

PACS: 05.70.-a, 62.50.-p

И.Р. Венгеров

ТЕПЛОФИЗИКА ДЕФОРМИРУЕМЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

(Обзор)

III. МОДЕЛИ МЕЗОУРОВНЯ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 27 января 2006 года

Статья представляет собой продолжение (третью часть) обзора «Теплофизика деформируемых твердых тел» (см. ФТВД № 1,2 за 2006 г.). Приведены основные термодинамические соотношения, используемые при построении мезомоделей, механические модели и модели переноса массы и тепла. Кратко рассмотрены модели этих процессов в наносистемах.

1. Термодинамические соотношения

1.1. Термодинамика деформирования

Методы термодинамики широко применяются в моделях деформирования твердых тел [3,18,30,31,34,36,40,44,47,146,160,162–168]*. Структурными элементами этих методов являются: термические и калорические уравнения состояния, начала термодинамики, формулы для свободной энергии и других потенциалов, уравнения Максвелла [169].

Классический вывод уравнения состояния основан на теории вириала Клаузиуса [118] и дает

$$PV + G(V) = \gamma E_a, \quad \gamma = -\frac{d \ln \nu_a}{d \ln V}. \quad (29)$$

Здесь P – внешнее давление на твердое тело, V – его объем, $G(V) = V \frac{d}{dV} W(V)$ (где $W(V)$ – потенциальная энергия грамм-атома кристалла), γ – постоянная Грюнайзена, E_a – энергия колебаний атомов, ν_a – их частота. При $P = 0$ из (29) следует закон Грюнайзена [118]. Более общий вывод (29) дан Дебаем [93,118]. Это уравнение приводится к виду, аналогичному уравнению Ван-дер-Ваальса [93]:

* В данной и последующих частях обзора используется сквозная нумерация литературных источников, формул и таблиц (начало см. в № 1,2 ФТВД за 2006 г.).

$$(P + P_{\text{int}})(V - V_0) = z\gamma E_a, \quad z = \frac{V - V_0}{V}, \quad z\gamma = 2/3. \quad (30)$$

Здесь P_{int} – внутреннее давление в кристалле (за счет межатомного взаимодействия), V_0 – свободный объем кристалла.

Часто встречается утверждение, что уравнением состояния твердого тела является закон Гука: $\sigma = E\varepsilon$, где σ , E , ε – соответственно напряжение, модуль Юнга и относительное удлинение тела. В [166], в частности, это уравнение записывается в виде $l = l(\sigma, T)$ при $P, V = \text{const}$. Затем длину стержня l разлагают в ряд и в линейном по σ приближении получают вышеприведенную формулу. При этом модуль Юнга определяют соотношением

$$E = l_0 \left(\frac{\partial \sigma}{\partial l} \right)_T, \quad (31)$$

где E – модуль Юнга, являющийся постоянной материала, l_0 – начальная длина стержня. Ясно, что (31) некорректно, а связь закона Гука с уравнением состояния требует отдельного анализа.

Калорическое уравнение состояния упругодеформированного стержня, следующее из начал термодинамики, приведено в [166]:

$$TdS = dU + PdV - \sigma\Omega dl. \quad (32)$$

Здесь T , S , U – соответственно температура, энтропия и внутренняя энергия; σ – напряжение; Ω – площадь поперечного сечения стержня. Отнесение в (32) термодинамических функций к единице объема недеформированного стержня и использование уравнений Максвелла приводит к соотношениям

$$U_V(T, \sigma) = U_V(T, 0) + \left(1 - \frac{T}{E} \frac{dE}{dT} \right) \frac{\sigma^2}{2E}, \quad (33)$$

$$i_V(T, \varepsilon) = i_V(T, 0) - E\varepsilon, \quad S_V(T, \sigma) = S_V(T, 0) - \frac{dE}{dT} \frac{\sigma^2}{2E}.$$

Из (33) следует, что энтропия и внутренняя энергия при деформировании возрастают (поскольку $dE/dT < 0$), причем как при растяжении, так и при сжатии стержня; энтальпия i_V при сжатии возрастает ($\varepsilon < 0$), а при растяжении – убывает ($\varepsilon > 0$). Численные оценки для стального стержня при комнатной температуре и $\sigma = 20 \text{ kg/mm}^2$ показали, что $\Delta U_V \approx 0.023 \text{ cal/cm}^3$, а $\Delta i_V \approx -46.8 \text{ cal/cm}^3$ [166].

Теплоемкости упругодеформированного стержня (при $\sigma = \text{const} - C_\sigma$ (аналог C_P), при $\varepsilon = \text{const} - C_\varepsilon$ (аналог C_V)) находятся из (32):

$$C_\sigma = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_\sigma, \quad C_\varepsilon = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_\varepsilon. \quad (34)$$

В итоге получено [166]:

$$C_\sigma - C_\varepsilon = \frac{T\sigma^2}{\rho E^3} \left(\frac{dE}{dT} \right)^2, \quad C_\sigma \approx C_\varepsilon \approx C_P \approx C_V, \quad (35)$$

где ρ – плотность материала. Второе соотношение (35) следует из первого в силу слабой зависимости E от температуры:

$$[(dE/dT)(T/E)]^2 \ll 1.$$

Известны два вида упругой деформации: изотермическая («медленная», при $dT = 0$) и адиабатическая («быстрая», при $dS = 0$). В первом случае из (32) при $V = \text{const}$ следует

$$\Delta Q = T\Delta S = \frac{T\alpha\sigma}{\rho}, \quad \alpha = \frac{1}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_{\sigma, P}, \quad (36)$$

где ΔQ – теплоотдача сжатого стержня (на единицу веса), $\alpha = \beta/3$ – коэффициент линейного расширения. Во втором случае начальная температура стержня T_0 изменяется по закону

$$T = T_0 \exp \left(-\frac{\alpha\sigma}{\rho C_P} \right). \quad (37)$$

Если нельзя пренебречь изменением объема стержня (что имело место ранее), необходимо наряду с относительным удлинением стержня $\varepsilon = \Delta l/l_0$ учитывать и относительное изменение его сечения (введением $\varepsilon_1 = \Delta l_1/l_1$, где l_1 – сторона квадратного сечения стержня). Тогда относительное изменение объема выражается формулой

$$\frac{dV}{V_0} = (1 - 2\nu) d\varepsilon, \quad \nu = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon}, \quad (38)$$

где $V_0 = l_0 l_1^2$ – начальный объем, ν – коэффициент Пуассона ($\nu \approx 0.25-0.30$). Теперь, подставив (38) в (32) и осуществив замену

$$\sigma \rightarrow \sigma - (1 - 2\nu)P, \quad (39)$$

все ранее приведенные формулы можно записать для случая $V \neq \text{const}$. Учет изменения объема стержня позволяет выявить влияние гидростатического давления P на параметры деформирования.

В моделях механики сплошной среды, применяемых для описания процессов на мезо- и макроуровнях, используется континуальный подход, в рамках которого термодинамика деформирования изложена в [36].

