Журнал технической физики, 1997, том 67, № 1

02;05;11

Влияние адсорбированных диэлектрических покрытий на межфазную энергию металлических сплавов

© *А.Б. Алчагиров, В.А. Созаев, Х.Б. Хоконов*

Кабардино-Балкарский государственный университет,
360004 Нальчик, Россия

(Поступило в Редакцию 6 февраля 1995 г. В окончательной редакции 14 августа 1995 г.)

Введение

Влияние адсорбированных покрытий на поверхностную энергию чистых металлов изучалось в рамках метода функционала электронной плотности с учетом дискретности в распределении положительного заряда в металле в [1], где показано, что диэлектрические пленки адсорбата в ряде случаев снижают поверхностную энергию и работу выхода электрона металлов. В металлических сплавах диэлектрические покрытия могут приводить к изменению сегрегации компонентов на межфазной границе [2–4], что является дополнительным фактором изменения поверхностной энергии сплавов. При наличии поверхностного заряда на межфазной границе влияние диэлектрика на распределение компонентов в поверхностном слое может усиливаться или ослабляться в зависимости от знака и величины заряда [5]. Этот эффект в определенной степени подобен влиянию внешнего электрического поля на поверхностную сегрегацию в металлических сплавах [6,7].

В связи с изложенным представляет интерес оценка методом функционала электронной плотности влияния тонких диэлектрических покрытий на поверхностную энергию сплавов. Насколько нам известно, в литературе подобные оценки отсутствуют.

Модель системы металлический сплав–диэлектрическая пленка

Модель бинарного сплава замещения A_xB_{1-x} выбирается аналогично описанной в работе [8], однако вместо границы металл–вакуум рассматривается граница металл–тонкая диэлектрическая пленка толщиной L (рис. 1).

Неупорядоченный сплав A_xB_{1-x} представляется средним периодическим псевдопотенциалом, формфактор которого имеет вид

$$w^* = xw^*_{\mathrm{A}} + (1-x)w^*_{\mathrm{B}}, \tag{1}$$

где w^*_i — формфактор i-го компонента, $i = (\mathrm{A}, \mathrm{B})$.

Средний объем $\bar{\Omega}$ сферы Вигнера–Зейца превдосплава задается также в приближении Вегарда.

Вследствие поверхностной сегрегации активного компонента плотность положительного заряда на поверхности сплава моделируется в виде адсорбционной ступеньки Ланга толщиной D с поверхностной концентрацией x_s. Поэтому плотность положительного заряда задается функцией

$$n_+(z) = \begin{cases} n_0, & z < 0, \\ n_s, & 0 < z < D, \end{cases} \tag{2}$$

где n_0 — плотность положительного заряда в глубине сплава, равная средней плотности отрицательного заряда $\bar{n} = \bar{z}/\bar{\Omega}$, $\bar{z}$ — число электронов на ячейку Вигнера–Зейца псевдосплава, n_s — средняя плотность положительного заряда в адсорбционном слое толщиной D.

Для сплавов, образованных одновалентными компонентами,

$$n_s = \left[x_s\Omega_{\mathrm{A}} + (1-x_s)\Omega_{\mathrm{B}}\right]^{-1}, \tag{3}$$

где x_s — концентрация компонента A в адсорбционном слое, Ω_i — объем сферы Вигнера–Зейца i-го компонента.

Истинная концентрация x_s находится путем минимизации поверхностной энергии псевдосплава.

Распределение плотности электронного заряда $n(z)$ задается двухпараметрической пробной функцией, учитывающей асимметрию в распределении $n(z)$ на межфазной границе,

$$n(z) = \bar{n}\Big[1 - \frac{\beta}{\alpha+\beta}\exp\big(\alpha(z-z_g)\big)\Big]\chi(z_g - z) + \bar{n}\frac{\alpha}{\alpha+\beta}\exp\big(\beta(z_g - z)\big)\chi(z - z_g), \tag{4}$$

где $\chi(z)$ — функция Хевисайда, $\bar{n}$ — средняя плотность относительного заряда, α и β — вариационные параметры, z_g — координата Гиббса.

