1989 ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА Том 31, в. 2
1989 SOLID STATE PHYSICS Vol. 31, № 2

УДК 537.226; 537.311.32; 538.956

О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ПОВЕРХНОСТИ СУПЕРИОНИКА

В. Н. Бондарев, А. Б. Куклов, В. М. Белоус

В рамках подхода, обобщающего приближение Дебая—Хюккеля на случай плотной «плазмы» подвижных дефектов, рассмотрена возможность неустойчивости суперионного проводника относительно искажений, ведущих к увеличению его поверхности. Этот результат качественно согласуется с наблюдавшимся экспериментально ростом поверхности — внешней и внутренней (за счет появления пор) — образцов $Cu_{2-x}Se$ при отжиге в суперионной фазе.

В недавних экспериментах [1] (см. также [2]) было обнаружено заметное изменение поверхности прессованных образцов $Cu_{2-x}Se$ при длительном (30—100 ч) отжиге в суперионной фазе ($T \geqslant 400$ K). Наблюдавшееся с течением времени увеличение поверхности образцов (внутренней — за счет роста пор в объеме, внешней — за счет появления бугорков и поверхностных пор) привело авторов [1] к предположению о возможной роли неоднородной деформации в возникновении потока вещества при нагреве.

Цель настоящей работы — показать, что при определенных (вполне естественных, как будет видно из дальнейшего) условиях поверхность суперионного проводника (СП) должна стать неустойчивой относительно искажений, ведущих к ее увеличению, и экспериментальные результаты [1] могут явиться следствием такой неустойчивости.

Рассмотрим простейший случай — однородную плоскую поверхность полуограниченного ионного проводника ($z > 0$). Как и всякая граница раздела двух сред, она будет обладать определенной поверхностной свободной энергией, часть которой обусловлена силами, заметно влияющими лишь на атомные слои, непосредственно примыкающие к границе. Отнесенная к единице поверхности, эта часть по сути дела определяет низкотемпературный предел σ_0 коэффициента поверхностного натяжения, когда вкладом термически активированных кулоновских дефектов можно пренебречь (предполагается, что при низких температурах T граница устойчива, т. е. $\sigma_0 > 0$). С ростом T, однако, роль собственных дефектов становится существенной, и их вклад в коэффициент поверхностного натяжения σ, будучи отрицательным (ср. с отрицательной корреляционной энергией классической плазмы [3]), мог бы в принципе сделать $\sigma=0$, т. е. привести к неустойчивости плоской границы СП.

Нетрудно показать (этот результат как частный случай будет следовать из полученной ниже общей формулы), что в рамках теории Дебая—Хюккеля

$$\sigma = \sigma_0 - \varepsilon\varphi_0^2/8\pi R, \tag{1}$$

где ε — «фоновая» (в отсутствие дефектов) диэлектрическая проницаемость ионного проводника; φ_0 — электрический потенциал его поверхности, отсчитанный от объемного значения; R — дебаевский радиус в «плазме» подвижных дефектов.[1] Подставляя в (1) характерные для СП значения

[1] Впервые формула типа (1) была введена в рассмотрение еще Липпманом (см. [4], соотношение (1—2)) при изучении зависимости σ от потенциала поверхности проводника.

$\varepsilon \simeq 10$, $\varphi_0 \simeq 0.5$ В [4, 5], получаем даже при $R \simeq 3$ Å (предельно плотная «плазма») для кулоновской поправки в (1) значение $\simeq 0.03$ Дж/м², что явно недостаточно для компенсации $\sigma_0 \simeq 0.1$ Дж/м² типичных ионных кристаллов [6].

Однако использование оценки, основанной на приближении Дебая—Хюккеля, в столь плотной системе классических дефектов, каковой является СП, может вообще оказаться недопустимым. Способ, позволяющий обобщить теорию Дебая—Хюккеля на случай СП, был предложен в работах одного из авторов [7, 8]. Следуя [7, 8], представим поверхностную часть свободной энергии изотропного (для простоты) СП, отнесенную к единице площади границы, в виде

$$F = \sigma_0 + \int_0^\infty \left[\rho\varphi - \frac{\varepsilon}{8\pi}(\varphi')^2 + \frac{\chi}{2}\rho^2 + \frac{1}{2}\left(K + \frac{4}{3}\mu\right)u_{zz}^2 + \frac{g}{2}(\rho')^2 - \nu\rho u_{zz}\right]dz + \\ + \rho_s[\varphi(0) - \varphi_0] - q\rho_s\rho(0), \tag{2}$$

где φ — кулоновский потенциал; ρ — локальная плотность нескомпенсированного заряда; u_{zz} — единственная ненулевая компонента тензора деформаций [9]; $K > 0$, $\mu > 0$ — модули упругости; ρ_s — плотность чисто поверхностных зарядов [10]; $\chi > 0$, $g > 0$; ν, q — параметры. В (2) и далее штрихами обозначены производные по z.