Работа сил внутренних напряжений в единице объема тела равна

$$\delta R = -\sigma_{ik} \delta u_{ik}, \quad (40)$$

где δ – символ малого изменения, σ_{ik} – тензор упругих напряжений, u_{ik} – тензор малых деформаций (i, k – индексы декартовых координат),

$$u_{ik} = u_{ki} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right). \quad (41)$$

Основное термодинамическое соотношение (32) теперь принимает вид

$$dU = TdS + \sigma_{ik} du_{ik}, \quad (42)$$

где все величины отнесены к единице объема недеформированного тела.

Из (42) следует

$$\sigma_{ik} = \left(\frac{\partial U}{\partial u_{ik}} \right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial u_{ik}} \right)_T. \quad (43)$$

Разложение свободной энергии F в ряд по степеням u_{ik} с точностью до членов второго порядка приводится к виду

$$F = \mu \left(u_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} u_{ll} \right)^2 + \frac{K}{2} u_{ll}^2, \quad (44)$$

где μ и K – соответственно модули сдвига и всестороннего сжатия ($\mu, K > 0$).

Из (43), (44) следует

$$\sigma_{ik} = K u_{ll} \delta_{ik} + 2\mu \left(u_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} u_{ll} \right). \quad (45)$$

Обращение (45) для малых u_{ik} дает закон Гука

$$u_{ik} = \frac{1}{9K} \delta_{ik} \delta_{ll} + \frac{1}{2\mu} \left(\sigma_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \sigma_{ll} \right). \quad (46)$$

Связи параметров деформаций в изотермическом и адиабатическом приближениях

$$\frac{1}{K_{ad}} = \frac{1}{K} - \frac{T\beta^2}{C_p}, \quad E_{ad} = E \left(1 + \frac{ET\beta^2}{9C_p} \right), \quad (47)$$

$$\mu_{ad} = \mu, \quad \nu_{ad} = \nu \left[1 + \left(1 + \nu^{-1} \right) \frac{ET\beta^2}{9C_p} \right],$$

где величины с индексом ad и без индекса соответствуют адиабатическому и изотермическому случаям.

Пластическое деформирование, в отличие от упругого, необратимо, что требует использования аппарата неравновесной термодинамики [11,30,31,36, 167,168,170,171]. Пластические деформации протекают в неоднородных полях напряжений, температур и химического потенциала, что может быть описано на основе первого начала, записанного в виде [167]:

$$\rho T dS = \rho dU - \sigma_{ik} d\epsilon_{ik} - \phi_i dz_i + A_k da_k, \quad (48)$$

где S, U – удельная энтропия и внутренняя энергия; $\sigma_{ik}, \epsilon_{ik}$ – соответственно тензоры напряжений и деформаций; ρ, T – плотность и температура металла; ϕ_i, z_i – локальные значения химпотенциала и концентрации компонентов; A_k, a_k – обобщенные силы и координаты. Из (48) следует основное в неравновесной термодинамике уравнение баланса энтропии

$$\rho \frac{\partial^i S}{\partial t} = \left\{ \rho \frac{\partial^i S}{\partial t} \right\}_B - \frac{q}{T^2} \nabla T - \frac{J}{T} \nabla (\varphi^{(l)} - \varphi) + \left\{ \rho \frac{\partial^i S}{\partial t} \right\}_D. \quad (49)$$

Первый член в правой части (49) описывает вязкую диссипацию механической энергии. Если можно пренебречь изменением объема металла (что для пластической деформации общепринято), этот член принимает форму $\sigma'_{ik} d\dot{\epsilon}_{ik}$, где σ'_{ik} – тензор диссипации упругой энергии [36], $\dot{\epsilon}_{ik} = d\epsilon_{ik}/dt$. Во втором члене, описывающем энтропogenesis за счет теплопереноса, плотность потока тепла $q_i = -\lambda_{ik} \partial T / \partial x_k$ ($\lambda_{ik} = \lambda_{ki}$). Третий член описывает массоперенос, в нем $(\varphi^{(l)} - \varphi)$ – избыточный химический потенциал ($\varphi^{(l)}$ – химпотенциал в зонах трещинообразования). Плотность массопотока $J_i^{(j)} = -\gamma_{ik} \partial(\varphi_j - \varphi) / \partial x_k$, где γ_{ik} – кинетический коэффициент массопереноса (для диффузии $\gamma_{ik} \sim D_{ik}$). Последний член в правой части (49) характеризует дислокационный вклад в производство энтропии. Плотность потока дислокаций

$$(b\rho_D \omega)_i = -\frac{L}{\rho} \gamma_{ik} \frac{\partial(\varphi_D - \varphi)}{\partial x_k}, \quad (50)$$

где b – модуль вектора Бюргера, ρ_D – плотность дислокаций, ω – средняя скорость их движения, L – характерный размер кристалла. Выражение для $\text{grad}(\varphi_D - \varphi)$ содержит слагаемые $\sim \text{grad}\sigma$ и $\text{grad}T$ (а в электрическом поле появляется и $\text{grad}\varphi_E$).

Развитие процесса пластической деформации определяется соотношением конкурирующих потоков энергии [167]. Оценки вероятностей различных необратимых процессов осуществлены по соответствующим временам релаксации [167]. Оценка температурной зависимости времен релаксации теплопереноса τ_λ и диффузии τ_D позволила выявить влияние на пластическую деформацию тепло- и массопереноса [168]. При низких температурах установлено определяющее влияние теплопроводности. При высоких (близких к T_m) температурах коэффициент самодиффузии D резко возрастает, что приводит к определяющему влиянию диффузии на пластические деформации. В этих предельных ситуациях дислокации не играют существенной роли; их влияние проявляется в области промежуточных температур (от дебаевской до несколько меньших температуры плавления).

Тепловой режим процесса деформирования значительно влияет на свойства материалов. Оценка этого влияния на процесс низкотемпературного гидропрессования осуществлена в [172]. Использовались элементарные (алгебраические) тепловые балансы с учетом работы пластической деформации A_{pl} и работы сил трения A_{fr} . Приращение температур в центральной части образца было найдено равным 140°C, а в поверхностных слоях – 246°C, что удовлетворительно соответствовало экспериментальным данным.

Для определения тепловых эффектов пластических деформаций, в особенности при технологических процессах, сопровождающихся трением контак-

тирующих шероховатых поверхностей, используют чисто эмпирические формулы и константы [67,70,71,74,94,95,173]. Для случая сварки давлением авторы [173] исследовали выходы полос скольжения на поверхность, интерпретируя их как микровыступы дислокационной природы. При обработке давлением плотность дислокаций возрастает на 5–6 порядков [46]. Образование микровыступов влечет разрыв связей и сопровождается энерговыделением ~ 5 eV, что по оценке [173] эквивалентно тепловому источнику $q_i \sim 10^{-8}$ cal/s. Общая тепловая мощность таких источников $q_\Sigma = 10^8 N^{1/3} \epsilon q_i$ (ϵ – деформация образца, N – объемная концентрация исходных источников дислокаций).