Распределение потенциала $\varphi(z)$ на межфазной границе находится из уравнения Пуассона с учетом граничных условий $\varphi(\infty) = 0$, $\varphi'(\pm\infty) = 0$ и условий непрерывности $\varphi(z)$ и $\varphi'(z)$ на границах раздела фаз.

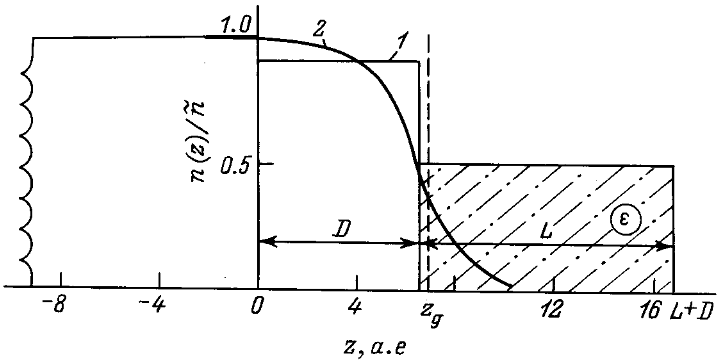

Рис. 1. Распределение ионного (*1*) и электронного (*2*) зарядов на межфазной границе раздела бинарного сплава $Na_{0.5}K_{0.5}$ с диэлектрической пленкой воды толщиной L. $D = 6.5448$ a.e., $z_g = 6.5612$ a.e., $L = 10$ a.e., $\Theta = 0.5$, $\sigma_1 = 0.001$ a.e.

Для $z_g > D$

$$\varphi(z) = \begin{cases} \dfrac{4\pi n_0}{\alpha^2}\dfrac{\beta}{\alpha+\beta}e^{\alpha(z-z_g)} + C_1, \quad z < 0, \\ \dfrac{4\pi n_0}{\alpha^2}\dfrac{\beta}{\alpha+\beta}e^{\alpha(z-z_g)} - 2\pi(n_0 - n_s)z^2 + C_2, \\ 0 < z < D, \\ \dfrac{4\pi n_0}{\varepsilon\alpha^2}\dfrac{\beta}{\alpha+\beta}e^{\alpha(z-z_g)} - \dfrac{2\pi n_0}{\varepsilon}z^2 \\ +\dfrac{4\pi}{\varepsilon}[n_s D + \sigma_1]z + C_3, \quad D < z < z_g, \\ -\dfrac{4\pi n_0}{\varepsilon\beta^2}\dfrac{\alpha}{\alpha+\beta}e^{-\beta(z-z_g)} + \dfrac{4\pi\sigma_2}{\varepsilon}z + C_4, \\ z_g < z < L + D, \\ -\dfrac{4\pi n_0}{\beta^2}\dfrac{\alpha}{\alpha+\beta}e^{-\beta(z-z_g)}, \quad \infty > z > L + D, \end{cases} \tag{5}$$

где

$$C_1 = C_2 = -\frac{4\pi n_0}{\alpha^2}\frac{\beta}{\alpha+\beta}e^{\alpha(D-z_g)}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)$$
$$- 2\pi(n_0 - n_s)D^2 - \frac{2\pi n_0}{\varepsilon}D^2$$
$$+ \frac{4\pi}{\varepsilon}(n_s D + \sigma_1)D + C_3,$$

$$C_3 = -\frac{4\pi n_0}{\varepsilon(\alpha+\beta)}\left(\frac{\alpha}{\beta^2} + \frac{\beta}{\alpha^2}\right) + \frac{2\pi n_0}{\varepsilon}z_g^2$$
$$- \frac{4\pi}{\varepsilon}(n_s D + \sigma_1)z_g + \frac{2\pi\sigma_2}{\varepsilon}z_g + C_4,$$

$$C_4 = -\frac{4\pi n_0}{\varepsilon\beta^2}\frac{\alpha}{\alpha+\beta}e^{-\beta(L+D-z_g)}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)$$
$$- \frac{4\pi\sigma_2}{\varepsilon}(L + D).$$