Отметим, что первые три слагаемые под интегралом и $\rho_s[\varphi(0) - \varphi_0]$ приводят к линейной теории Дебая—Хюккеля, в которой $\chi = 4\pi R^2/\varepsilon$. Представляя (см., например, [3])

$$R^2 = \varepsilon T/8\pi n e^2$$

через число межузельных ионов (и вакансий) в единице объема

$$n = n_0 \exp(-E/2T),$$

определяющееся энергией рождения френкелевской пары E (n_0 — порядка числа Авогадро), находим $\chi = T/2ne^2$, где e — величина заряда подвижного дефекта. В дальнейшем мы будем предполагать, что остальные параметры в (2) от T не зависят (или зависят слабее, чем χ).

Введенное нами [7, 8] в выражении (2) слагаемое $-\nu\rho u_{zz}$ фактически описывает установленный экспериментально (см., например, [11, 12]) эффект возникновения бароэдс при приложении к СП неоднородного поля напряжений. Между параметром ν и коэффициентом бароэдс α [11] нетрудно установить соотношение $\nu = K\alpha$.

Варьируя F независимо по φ, ρ, u_{zz}, получаем уравнение Пуассона

$$\varphi'' = (-4\pi/\varepsilon)\rho, \tag{3}$$

а также уравнения равновесия — электрического

$$\varphi + \chi\rho - g\rho'' - \nu u_{zz} = 0 \tag{4}$$

и механического (в отсутствие внешних напряжений)

$$(K + {}^4/_3\mu)u_{zz} - \nu\rho = 0 \tag{5}$$

с граничными условиями [8]

$$\varphi'(0) = -\frac{4\pi}{\varepsilon}\rho_s, \quad \varphi'''(0) = \frac{4\pi q}{\varepsilon g}\rho_s, \tag{6}$$

причем выбор отсчета φ задан условием $\varphi(\infty) = 0$. Исключая u_{zz} и ρ из (3)—(5), приходим к уравнению

$$\varphi^{\mathrm{IV}} - 2pk_0^2\varphi'' + k_0^4\varphi = 0, \tag{7}$$

где $k_0 = (4\pi/\varepsilon g)^{1/4}$ и введен безразмерный параметр

$$p = \frac{\varepsilon}{8\pi}k_0^2\left(\chi - \frac{\nu^2}{K + 4\mu/3}\right). \tag{8}$$

При низких температурах число собственных дефектов мало, дебаевский радиус R (а с ним и χ) велик, т. е. $p \gg 1$, и (7) превращается в уравнение Дебая—Хюккеля. С повышением температуры χ уменьшается и p может стать отрицательным. Для $RbAg_4I_5$, согласно [11], $\alpha \sim 10^{-10}$—$2 \cdot 10^{-9}$ В/Па. Выбирая α соответствующим верхнему пределу и принимая $K \sim 1 \div 2 \cdot 10^{10}$ Па [13], можно убедиться, что величина p становится отрицательной при $R \leqslant 20 \div 30$ Å. Это свидетельствует о необходимости существенного учета в суперионной фазе деформационного взаимодействия подвижных дефектов, а также пространственной дисперсии (слагаемое $\sim g$ в (2)) при характерных для СП малых значениях R. При температурах, отвечающих $p \leqslant -1$, СП находится в состоянии с ионной волной зарядовой плотности (ВЗП), описывающейся нелинейной модификацией уравнения (7) (см. [8]). В интересующей нас области $p > -1$ достаточно, однако, линейного приближения.