1.2. Термодинамика массопереноса

Рассмотрим термодинамические соотношения для концентрации вакансий и плотности их потоков, определяющих величины коэффициентов диффузии [44] в металлах, подвергаемых различным внешним воздействиям. Внешние поля, увеличивая энергию Гиббса, переводят металл в метастабильное состояние, что изменяет начальную концентрацию вакансий:

$$C = C_0 \exp[-(E' - E)/kT]. \quad (51)$$

Здесь $E' - E$ – изменение энергии образования вакансий, определяемое энергией Гиббса Φ_g , приходящейся на один атом кристалла. При деформации металла внешней силой энергия Гиббса $\Phi = F - \sigma_{ik} u_{ik}$. Для всестороннего сжатия и растяжения, когда $\sigma_{ik} = \mp p \delta_{ik}$, из (51) следует

$$C = C_0 \exp[\mp (p V_a / kT)], \quad (52)$$

где «–» относится к сжатию, а «+» – к растяжению, $V_a \sim a^3$ – активационный объем. Для однородной упругой деформации (растяжения образца вдоль оси) $\Delta\Phi = \sigma^2 / 2E$ и (52) принимает вид

$$C = C(\sigma) = C_0 \exp[(\sigma^2 V_a / 2EkT)], \quad (53)$$

где $\sigma = \sigma_{zz}$, E – модуль Юнга.

В неоднородном температурном поле

$$\sigma_{ik} = K\alpha(T - T_0)\delta_{ik} + K u_{ll}\delta_{ik} + 2\mu \left(u_{ik} - \frac{1}{3}\delta_{ik} u_{ll} \right), \quad (54)$$

где K – модуль всестороннего сжатия, α – коэффициент линейного расширения. Изменение энергии Гиббса теперь будет $\Delta\Phi' = \sigma^2 / 2E + \Delta\Phi_T$. Соответствующее увеличение концентрации вакансий (по сравнению с (53)) описывается множителем $\exp[\Delta\Phi_T / kT]$, где $\Delta\Phi_T \cong \alpha\sigma E(T - T_0) / (1 - 2\nu)$.

В ряде случаев деформация металлов определяется в основном диффузией. При этом дислокационные потоки невелики, а градиент концентрации вакансий большой. Образующийся поток вакансий и противоположный ему поток атомов ведут к деформации – диффузионной ползучести. Методы термодинамики необратимых процессов дают выражение для плотности потока массы

$$j_M = -\rho D \frac{(\partial v / \partial C_a)_{\sigma, T}}{(\partial \varphi / \partial C_a)_{\sigma, T}} \text{grad} \left(\frac{\sigma^2}{2E} \right), \quad (55)$$

где ρ – плотность металла, D – коэффициент диффузии, v – удельный объем, C_a – концентрация атомов металла, $\varphi = \varphi_0 + kT \ln C_a$ – энергия Гиббса вакансии. В (55) $(\partial v / \partial C_a)_{\sigma, T} \sim V_v = a^3$, $(\partial \varphi / \partial C_a)_{\sigma, T} = kT / C_a$. В итоге (55) принимает вид

$$j_M = -\rho D \left(\frac{V_v C_a}{kT} \right) \text{grad} \left(\frac{\sigma^2}{2E} \right). \quad (56)$$

Для поликристалла со средним размером зерен L из (56) следует

$$j_M \approx (\beta S D V_v C_a \sigma^2) / 2kTEL, \quad (57)$$

где β – числовой коэффициент. Поток массы связан со скоростью деформации $\dot{\epsilon}$: а) при диффузии по всей площади поперечного сечения зерна $j_M = C_a \rho \dot{\epsilon} L$; б) при диффузии по границам зерен $j_M = \frac{C_a}{\delta} \rho \dot{\epsilon} L^2$ (δ – толщина границы зерна). Для случаев а) и б) имеем соответственно

$$\dot{\epsilon} = \alpha' \frac{D V_v \sigma^2}{2kTEL^2}, \quad \dot{\epsilon} = \alpha'' \frac{D' V_v \delta \sigma^2}{2kTEL^3}. \quad (58)$$

Здесь α' , α'' – числовые коэффициенты, D' – коэффициент зернограницной диффузии. Первая из формул (58) – модификация известной формулы Набарро–Херринга

$$\dot{\epsilon} = \frac{10 D V_v}{kTL^2}. \quad (59)$$

На основе этих формул возможен анализ явления сверхпластичности [44].

При процессах сложной многокомпонентной диффузии методы равновесной и неравновесной термодинамики весьма эффективны [7,8,16,39,41,43]. Рассмотрим изотермическую диффузию в бинарной системе, включающей вакансии и атомы двух видов [41]. Уравнения Онзагера для потоков:

$$\begin{aligned} J_1 &= -L_{11} \nabla(\mu_1 - \mu_3) - L_{12} \nabla(\mu_2 - \mu_3) \\ J_2 &= -L_{12} \nabla(\mu_1 - \mu_3) - L_{22} \nabla(\mu_2 - \mu_3) \end{aligned} \quad (60)$$

Здесь L_{ik} – кинетические коэффициенты, μ_k – химические потенциалы атомов сортов A ($k = 1$), B ($k = 2$) и вакансий ($k = 3$). Рассматриваемый твердый раствор считается идеальным: $\mu_i = \psi_i(T) + kT \ln C_i$, $\nabla \mu_i = kT \nabla \ln C_i$. При соблюдении условий независимости потоков атомов каждого сорта от градиента концентрации другого сорта ($L_{12} = 0$) и равновесности вакансий ($C_v = C_v^{(0)}$, $\nabla \mu_3 = 0$) из (60) следует первый закон Фика

$$J_i = -\frac{L_{ii}}{C_i} kT \nabla C_i = -D_i^* \nabla C_i. \quad (61)$$

Для реальных растворов вводится термодинамическая активность a_i : $\mu_i = \mu_i^{st} + kT \ln a_i$, $a_i = \gamma_i C_i$ (γ_i – коэффициент активности). Это вместо (61) дает

$$J_i = -U_i^* kT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right) \nabla C_i. \quad (62)$$

Как следует из (62), при $\partial \ln \gamma_i / \partial \ln C_i < -1$ поток J_i меняет знак – эффект «восходящей» диффузии. Основные соотношения теории диффузии для реальных растворов приводятся к виду

$$J_i = -D_i \nabla C_i + \langle v_i \rangle C_i, \quad \langle v_i \rangle = U_i^* F_i, \quad F_i = -kT \ln \gamma_i. \quad (63)$$

1.3. Термодинамика теплопереноса

В отличие от процессов деформирования и диффузии, для описания которых используют как классическую термодинамику (термостатику), так и термодинамику неравновесных процессов, модели теплопроводности в твердых телах базируются исключительно на последней. Основы термодинамики неравновесных процессов и различные модели (типы краевых задач) теплопроводности широко представлены в литературе [11,25–31,34,35,132–138,151,153]. Некоторые модели теплопереноса в мезосистемах будут рассмотрены далее.

В последнее время в основаниях неравновесной термодинамики обнаружены логические противоречия, для устранения которых предлагаются новые подходы [174,175]. Однако многие проблемы еще ждут своего решения, что требует модернизации существующей парадигмы [117].