Для $z_g < D$

$$\varphi(z) = \begin{cases} \dfrac{4\pi n_0}{\alpha^2}\dfrac{\beta}{\alpha+\beta}e^{\alpha(z-z_g)} + C_1, \quad z < 0, \\ \dfrac{4\pi n_0}{\alpha^2}\dfrac{\beta}{\alpha+\beta}e^{\alpha(z-z_g)} - 2\pi(n_0 - n_s)z^2 + C_2, \\ 0 < z < z_g, \\ -\dfrac{4\pi n_0}{\varepsilon\beta^2}\dfrac{\alpha}{\alpha+\beta}e^{-\beta(z-z_g)} + 2\pi n_s z^2 \\ -4\pi(n_s D + \sigma_1 - \sigma_2)z + C_3, \quad z_g < z < D, \\ -\dfrac{4\pi n_0}{\varepsilon\beta^2}\dfrac{\alpha}{\alpha+\beta}e^{-\beta(z-z_g)} + \dfrac{4\pi\sigma_2}{\varepsilon}z + C_4, \\ D < z < L + D, \\ -\dfrac{4\pi n_0}{\beta^2}\dfrac{\alpha}{\alpha+\beta}e^{-\beta(z-z_g)}, \quad \infty > z > L + D, \end{cases} \tag{6}$$

где

$$C_1 = C_2 = -\frac{4\pi n_0}{\alpha+\beta}\left(\frac{\alpha}{\beta^2} + \frac{\beta}{\alpha^2}\right) + 2\pi n_0 z_g^2$$
$$- 4\pi(n_s D + \sigma_1 - \sigma_2)z_g + C_3,$$
$$C_3 = \frac{4\pi n_0}{\varepsilon\beta^2}\frac{\alpha}{\alpha+\beta}e^{-\beta(D-z_g)}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) + 2\pi n_s D^2$$
$$+ 4\pi\sigma_1 D - 4\pi\sigma_2 D\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) + C_4,$$
$$C_4 = -\frac{4\pi n_0}{\beta^2}\frac{\alpha}{\alpha+\beta}e^{-\beta(L+D-z_g)}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) - \frac{4\pi\sigma_2}{\varepsilon}(L+D).$$

Гиббсова координата z_g находится из условия сохранения заряда с учетом плотностей зарядов на границах металл–диэлектрик σ_1 и диэлектрик–вакуум σ_2

$$z_g = \frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\beta} + \frac{n_s}{n_0}D + \frac{\sigma_1}{n_0} - \frac{\sigma_2}{n_0}. \tag{7}$$

Вычисление межфазной энергии в рамках модели желе с учетом (3)–(7) и поправками на дискретность положительного заряда проводится по формуле

$$\gamma = \gamma_j + \delta\gamma_{ps} + \delta\gamma_m. \tag{8}$$

Здесь γ_j — желе-вклад, обусловленный однородным распределением ионного заряда

$$\gamma_j = \int\limits_{-\infty}^{\infty} dz[w(n(z)) - w(n_+(z))], \qquad (9)$$

где w — объемная плотность энергии электронного газа

$$w[n(z)] = \varphi(z)n(z) + 0.3\left(3\pi^2\right)^{2/3} n^{5/3}(z) + \frac{|\nabla n(z)|^2}{72n(z)}$$

$$- 0.75(3/\pi)^{1/3}n^{4/3}(z) + \frac{0.056n^{4/3}(z)}{0.079 + n^{1/3}(z)}$$

$$+ C_{xc}(r_s)\frac{|\nabla n(z)|^2}{n^{4/3}(z)},$$

$$C_{xc} = (2.702 - 0.174r_s)10^{-3}, \quad r_s = \left(\frac{4}{3}\pi\bar{n}\right)^{-1/3}. \quad (10)$$

