной. Нет полной ясности и в том, свойственны ли эти слои только кристаллам сегнетоэлектриков [16].

Рентгеновские исследования, выполненные на кристаллах ВаТiО<sub>3</sub> Кёнцигом с сотрудниками [16], показали, что в поверхностных слоях толщиной около 100Å структура отлична от структуры толщ. В области Кюри (ниже 120 °С) различия в структуре толщ и поверхностного слоя выражены слабее, что свидетельствует о некоторой тетрагональности поверхностных слоев ВаТiО<sub>3</sub> выше точки Кюри. Кёнциг предположил, что указанные слои можно трактовать как обедненные ионами слои Шотки, обусловленные примесями, имеющими концентрацию 10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup> и создающими поле около 10<sup>5</sup>–10<sup>6</sup> В см<sup>-1</sup>.

Мерц [16] экспериментально установил, что время переполяризации и коэрцитивное поле в ВаТiО<sub>3</sub> в сильной степени зависит от толщины образца. И время переполяризации, и коэрцитивное поле возрастают с уменьшением толщины, кристалла аналогично тому, как возрастает поле активации (см. рис. 6). Зависимость поля активации  $\alpha$  от толщины  $d$  образца может быть представлена в виде

$$\alpha = \alpha_0 \left(1 - \frac{d}{d_0}\right), \quad (40)$$

где  $\alpha_0$  — поле активации толстого кристалла.

Зависимость (40) Мерц объясняет предположением о существовании на поверхности кристалла слоев толщины  $d_c$  неизвестного состава, имеющих значительно более низкую диэлектрическую постоянную  $\epsilon_c$  по сравнению с диэлектрической постоянной толщ кристалла  $\epsilon_r$ . Учитывая роль поверхностных слоев, как делителей приложенного напряжения, и принимая  $\epsilon_c = 5$  и  $\epsilon_r = 150$ , Мерц оценивает толщину поверхностного слоя  $d_c$  равной 10<sup>-4</sup> см (слои рассматриваются как чисто емкостные, не имеющие потерь).

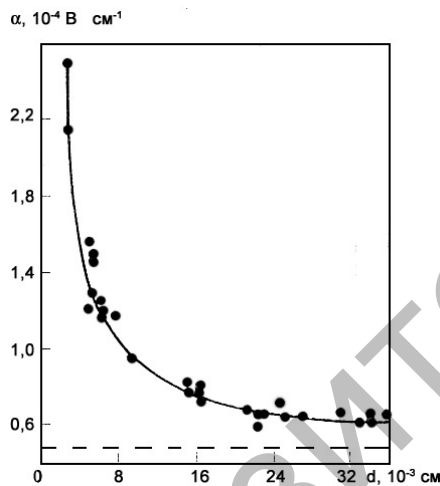


Рис 6. Зависимость поля активации  $\alpha$  от толщины кристалла ВаТiО<sub>3</sub> (по Мерцу)

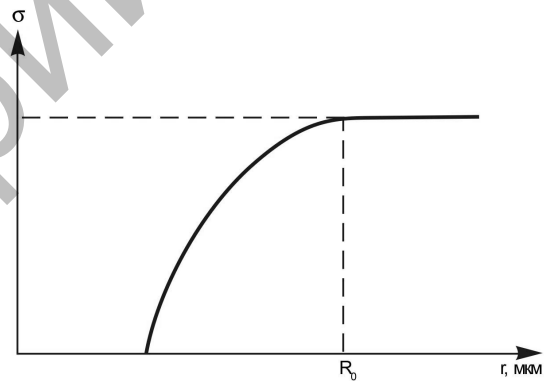


Рис 7. Обобщенная зависимость электропроводности от толщины кристалла

Если теперь пересчитать результаты рисунке 6 на значения электропроводности, то мы получим картинку, в точности описываемую нашим уравнением (3) (рис. 7).

Отличительной особенностью нашего уравнения (3) является то, что параметр  $d$  в нашей теории имеет конкретный смысл и равен

$$d = \frac{2\sigma'v}{RT}. \quad (41)$$

Здесь  $\sigma'$  — поверхностное натяжение кристалла;  $v$  — молярный объем;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура.

Уравнение (41) позволяет экспериментально определять поверхностное натяжение твердых тел [17–19], что раньше было недоступно.

#### Заключение

Суммируя приведенные выше результаты, можно сделать следующие выводы:

- 1) поверхность твердых тел по своей природе существенно нелинейна;
- 2) геометрия поверхности по своей природе существенно «фрактальна»;

3) критический радиус, начиная с которого возникают размерные эффекты, в первую очередь определяется поверхностным натяжением (поверхностной энергией).

**Настоящая публикация сделана в рамках подпроекта, финансируемого в рамках СКГ, поддерживаемого Всемирным Банком и Правительством Республики Казахстан. Контракт № 7212/08/02/5.**

#### Список литературы

1. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А. и др. Введение в физику поверхности. — М.: Наука, 2006.
2. Вудраф Д., Денчар Т. Современные методы исследования поверхности. — М.: Мир, 1989.
3. Zangwill A. Physics at surfaces. — Cambridge: Cambridge Univ. press, 1988. — P. 1–4.
4. Desjonqeres M.C., Spanjaar D. Concepts in surface physics. В. ets.: Springer, 1996. — P. 1–3.
5. Новое в исследовании поверхности. / Под ред. Т.Джайядевайя, Р.Ванселова. — М.: Мир, 1977.
6. Методы анализа поверхности / Под. ред. А.Зандеры. — М.: Мир, 1979.
7. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел / Под. ред. Д.Фирменса, Дж.Вэннмка и В.Декейсера. — М.: Мир, 1981.
8. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под. ред. Д.Бриггса и М.Саха. — М.: Мир, 1987.
9. Фракталы в физике / Под. ред. Л.Пьетронеро, Э.Тозатти. — М.: Мир, 1988.
10. Федер Е. Фракталы. — М.: Мир, 1991.
11. Вейсс Р. Физика твердого тела. — М.: Атомиздат, 1968.
12. Юров В.М., Ещанов А.Н., Портнов В.С., Тулегулов А.Д. Математические модели электропроводности твердых тел // Математическое моделирование и информационные технологии в образовании и науке: Материалы III междунар. конф. — Алматы, 2005. — Т. 1. — С. 234–237.
13. Сандер Л. Континуальная ДОА: случайный фрактальный рост, порождаемый детерминистической моделью // Фракталы в физике. — М.: Мир, 1988. — С. 336–344.
14. Юров В.М. Кристаллизация цилиндра конечных размеров // Рук. деп. в ВИНТИ. — 1982. — № 6485–82 Дек. — 19 с.
15. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. — М.: Наука, 1975.
16. Желудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков. — М.: Наука, 1968.
17. Юров В.М., Ещанов А.Н., Кукетаев А.Т. Способ измерения поверхностного натяжения твердых тел // Положительное решение на выдачу патента РК от 27.03.2008 г. Заявка № 2005/1078.1.
18. Юров В.М., Портнов В.С., Пузеева М.П. Способ измерения поверхностного натяжения и плотности поверхностных состояний диэлектриков // Положительное решение на выдачу патента РК от 03.07.2008 г. Заявка № 2007/0784.1.
19. Юров В.М., Портнов В.С., Пузеева М.П. Способ измерения поверхностного натяжения магнитных материалов // Положительное решение на выдачу патента РК от 03.07.2008 г. Заявка № 2007/0786.1.