2. Механические модели

2.1. Модели дефектов

Такие дефекты, как дислокации, дисклинации, микропоры и микротрещины относятся к объектам мезоуровня. Их механические модели строятся как микро- и макромоделли или их комбинации [1,3,5,9,10,12,13,17,20,23,33,44,47,103–105,112,115,125–127,141,144,145,158,160,162–164].

Микромоделли базируются на классической и квантовой механике. Рассмотрим кратко модели кристаллических решеток с дефектами [17–19,36,47]. Влияние локальной неоднородности решетки (дефекта, примесного атома) на ее колебания изучалось в [176]. Рассматривалась простая решетка, все колебания которой поляризованы в одном направлении. Атом, расположенный в начале координат, имеет отличную от других массу. Уравнение колебаний (плоских волн) записывалось в виде

$$\sum_{\mathbf{r}'} A_{\mathbf{r}-\mathbf{r}'} \chi(\mathbf{r}') - m\omega^2 \chi(\mathbf{r}) = 0. \quad (64)$$

В работе [177] авторы, отмечая, что любая микромодель дефекта содержит ряд неизвестных атомных коэффициентов (что ведет к иллюзорности результатов, получаемых на основе этой модели), вместо (64) используют уравнение

$$\frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} + \hat{L}\mathbf{u} = 0, \quad (65)$$

где $\mathbf{u} = \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ – вектор смещения атомов, зависящий от дискретного аргумента $\mathbf{r} = n_i \mathbf{a}_i$ ($i = \overline{1,3}$, n_i – целые числа), \mathbf{a}_i – основные трансляционные периоды решетки. Матрица \hat{L} является разностной: $L_{rr'} = L(r - r')$. Уравнение (65) далее приводится к виду

$$\omega^2 \chi(\mathbf{r}) = \hat{L}\chi(r) = \sum_{\mathbf{r}'} L(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \chi(\mathbf{r}'), \quad (66)$$

откуда следует

$$\chi(\mathbf{r}') = \chi_0 e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}'}, \quad \omega^2 = \omega_0^2(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}'} L(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (67)$$

Учет наличия в решетке точечного дефекта (с координатой \mathbf{r}_j) осуществляется членом $\hat{R}(\mathbf{r}_j)\mathbf{n}$, где матрица локального возмущения \hat{R} действует только на ближайшую окрестность точки \mathbf{r}_j и в координатно-частотном представлении имеет вид

$$\hat{R}(\mathbf{r}_j) = \hat{R}_0^\omega(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j, \mathbf{r}' - \mathbf{r}_j). \quad (68)$$

Далее авторы [177] рассматривают решетки с дефектами: изотопом с массой $m' \neq m$, атомом замещения, вакансией, дислокацией.

К классическим, но не утратившим своего значения, относится и модель дислокации Я.И. Френкеля и Т.А. Конторовой [17,178]. Межатомное взаимодействие ближайших соседей одномерного кристалла (атомной цепочки) рассматривается в гармоническом приближении. Энергия кристалла определяется не только относительным смещением соседних атомов, но и абсолютным смещением атомов во внешнем потенциальном поле с энергией $W = \sum_n F(u_n)$, где $F(u + a) = F(u)$. Для малых смещений $F(u) = 0.5Ku^2$, $K = F''(0) > 0$. Энергия W описывает воздействие несдвинутой половины кристалла на расположенные вдоль оси Ox атомы. Функция $F(u)$ нелинейна:

$$F(u) = A \sin^2 \pi \frac{u}{a}, \quad A = \text{const}. \quad (69)$$

Уравнение движения атомной цепочки

$$m\ddot{u}_n = \alpha_0(u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1}) - \frac{dF}{du_n}. \quad (70)$$

Для случая длинных волн ($\lambda \gg a$) переходят к континуальной модели, осуществляя трансформацию мезомодели (70) в макромодель вида

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = S_0^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + f(u), \quad S_0^2 = \frac{\alpha_0}{m} a^2, \quad f(u) = -\frac{1}{m} \frac{dF}{du}. \quad (71)$$

Переход к континуальному описанию оказался весьма эффективным приемом, позднее неоднократно использовавшимся. Упругие поля в кристаллах с дефектами изучаются, как правило, методами теории упругости [9,17,18,36,179]. В частности, таким образом были описаны упругие взаимодействия дислокаций и их ансамблей, движение дислокаций в кристалле [17,36]. Взаимодействие упругих полей мезообъектов с температурными полями и полями потенциала массопереноса рассматриваются редко [18].

2.2. Диффузионно-вязкое течение

Пластическое деформирование твердых тел уже было ранее рассмотрено (с термодинамической точки зрения). Поскольку пластичность связывают с движением дислокаций, возможен и механический подход [10,12,17,18,20,24,36,47]. Наряду с пластическим течением кристаллов под большими нагрузками, возможна иная форма движения – диффузионно-вязкое течение (ДВТ), обусловленное малыми нагрузками [47]. Она связана с диффузией вакансий при больших температурах.

Классическая работа [180] посвящена задаче о «залечивании» изолированной поры в кристалле, что важно для физики спекания и физики прочности. Рассматривается случай $\rho = R/L \gg 1$, где R, L – соответственно радиус поры и характерный линейный размер элемента кристаллической структуры (зерна, блока мозаики и др.). Качественную картину процесса впервые дали Набарро и Херринг [41]. Макроскопическая модель ДВТ строится на соотношении, связывающем усредненный тензор напряжений P_{ik} с тензором скоростей деформации V_{ik} :

$$P_{ik} = P_0 \delta_{ik} + \alpha_{iklm} V_{lm}, \quad V_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial V_i}{\partial x_k} + \frac{\partial V_k}{\partial x_i} \right), \quad V_{ii} = 0. \quad (72)$$

Здесь «вязкий» тензор α_{iklm} зависит от формы и размера зерен (структурная анизотропия), а условие $V_{ii} = 0$ фиксирует сохранение объема. Значения P_{ik} и V_{ik} усреднены по малому макрообъему. Уравнение равновесия, дополняющее (72): $\partial P_{ik} / \partial x_k = 0$. В случае структурной изотропии «вязкий» тензор α_{iklm} сводится к скаляру η (коэффициенту вязкости):

$$P_{ik} = P_0 \delta_{ik} + \eta V_{ik}, \quad P_0 = P_{ll}/3. \quad (73)$$

Поскольку поток атомов равен противоположному потоку вакансий, усредненное значение \bar{V}_{ik} можно записать в виде

$$\bar{V}_{ik} \approx D_v \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x_i \partial x_k} \approx D_v \frac{\bar{\Delta}_c}{L^2}, \quad (74)$$

где D_v – коэффициент диффузии вакансий, L – характерный размер блока (зерна), а вариация концентрации $\bar{\Delta}_c$ на поверхности блока (зерна) связана с несферической частью тензора напряжения:

$$\bar{\Delta}_c = C_0 \frac{\Omega}{kT} P_{nn}, \quad P_{nn} = P_{ik} n_i n_k, \quad \Omega = a^3, \quad (75)$$