Для нахождения поверхностной части свободной энергии можно не вычислять явно интеграл (2), а поступить следующим образом. Найдем вначале полную производную $dF/d\rho_s$. При этом благодаря объемным условиям равновесия (3)—(5) полная производная сводится к частной [8, 14]

$$dF/d\rho_s = \partial F/\partial \rho_s = \varphi(0) - \varphi_0 - q\rho(0). \tag{9}$$

Приравнивая ее нулю, имеем в равновесии (верхний индекс (0))

$$\varphi^{(0)}(0) - q\rho^{(0)}(0) = \varphi_0, \tag{10}$$

что позволяет выразить равновесную плотность поверхностного заряда $\rho_s^{(0)}$ через параметр φ_0, который, вообще говоря, не совпадает с равновесным потенциалом поверхности (последний сводится к φ_0 в дебаевском приближении, когда $R \to \infty$).

Решая граничную задачу (7), (6), нетрудно получить

$$\varphi(0) = \frac{2\pi}{\varepsilon k_0} \frac{\lambda - 1 + 4\eta^2}{\eta} \rho_s, \quad \rho(0) = \frac{k_0}{2} \frac{\lambda - 1}{\eta} \rho_s,$$

и тогда

$$\frac{dF}{d\rho_s} = \frac{2\pi}{\varepsilon k_0} \frac{4\eta^2 - (\lambda - 1)^2}{\eta} \rho_s - \varphi_0, \tag{11}$$

где

$$\eta = \sqrt{(1 + p)/2}, \quad \lambda = qk_0^2\varepsilon/4\pi.$$

Равновесное значение F, т. е. результирующий коэффициент поверхностного натяжения СП, получится интегрированием (11)

$$\sigma = \sigma_0 + \int_0^{\rho_s^{(0)}} [\varphi(0) - q\rho(0) - \varphi_0]\, d\rho_s = \sigma_0 + \Delta\sigma,$$

$$\Delta\sigma = -\frac{\varepsilon k_0 \varphi_0^2}{4\pi} \frac{\eta}{4\eta^2 - (\lambda - 1)^2}, \tag{12}$$

причем в окончательное выражение мы подставили ρ_s^0, используя (10).

Легко видеть, что в пределе низких температур ($p \gg 1$), когда применимо дебаевское приближение, (12) сводится к (1). С ростом T (уменьшением p), однако, знаменатель $\Delta\sigma$ будет уменьшаться и обратится в нуль при конечном $p = p_0 > -1$. Наличие такой особенности будет означать, что еще при $p > p_0$ произойдет обращение в нуль результирующего коэффициента поверхностного натяжения σ (если только величина σ_0 не окажется столь большой, что для ее компенсации необходимо будет учитывать нелинейные по ρ_s слагаемые в уравнениях), т. е. СП станет неустойчивым относительно увеличения своей поверхности.

В предыдущей работе авторов [14] было показано, что в окрестности температуры объемного ВЗП перехода должен произойти переход в состояние, характеризующееся появлением поверхностной ВЗП. Вопрос о том, какой из поверхностных переходов — «однородный», рассмотренный в настоящей статье, или «неоднородный» [14] — реализуется первым, будет зависеть от соотношения между параметрами СП.

Рассмотренный эффект обусловливает неустойчивость СП относительно увеличения его поверхности как за счет ее искривления, так и в результате появления пор и трещин в объеме. Нахождение характерного размера образующихся неоднородностей представляет собой достаточно сложную задачу, поскольку должно включать самосогласованное определение равновесной формы поверхности. Однако сам факт существования некоего предельного размера, на котором произойдет стабилизация обсуждаемой поверхностной неустойчивости, можно продемонстрировать уже на примере использованной выше простейшей одномерной геометрии.

С этой целью рассмотрим плоскопараллельный слой СП конечной толщины a и выясним условия его поверхностной стабильности в предположении, что при заданной температуре полуограниченный СП уже неустойчив ($\sigma < 0$). Особенно прост случай достаточно больших $|\lambda|$, когда, как видно из (12), «опасность» в $\Delta\sigma$ может проявиться уже при $p > 1$. Решая уравнение (7) с граничными условиями типа (6) на обеих поверхностях слоя и выполняя действия, аналогичные (9)—(12), получаем для коэффициента поверхностного натяжения как функции $\tilde{a}=k_0 a$ выражение при интересующих нас значениях $p > 1$

$$\sigma(\tilde{a}) = \sigma_0 - \frac{\sqrt{p^2-1}\,\varphi_0^2 \varepsilon k_0}{4\pi\,|\varkappa_2(\lambda+\varkappa_1^2)^2 \operatorname{cth}(\varkappa_2\tilde{a}) - \varkappa_1(\lambda+\varkappa_2^2)^2 \operatorname{cth}(\varkappa_1\tilde{a})|}, \tag{13}$$

$$\varkappa_{1,2} = \sqrt{p \pm \sqrt{p^2-1}}.$$

Заметим, что при $-1 < p < 1$ выражение для $\sigma(\tilde{a})$ получится из (13) путем аналитического продолжения в область мнимых значений $\sqrt{p^2-1}$.