Она включает в себя электростатическую энергию взаимодействия электронного газа, взаимодействия электронного газа с зарядом желе, кинетическую энергию с поправкой на неоднородность поля Вейцзеккра–Киржиница, энергию обменно-корреляционного взаимодействия в приближении локальной плотности с учетом поправки на нелокальность к обменному взаимодействию, взятой в приближении Гелдарта–Резолта. В (8) $\delta\gamma_{ps}$ — вклад в поверхностную энергию от электрон-ионных взаимодействий, учитывающий дискретность структуры сплава в направлении оси z, перпендикулярной поверхности сплава. При вычислении $\delta\gamma_{ps}$ использовался модельный псевдопотенциал Ашкрофта [5]. Третье слагаемое в (8) — маделунговская составляющая, связанная с поправкой к поверхностной энергии на отличие энергии электростатического взаимодействия желе–желе от кулоновской энергии дискретно распределенного положительного заряда в узлах кристаллической решетки. Минимизируя γ по параметрам α, β и поверхностной концентрации x_s, находим поверхностную энергию сплава на границе с диэлектрической пленкой.

Результаты вычислений

Результаты вычислений представлены на рис. 2 в виде зависимостей $\Delta\gamma = \gamma - \gamma_0$ (где γ_0 — поверхностная энергия границы без покрытия, γ — то же с покрытием) от степени покрытия Θ для сплава натрий–калий эквиатомного состава, покрытого тонким слоем паров воды толщиной $L = 10$ а.е. соответственно. Кривая *2* соответствует незаряженной межфазной границе. Во всех случаях наблюдается понижение поверхностной энергии при увеличении степени покрытия. Абсолютные значения межфазной энергии γ,

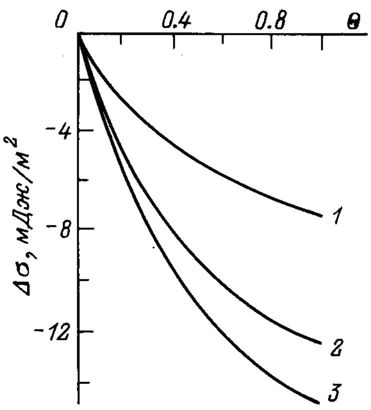

Рис. 2. Влияние степени покрытия на поверхностную энергию металлических сплавов при наличии межфазного заряда. σ_1, а.е.: *1* — +0.0005, *2* — 0, *3* — −0.0005.

как показывают расчеты, при $\sigma_1 > 0$ меньше соответствующих значений γ для незаряженной межфазной границы, а при $\sigma_1 < 0$, наоборот, больше во всем интервале значений Θ.

Снижение поверхностной энергии при увеличении степени покрытия объясняется эффектом "вытягивания" диэлектриком из металлического сплава "хвоста" электронного распределения [9]. Увеличение избыточного отрицательного заряда вне сплава приводит к понижению поверхностной энергии. Наличие положительного межфазного заряда приводит к усилению эффекта "вытягивания" хвоста электронной плотности. В случае же отрицательного межфазного заряда картина иная: плотность электронного заряда вне сплава уменьшается и поверхностная энергия сплава увеличивается.

Список литературы

[1] *Дигилов Р.М., Созаев В.А., Хоконов Х.Б.*// Поверхность. 1987. № 12. С. 138–139.
[2] *Яцимирский В.К.* // Поверхность. 1986. № 8. С. 131–137.
[3] *Машаров С.И., Машарова В.А., Рыбалко А.Ф., Сафаров Д.А.* // Поверхность. 1992. № 5. С. 21–23.
[4] *Rehn K.E., Hoof H.A.* // Phys. Rev. Lett. 1986. Vol. 57. N 6. P. 780–781.
[5] *Дигилов Р.М., Созаев В.А.* // Поверхность. 1992. № 4. С. 22–25.
[6] *Дигилов Р.М., Созаев В.А.* // Поверхность. 1990. № 10. С. 138–140.
[7] *Алиев И.Н., Полуэктов П.П.* // Письма в ЖТФ. 1992. Вып. 7. С. 7–8.
[8] *Дигилов Р.М., Созаев В.А.* // Поверхность. 1988. № 7. С. 42–47.
[9] *Ухов В.Ф., Кобелева Р.М.* Вопросы физики формообразования и фазовых превращений. Калинин, 1979. С. 34–39.