где C_0 – равновесная концентрация вакансий вблизи границы. Из (73)–(75) следует:

$$\eta = \frac{kT}{D\Omega} L^2, \quad D = C_0 D_v, \quad (76)$$

что было ранее получено Херрингом. Далее в [180] на основе приведенных уравнений получено:

$$\frac{2}{R(t)} \frac{dR(t)}{dt} = -\frac{1}{\eta} \left(\frac{2\gamma}{R(t)} + P \right),$$

где $R = R(t)$ – радиус поры, γ – поверхностное натяжение, P – внешнее давление. Интеграл этого уравнения позволяет найти время «схлопывания» поры t_* ($R(t_*) = 0$):

$$t_* = \frac{2\eta}{P} \ln \left(1 + \frac{R_0 P}{2\gamma} \right). \quad (77)$$

Для малых давлений ($P \ll 2\gamma/R_0$)

$$R(t) = R_0 - \frac{\gamma}{\eta} t. \quad (78)$$

Соотношение (78) было экспериментально подтверждено. Для кристаллических тел в области предплавильных температур $\eta \approx 10^{12}$ Р [180], а для золотой проволоки при комнатной температуре было получено $\eta \approx 10^{14}$ Р [41]. В дальнейшем были построены модели ДВТ в поликристаллических телах [181], в пористых телах [182] и др.

3. Модели массопереноса

3.1. Диффузионное спекание

Процессы массопереноса при диффузионном спекании (т.е. уплотнении пористого тела при высоких температурах) весьма разнообразны [41,47,48], однако доминирующий механизм – диффузия [48]. Теоретические основы физики спекания были заложены в работах Я.И. Френкеля, Б.Я. Пинеса, И.М. Лифшица, Я.Е. Гегузина и др. [41,47]. Уплотнение пористого тела («самопроизвольное») обусловлено, по Я.И. Френкелю, стремлением к уменьшению свободной поверхностной энергии. Кинетику процесса определяет скорость вязкого течения (ползучесть пористой среды). Главную роль играет капиллярное (лапласово) давление на искривленных участках свободных поверхностей. Б.Я. Пинес предложил применить к «пару вакансий» формулу Гиббса–Томсона для избыточного давления пара над изогнутой поверхностью жидкости

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{\sigma\Omega}{rkT}, \quad (79)$$

где σ – поверхностное натяжение, r – радиус кривизны, Ω – атомный объем. Вакансии «испаряются» в кристалл диффузионным путем.

Выделяют три стадии процесса спекания. На первой происходит взаимное притяжение частиц и увеличивается площадь контактов между ними. На второй стадии еще нет замкнутых пор, но межчастичные контакты уже отсутствуют и граница между структурными элементами уже «забыла» начальное положение межчастичных границ (рекристаллизационное смещение границ). На третьей стадии в теле имеются замкнутые изолированные поры и уплотнение состоит в уменьшении их числа и объема.

На первой стадии, когда формируются межчастичные контакты, вблизи вогнутых поверхностей контактных перешейков концентрация вакансий повышена, что увеличивает атомную диффузию и, как следствие, хорду перешейка. Массоперенос осуществляется объемной и поверхностной диффузией и через газовую фазу. Для модельной геометрии контактов «сфера–сфера» и «сфера–плоскость» Ж. Кучинский получил $x^n = A_i t$ (где x – хорда перешейка, t – время, $n = 3$ для переноса через газовую фазу, $n = 5$ для объемной диффузии, $n = 7$ для поверхностной диффузии). Величины A_i зависят от параметров соответствующих процессов (упругости пара, коэффициентов объемной и поверхностной диффузии, поверхностного натяжения).

В случае вязкого течения $x^2 \sim At$, $A \sim \sigma/\eta$, где η – коэффициент вязкости, связанный с коэффициентом объемной диффузии соотношением

$$\eta = \frac{kT}{D} \left(\frac{\bar{l}}{a} \right)^2. \quad (80)$$

Здесь D – коэффициент объемной диффузии, \bar{l} – характерное среднее расстояние между источниками и стоками вакансий, a – период решетки.

Кинетическая кривая усадки при спекании имеет быстрый рост на первой стадии, когда плотность прессовки еще мала и процесс идет в зонах контакта частиц. На второй стадии, когда плотность возросла и становится существенным диффузионное взаимодействие между порами, процесс резко замедляется. Интенсивность усадки на первой стадии связана с наличием двух параллельных механизмов: взаимного скольжения частиц, определяемого коэффициентом граничной диффузии вдоль поверхности контакта; взаимной подстройкой формы частиц под ближайшее окружение, идущей со скоростью объемной диффузии.

3.2. Диффузия по границам

Этим термином будем называть обширный класс процессов: диффузию вдоль протяженных дефектов, по поверхности кристалла, по границам зерен [7,15,39,41–43,181,183].

Примером диффузии вдоль протяженных дефектов является диффузия в глубь кристалла, содержащего одиночную дислокационную трубку, нормальную поверхности [39]. Уравнения массопереноса в модели имеют вид

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \left(\frac{\partial^2 C_1}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_1}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} \right), \quad t > 0, \quad x > 0, \quad r \leq a; \quad (81)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right), \quad t > 0, \quad x > 0, \quad r > a. \quad (82)$$

Здесь индекс 1 относится к дислокационной трубке с радиусом a , величины без индекса – к «хорошей» (бездефектной) области кристалла. Условие сопряжения полей концентраций C_1 и C на границе дефекта имеет вид

$$D_1 \left. \frac{\partial C_1}{\partial r} \right|_{r=a} = D \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=a}. \quad (83)$$

Эта модель предполагает, что диаметр дислокационной трубки много больше постоянной решетки (т.к. в масштабе ячейки кристалла понятия концентрации и коэффициента диффузии не имеют смысла). Вдоль дислокации междоузельная диффузия сильно облегчена, а вакансии уходят в глубь кристалла. Эксперименты подтверждают наличие зон облегченной диффузии вокруг скоплений линейных дислокаций.

В приповерхностном слое кристалла диффузия специфична. Поток массы вдоль слоя толщиной δ , примыкающего к поверхности, можно записать в виде

$$j_\delta = -D_\delta \frac{\partial C_\delta}{\partial x}, \quad (84)$$

где D_δ – эффективный коэффициент диффузии в δ -слое, много больший коэффициента объемной диффузии D : $D_\delta \gg D$. Фактически перенос массы вдоль поверхности кристалла осуществляется тремя путями: через газовую среду, по адсорбционному слою и через объем кристалла. Построение математических моделей встречает ряд трудностей: необходимость учета образования и распада на поверхности комплексов, неоднородность поверхности и ее нестационарность.

Диффузия по границам зерен в кристалле (зернограничная диффузия) описывается моделями, развивающими известную модель Фишера [15,39,41]. Более подробно рассмотрим их далее, поскольку они играют определяющую роль при изучении процессов в наносистемах [15,183].

4. Модели теплопереноса

4.1. Теплоперенос в тонких пленках

Тепловые эффекты в тонких пленках, наносимых (выращиваемых) на поверхности кристаллов (подложек), играют большую роль в метрологии, твердотельных экспериментах и технологиях [14,39,42,49,69,77,78,85,114,116,119,184–188]. Толщины таких пленок, как правило, соответствуют диапазону характерных размеров мезосистем $\sim 10\text{--}10^3 \text{ nm}$ ($10^{-6}\text{--}10^{-4} \text{ cm}$).