Из (13) видно, что если $\sigma(\infty) \equiv \sigma < 0$, то найдется такое $\tilde{a}^*$, что при $\tilde{a} \leqslant \tilde{a}^*$ будет $\sigma(\tilde{a}) \geqslant 0$, причем $\tilde{a}^* \to \infty$ при $\sigma \to -0$. Учитывая, что $\varkappa_2 < \varkappa_1$, и рассматривая предел $\tilde{a}^* \to \infty$, можно в (13) положить

$$\operatorname{cth}(\varkappa_1\tilde{a}^*) \approx 1, \quad \operatorname{cth}(\varkappa_2\tilde{a}^*) \approx 1 + 2e^{-2\varkappa_2\tilde{a}^*}.$$

В результате находим

$$a^* = \frac{\tilde{a}^*}{k_0} = \frac{\varepsilon}{8\pi} k_0 |q| \ln\left(\frac{4\sigma_0^2}{\varphi_0^2}\frac{k_0|q|}{||\sigma|}\right), \quad \sigma \to -0, \tag{14}$$

где во всех «неопасных» местах значение p, соответствующее поверхностной неустойчивости, положено равным $\lambda^2/2$.

Выражение для предельной толщины a^*, полученное здесь в качестве иллюстрации утверждения о существовании размера, на котором стабилизируется поверхностная неустойчивость СП, основано на простейшей модели и поэтому, строго говоря, не является достаточным для количественного сравнения с экспериментальными данными типа [1]. Однако из общих соображений (а из формулы (14) в явном виде) следует, что вблизи порога неустойчивости ($\sigma \to -0$) характерный размер неоднородностей должен быть макроскопическим. Последнее утверждение находится в качественном соответствии с экспериментами [1], в которых наблюдавшиеся размеры бугорков и пор составляли $\sim 10^{-5}$—10^{-4} м.

В заключение упомянем о работе [15], где (правда, с несколько иных позиций) ставился вопрос о возможности осуществления поверхностного фазового перехода в жидком электролите, находящемся вблизи точки фазового перехода растворителя, путем варьирования потенциала, подаваемого на границу электрод—электролит.

Литература

[1] Абрикосов Н. Х., Коржуев М. А. // Физ. и хим. обраб. материалов. 1985. № 6• С. 125.

[2] Коржуев М. А., Абрикосов Н. Х., Кузнецова И. В. // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. № 1. С. 9—14.
[3] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1. М., 1976. 584 с.
[4] Фрумкин А. Н. Потенциалы нулевого заряда. М., 1982. 260 с.
[5] Чеботин В. Н., Перфильев М. В. Электрохимия твердых электролитов. М., 1978. 312 с.
[6] Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И. К. Кикоина. М., 1976. 1008 с.
[7] Бондарев В. Н. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 8. С. 2413—2415.
[8] Бондарев В. Н. // ЖЭТФ. 1982. Т. 82. № 6. С. 2042—2052.
[9] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. М., 1987. 248 с.
[10] Лифшиц И. М., Гегузин Я. Е. // ФТТ. 1965. Т. 7. № 1. С. 62—74.
[11] Гербштейн Ю. М., Никулин Е. Н., Чудновский Ф. А. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 4. С. 1148—1151.
[12] Малов Ю. И., Укше Е. А., Шерстнов С. А. // Электрохимия. 1985. Т. 21. № 1. С. 109—111.
[13] Graham L. J., Chang R. // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. N 6. P. 2433—2438.
[14] Бондарев В. Н., Куклов А. Б. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 11. С. 3332—3339.
[15] Набутовский В. М., Немов Н. А. // Поверхность. 1983. № 2. С. 68—70.

НИИ физики Одесского университета
им. И. И. Мечникова
Одесса

Поступило в Редакцию
14 июля 1988 г.