Характерные времена процессов теплопереноса τ_0 в этих пленках также малы. По данным [187] для пленок с $\delta \sim 10^{-5}$ см $\tau_0 \sim 10^{-6}$ с. Время прогрева лазерным лучом пленки такой толщины по расчетам составляет $\sim 10^{-10}$ с [188]. В экспериментах с тонкой проводящей пленкой (резистивным элементом) с толщиной $\delta \sim 10^{-6}$ см измерение температуры требовало времени $\tau_0 \sim 10^{-6}$ с. Согласно [189] температура поверхности твердого тела – это температура приповерхностного слоя толщиной $d_0 \sim 10^{-4}$ см, которая может быть измерена с погрешностью $\delta T \sim 10^{-3}$ К.

Использование формулы А. Эйнштейна для относительной флуктуации температуры $\varepsilon = \left[\overline{(\delta T)^2} / T_0^2 \right]^{1/2} = 10^{-5}$ (что при $T_0 = 300$ К соответствует $\delta T \approx 0.3 \cdot 10^{-2}$ К) позволило рассчитать характерные размеры l_0 и времена температурной макрорелаксации τ_r для ряда материалов [117]. Для стали (0.1% С), меди и алюминия соответственно $l_0 = 3.3 \cdot 10^{-5}$; $3.4 \cdot 10^{-5}$; $3.9 \cdot 10^{-5}$ см, а $\tau_r = 45 \cdot 10^{-10}$; $5 \cdot 10^{-10}$; $9 \cdot 10^{-10}$ с. Параметры l_0 и τ_r интерпретируются как минимальные макропараметры, «отфильтровывающие» флуктуации температуры.

Рассмотрим конкретные модели теплопереноса в тонких пленках [186–188]. При моделировании тепловых измерений в гиперзвуковых ударных трубах рассматривались системы пленка–подложка в одномерном приближении. Краевая задача теплопереноса с граничным условием II рода на поверхности пленки (задавалась плотность теплового потока) формулировалась как задача теплопроводности в двухслойной системе. На границе пленки с полубесконечным телом (подложкой) задавались условия сопряжения температурных полей и потоков тепла (граничные условия IV рода). Теплофизические параметры слоев были различными. Для различных вариантов граничных условий на поверхности пленки были найдены решения и параметры систем [187].

Расчет температуры тонкой металлической пленки в процессе ее осаждения на подложку был выполнен в [186]. Одномерная задача с нелинейным граничным условием решалась приближенно – интегральным методом Т. Гудмена.

Моделирование процесса оптической записи информации [188] базировалось на анализе теплопереноса в двухслойной системе поглощающая пленка–прозрачная подложка, нагреваемой лазером. Специфика задачи состояла в необходимости учета двух этапов передачи энергии – к электронной и к ионной подсистемам. Энергия лазерного луча вначале поглощается электронной подсистемой, а последующая ее передача ионной подсистеме происходит с запаздыванием. Для полупроводников требуется учет зависимости теплофизических параметров от температуры, т.е. решение нелинейной задачи теплопереноса. Задача решалась численно, методом сеток. Сближение температур электронной и ионной подсистем происходило при $\tau \sim 10^{-8}$ с.

4.2. Температурные поля в облучаемых телах

К таковым относим тела, подвергаемые обработке концентрированными (интенсивными) источниками энергии: лазерным излучением, искровыми и дуговыми разрядами, ионными пучками, радиацией и др. [14,49,61,69,77–79,85,184,188,190]. Специфика моделей теплопереноса в том, что температурная динамика определяется не только краевыми условиями, но и мощностью неоднородно распределенных источников тепла – поглощенного излучения. Возможны сильные локализованные перегревы, ведущие к фазовым переходам (плавление, испарение с поверхностей).

Анализ механического и термического поведения материала, через который проходят ядерные частицы [190], опирается на известный факт: более 90% энергии тяжелой частицы, проходящей через вещество, отдается электронам. Поскольку теплообмен электронной и решеточной подсистем затруднен, разогрев решетки в целом мал, однако возможны сильные локальные «вспышки» температуры. Поскольку время пролета частицы сравнимо с временем релаксации в твердом теле, источник тепла можно считать мгновенным. Температуры электронной T_e и решеточной T_j подсистем удовлетворяют уравнениям

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \lambda_e \nabla^2 T_e - \alpha(T_e - T_j); \quad C_j \frac{\partial T_j}{\partial t} = \lambda_j \nabla^2 T_j + \alpha(T_e - T_j), \quad (85)$$

где C_e , C_j , λ_e , λ_j – соответственно коэффициенты электронной и решеточной подсистем, $\alpha = \pi^2 m S^2 n / 6 \tau_0 T_0$ – коэффициент теплопередачи между подсистемами, T_0 – температура Дебая, τ_0 – время свободного пробега электрона при $T = T_0$, m – масса электрона, S – скорость звука, n – число свободных электронов в единице объема.

Оценка температур «вспышки» и размеров областей их локализации [190] дала: $T_e \approx 10^5$ К, $T_j \approx 10^4$ К для цилиндрических областей длиной $L \approx 10^{-3}$ см и радиусами $\rho_e \approx 10^{-5}$ см, $\rho_j \approx 10^{-6}$ см. Радиус образующейся расплавленной зоны $\rho_m \approx 10^2 a$ (a – постоянная решетки). Авторы считают макроскопическое описание в данной ситуации корректным, невзирая на то, что температуры весьма высоки, а характерные времена процесса ($t \sim 10^{-13}$ с) весьма малы (область физической кинетики). Радиусы областей прогрева ρ_e и ρ_j являются мезоскопическими.

Для описания температурных полей точечных источников постоянной мощности в полубесконечном теле (анализ процесса «обызвращения» [143]) использовались линейные уравнения теплопроводности при линейных граничных условиях; аналитические решения таких задач известны [11,131–134].

Модификация поверхностей и нанесение покрытий с помощью лазерного излучения интенсивно изучаются [69,77,191]. В рамках математического моделирования таких процессов авторы [191] рассчитывали температурное поле сферической частицы, нагреваемой лазерным лучом, плазменной стру-

ей или их комбинацией. Исследовалось нелинейное уравнение теплопроводности с «эффективной» теплоемкостью:

$$\bar{C} = C(T) + W_m \delta(T - T_m) + W_b \delta(T - T_b), \quad (86)$$

где $C(T)$ – удельная теплоемкость вещества, W_m и W_b – скрытые теплоты соответственно плавления и парообразования, T_m и T_b – температуры соответственно плавления и кипения. Для функции источников тепла в частице использовалось сложное аналитическое выражение, а граничные условия на поверхности частицы были III рода и учитывали суммарно лучистый и конвективный теплообмен. Задача решена численно.

5. Модели процессов в наносистемах

5.1. Модели деформирования

К наносистемам как подклассу мезосистем применяют микро- и макро-скопические подходы. Методом молекулярной динамики, в частности, изучалась модель пластической деформации наноструктурного никеля с размером зерен от 3 до 12 nm [105]. Континуальная теория упругости используется как для твердотельных, так и биологических (в частности, клеточных мембран толщиной 10–100 nm) нанообъектов [9,17,192]. Современная степень изученности наномеханических процессов, сложность экспериментов [15,103–107] не позволяют пока построить целостную теорию (систему взаимосвязанных математических моделей). Проблема в том, что такая теория должна описывать объекты и процессы с характерными размерами и временами релаксации, отличающимися на многие порядки. Для систем с характерной длиной $L \lesssim 100$ nm большое значение имеют размерные эффекты [106,107].

Механизмы деформации наноматериалов интенсивно изучаются, однако известные модели носят фрагментарный, в основном эмпирико-оценочный характер [15]. Сверхпластичность наноматериалов по Харту [15] описывается формулой изотермического течения: $\sigma = A \varepsilon^q \dot{\varepsilon}^m$, где A – эмпирическая постоянная, q и m – параметры материала. Зависимости для скорости пластической деформации и напряжения имеют вид

$$\dot{\varepsilon} = M \exp(-Q/RT), \quad \sigma = H \exp(-Q/RT), \quad (87)$$

где $M, H = \text{const}$, а энергия активации Q определяется эмпирически. Обобщенное уравнение сверхпластичности записывается в виде

$$\dot{\varepsilon} = A \frac{DGb}{kT} \left(\frac{b}{d} \right)^p \left(\frac{\sigma}{G} \right)^n, \quad (88)$$

где D – коэффициент диффузии, G – модуль сдвига, b – вектор Бюргерса, d – средний размер зерна, σ – напряжение течения, $p \approx 2$ (для металлов, интерметаллидов и керамик с наноструктурой), если основной механизм акко-

модации – объемная диффузия, и $p \approx 3$ в случае зернограничной диффузии, $n = 1/m$.

Закономерности ползучести наноструктурных материалов описываются аналогично [15]. Для скорости установившейся ползучести известно модифицированное уравнение Кобла:

$$\dot{\epsilon} = \frac{148D_0\delta\Omega\sigma_{\text{eff}}}{\pi d^3 kT} \exp(Q^*/kT), \quad (89)$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель коэффициента зернограничной диффузии, δ – ширина границы, Ω – атомный объем, $\sigma_{\text{eff}} = \sigma_0 + \sigma$ (σ_0 , σ – соответственно пороговое и приложенное напряжения), d – размер зерна, Q^* – энергия активации зернограничной диффузии.

5.2. Модели диффузии

При моделировании как деформационных, так и диффузионных процессов в наносистемах основополагающее значение имеют модели зернограничной диффузии [15,41,105–107,111,193]. Последняя определяет кинетику многих процессов в наносистемах, поскольку соответствующие коэффициенты диффузии на много порядков превышают таковые для крупнозернистых материалов.

Наиболее часто используется модель Фишера [15,41]. Рассматривается бикристалл с плоской границей зерна, перпендикулярной поверхности, – однородной и изотропной пластиной толщиной δ . Коэффициент зернограничной диффузии D_b много больше коэффициента объемной диффузии D_V . Уравнения модели имеют вид

$$\frac{\partial C_V}{\partial t} = D_V \left(\frac{\partial^2 C_V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_V}{\partial y^2} \right), \quad t > 0, \quad x > \delta/2, \quad y > 0, \quad (90)$$

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} = D_b \frac{\partial^2 C_b}{\partial y^2} + \frac{2D_V}{\delta} \frac{\partial C_V}{\partial x} \Big|_{x=\delta/2}, \quad t > 0, \quad y > 0. \quad (91)$$

Уравнения (90) и (91) описывают концентрации примесей соответственно в объеме зерна и на его границе, связанные условием $C_V|_{x=\delta/2} = C_b|_{x=\delta/2}$. Считается, что $D_V, D_b = \text{const}$. Решения системы (90), (91) зависят от граничных условий на поверхности кристалла (вида источников примеси). В модификации Уиппла модели Фишера принято $C_V|_{y=0} = C_0 = \text{const}$ (что возможно, если $D_S \gg D_b \gg D_V$, где D_S – коэффициент поверхностной диффузии). В модели Сузуока предполагается нанесение в начальный момент времени на поверхность образца тонкого слоя диффузанта с поверхностной плотностью C_S : $C_V(x,y,0) = C_S\delta(y)$. При этом граница при отжиге для диффузанта непроницаема: $(\partial C_V/\partial y)|_{y=0} = 0$. Использование модели Фишера для обработки экспериментальных данных основывается на классификации режимов зернограничной диффузии. Впервые такая классифика-

ция была предложена Харрисоном [15], который выделил три кинетических режима: *A*, *B*, *C*. В режиме *C* диффузионный поток в кристалле распространяется только вдоль границы зерна, а диффузия в объеме несущественна. Критерий реализации режима *C*: $(D_V t)^{1/2} < \delta/20$. Режим *B* включает в себя диффузию на границе и в объеме зерна, но при этом диффузионные потоки от смежных границ не перекрываются. Условие этого режима $(D_V t)^{1/2} < d/20$. Режим *A* описывает предельные случаи больших времен отжига, малых размеров зерен или относительно больших коэффициентов объемной диффузии. В этих случаях можно использовать эффективный коэффициент диффузии (Харт):

$$D_{\text{eff}} = \tau D_b + (1 - \tau) D_V, \quad (92)$$

где τ – объемная доля вещества границ в поликристалле. Условие применимости приближения квазиоднородной среды (92) является неравенство $(D_V t)^{1/2} \geq 150d$. Полная модель режима *A* пока отсутствует [15].

Методы математического моделирования диффузионных процессов в наносистемах находятся в начальной стадии развития, хотя потребность в них велика [111,183,194].

5.3. Модели теплообмена

Специфика теплообмена в наносистемах согласно [108] заключается в большой роли лучистого теплообмена и размерных эффектов. Температурные поля в таких распространенных наносистемах, как многослойные периодические покрытия (в частности, с периодом в 11.5 nm) [195] и наночастицы [196], определяют ход технологических и эксплуатационных процессов [194–196].

Исследования показали [196], что строение, размеры, форма и ход формирования кристаллов на подложке при электроосаждении металлов определяются процессами массо- и теплообмена в островках роста. Их форма предполагается сферической, с радиусом R . Площади контакта островка с подложкой S_{sub} и электролитом S_{el} , а также объем островка V есть функции краевого угла α :

$$S_{\text{sub}} = \pi R^2 (1 - \cos^2 \alpha), \quad S_{\text{el}} = 2\pi R^2 (1 + \cos^2 \alpha), \quad V = \frac{1}{3} \pi R^3 (2 + 3 \cos \alpha - \cos^3 \alpha). \quad (93)$$

Факторы формы (поверхностные f_{sub} и f_{el} и объемный f_V) вводятся как отношения величин в (93) к их максимальным значениям (πR^2 , $4\pi R^2$ и $\frac{4}{3} \pi R^3$ соответственно). Количество тепла, подводимого к островку в единицу времени в процессе кристаллизации

$$\frac{dQ_1}{dt} = \Delta H \frac{\rho}{\mu} \frac{dV}{dt} = \Delta H \frac{\rho}{\mu} f_V 4\pi R^2 \frac{dR}{dt}, \quad (94)$$

где ΔH – удельная теплота образования твердой фазы, μ – молярная масса, ρ – плотность. Количество теплоты, отводимой за единицу времени от островка к подложке и электролиту

$$\frac{dQ_2}{dt} = \pi R^2 (4\alpha_{el} f_{el} + \alpha_{sub} f_{sub}) (T - T_0), \quad (95)$$

где T – температура островка роста, T_0 – температура электролита и подложки, α_{el} , α_{sub} – коэффициенты теплообмена островка соответственно с электролитом и подложкой. Энергия, необходимая для формирования поверхности островка

$$\frac{dQ_3}{dt} = 2\pi R (4\gamma_{el} f_{el} + \gamma_{sub} f_{sub}) \frac{dR}{dt}, \quad (96)$$

где γ_{el} , γ_{sub} – значения удельной поверхностной энергии островка на поверхностях контакта соответственно с электролитом и подложкой. Количество теплоты, идущей на нагрев островка:

$$\frac{dQ_4}{dt} = C\rho V \frac{dT}{dt} = \frac{4}{3} C\rho f_V \pi R^3 \frac{dT}{dt}, \quad (97)$$

где C – удельная теплоемкость островка роста. Далее авторы [196], используя (93)–(97), получают «кинетическое» уравнение, в левой части которого содержится скорость изменения энтропии в островке: $d(\Delta S)/dt$. На основе этого уравнения затем анализируются частные режимы электроосаждения.

Приведенная модель, очевидно, не содержит «наноспецифики» – используется тепловой баланс, ведущий к системе обыкновенных дифференциальных уравнений (т.е. модель – «точечная» или нульмерная). В термодинамике неравновесных процессов обычно используются уравнения в частных производных, описывающие распределение температуры во времени и пространстве.

166. В.В. Сычев, Сложные термодинамические системы, Энергия, Москва (1970).
167. Н.И. Новиков, в кн.: Физико-механические и теплофизические свойства металлов, Наука, Москва (1986), с. 170–179.
168. В.В. Александров, А.Н. Борзяк, С.В. Боярский и др., в кн.: Физико-механические и теплофизические свойства металлов, Наука, Москва (1986), с. 179–183.
169. В.В. Сычев, Дифференциальные уравнения термодинамики, Высшая школа, Москва (1991).
170. Л.И. Седов, Механика сплошной среды, Т. 1, Наука, Москва (1970).
171. Л.И. Седов, Механика сплошной среды, Т. 2, Наука, Москва (1970).
172. Н.В. Шишкова, Я.Е. Бейгельзимер, Н.А. Кулеско, ФТВД **8**, №3, 111 (1998).
173. Ю.Л. Красулин, В.Н. Тимофеев, в кн.: Физико-механические и теплофизические свойства металлов, Наука, Москва (1986), с. 132–136.
174. Г.А. Мартынов, УФН **166**, 1105 (1996).
175. С.Л. Соболев, УФН **167**, 1095 (1997).
176. И.М. Лифшиц, в кн.: Избранные труды. Физика реальных кристаллов и неупорядоченных систем, Наука, Москва (1987), с. 106–120.
177. И.М. Лифшиц, А.М. Косевич, в кн.: Избранные труды. Физика реальных кристаллов и неупорядоченных систем, Наука, Москва (1987), с. 142–176.
178. Д.Т. Алимов, В.Я. Гольдман, Б.Л. Оксенгендлер, П.К. Хабабулаев, Препринт Р-9-169 Института ядерной физики АН УзССР, Ташкент (1985).

179. В.Л. Инденбом, В.И. Альшиц, В.М. Чернов, в кн.: Дефекты в кристаллах и их моделирование на ЭВМ, Ю.А. Осипьян (ред.), Наука, Ленинград (1980), с. 23–76.
180. И.М. Лифшиц, Я.Е. Гегузин, ФТТ **4**, 1326 (1962).
181. И.М. Лифшиц, ЖЭТФ **44**, 1349 (1969).
182. И.М. Лифшиц, В.Б. Шишкин, ФТТ **6**, 1735 (1969).
183. Е.В. Татарчук, А.М. Гусак, В.С. Татарчук, А.О. Перекоп, Металлофиз. новейшие технол. **28**, 201 (2006).
184. С.Н. Никифорова-Деткова, Е.Н. Любушкин, Термические процессы. Технология электронных приборов и изделий микроэлектроники, Вып. 5, Высшая школа, Москва (1989).
185. В.Е. Минайчев, Нанесение пленок в вакууме. Технология электронных приборов и изделий микроэлектроники, Вып. 6, Высшая школа, Москва (1989).
186. В.Ф. Бреховских, М.М. Никитин, Н.Х. Торторов, в кн.: Физико-механические и теплофизические свойства металлов, Наука, Москва (1986), с. 137–139.
187. Х. Эртель, в кн.: Физика быстропротекающих процессов, Т. III, Мир, Москва (1971), с. 103–208.
188. И.А. Гамаля, В.М. Данилейко, В.В. Петров, Л.С. Соколов, Н.И. Цулая, Докл. АН УССР. Сер. А № 7, 30 (1985).
189. В. Пак, Новые контактные методы измерения температуры поверхности твердых тел со следящей компенсацией теплоотвода, Изд-во стандартов, Москва (1972).
190. И.М. Лифшиц, М.И. Каганов, Л.В. Танатаров, в кн.: Избранные труды. Физика реальных кристаллов и неупорядоченных систем, Наука, Москва (1987), с. 417–433.
191. Ю.С. Борисов, А.И. Бушма, И.В. Кривцун, Доп. НАН України, № 1, 86 (2005).
192. И. Ивенс, Р. Скейлак, Механика и термодинамика биологических мембран, Мир, Москва (1982).
193. Ю.Р. Колобов, Диффузионно-контролируемые процессы на границах зерен и пластичность металлических поликристаллов, Наука, Новосибирск (1988).
194. Т.М. Гричановська, И.Ю. Проценко, А.М. Черноус, И.О. Шпетний, Металлофиз. новейшие технол. **28**, 267 (2006).
195. А.В. Пенков, Д.Л. Воронов, Е.Н. Зубарев, В.В. Кондратенко, А.Г. Пономаренко, В.А. Севрюкова, В.В. Бобков, Т.И. Перегон, Л.П. Тищенко, Металлофиз. новейшие технол. **28**, 183 (2006).
196. А.А. Викарчук, И.С. Ясинов, ФТТ **48**, 536 (2006).

I.R. Vengerov

THERMAL PHYSICS OF DEFORMABLE SOLIDS

(Review)

III. MESOLEVEL MODELS

The paper is a continuation (the third part) of the review «Thermal physics of deformable solids» (see High-Pressure Physics and Technology №1, 2, 2006). Basic thermodynamic relations used in constructing the mesomodels, mechanical models as well as mass and heat transfer models have been considered. Models of the processes in nanosystems are discussed in brief.