

06.1

Влияние электрического поля на анизотропию поверхностной энергии сплавов щелочных металлов

© В.З. Канчукоев, А.З. Кашежев, А.Х. Мамбетов, В.А. Созаев

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

E-mail: exp@kbsu.ru

Поступило в Редакцию 3 апреля 2001 г.

С учетом поверхностной сегрегации впервые рассматривается влияние электрического поля на анизотропию поверхностной энергии в сплавах.

Влияние электрического поля на поверхностные свойства чистых металлов изучалось во многих работах [1–4]. В меньшей степени исследовалось влияние электрического поля на поверхностную энергию и поверхностную сегрегацию металлических сплавов [5,6]. При этом показано, что заметное изменение поверхностных свойств: поверхностной сегрегации, электронного распределения на межфазной границе, поверхностной энергии и т.д. — наблюдается в полях со значительной напряженностью поля $E \sim 10^8$ В/см.

В настоящей работе в рамках метода функционала электронной плотности изучается влияние электрического поля на анизотропию поверхностной энергии сплавов A_xB_{1-x} щелочных металлов. Модель сплава рассматривалась в приближении виртуального кристалла [5,7]. Учет эффекта поверхностной сегрегации в этой модели проводится с помощью функции, характеризующей ступенчатое распределение плотности заряда на межфазной границе сплав–вакуум:

$$n_+(z) = n\theta(-z) + n_s\theta(z)\theta(D-z), \quad (1)$$

где $\theta(z)$ — ступенчатая функция Хэвисайда, $n = [x\Omega_A + (1-x)\Omega_B]^{-1}$ — средняя плотность положительного заряда в объеме сплава; Ω_A, Ω_B — атомные объемы компонентов A и B соответственно; $n_s = [x_s\Omega_A + (1-x_s)\Omega_B]^{-1}$ — средняя плотность положительного заряда в сегрегационном слое толщиной D ; x, x_s — концентрации компонента A в объеме и поверхностном слое сплава. При этом как поверхностный

состав x_s , так и плотность положительного заряда в поверхностном слое n_s зависят от величины напряженности электрического поля E . (Будем считать $E > 0$, когда поле направлено перпендикулярно к поверхности сплава).

Для описания электронного распределения воспользуемся пробной двухпараметрической функцией, которая по сравнению с однопараметрическими функциями [1] более предпочтительна из-за нарушения симметрии в распределении электронной плотности внутри и вне сплава под действием поля:

$$n(z) = n \left[1 - \frac{\beta}{\alpha + \beta} \exp(\alpha(z - Z_G)) \right] \theta(Z_G - z) + n \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \exp[\beta(Z_G - z)] \theta(z - Z_G), \quad (2)$$

где α, β — вариационные параметры, определяемые из условия минимума поверхностной энергии $\sigma = \min_{\alpha, \beta, n_s} (\alpha, \beta, n_s)$; z — координата вдоль оси, направленной перпендикулярно поверхности, отсчитываемая от границы объем сплава–сегрегационный слой; Z_G — координата гиббсовой границы раздела, находящаяся из условия нейтральности системы:

$$Z_G = 1/\alpha - 1/\beta + (n_s/n)D \pm E/4\pi n. \quad (3)$$

В формуле (3) вариационные параметры α и β зависят от E и характеризуют обратные значения длины ”хвоста” электронного распределения внутри и вне сплава соответственно. Последнее слагаемое в (3) указывает на то, что под действием внешнего поля E центр тяжести электронного распределения смещается на $z_0 = \pm E/4\pi n$. Распределение электростатического потенциала $\varphi(z)$ на границе сплав–вакуум находится из уравнения Пуассона:

$$\Delta\varphi(z) = -4\pi[n_-(z) - n_+(z)]. \quad (4)$$

Зная распределение $n_+(z)$, $n_-(z)$, $\varphi(z)$ на межфазной границе, можно вычислить полную поверхностную энергию:

$$\sigma = \sigma_j + \delta\sigma_{ps} + \delta\sigma_{cl}, \quad (5)$$

где

$$\sigma_j = \int_{-\infty}^{\infty} \{w[n_-(z)] - w[n_+(z)]\} dz + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(z)[n_-(z) - n_+(z)] dz \quad (6)$$

— вклад однородного фона; $w[n(z)]$ — плотность кинетической энергии невзаимодействующего газа с поправкой на неоднородность поля (в приближении Вайцекера–Киржница), энергии обменно-корреляционного взаимодействия с поправками на нелокальность (в приближении Гелдарта–Резолта). Слагаемое $\delta\sigma_{ps}$ в (5) [7] — поправка к модели ”желе”, связанная с электрон-ионным взаимодействием. Третье слагаемое в (5) $\delta\sigma_{cl}$ — поверхностная энергия Маделунга, обусловленная ион-ионным взаимодействием [7]. Второе слагаемое в формуле (6) $\delta\sigma_{es}(E)$ — энергия электростатического взаимодействия электронного газа, взаимодействия электронного газа с зарядом ”желе” и взаимодействия электронного газа с положительным зарядом сегрегационного слоя.

Формула для вычисления электростатической энергии может быть представлена в виде двух слагаемых:

$$\sigma_{es}(E) = (1/2) \int \varphi(z)[n_-(z) - n_+(z)] dz = \sigma_{es}^0(\alpha, \beta) + \sigma_{es}^E(\alpha, \beta, E), \quad (7)$$

где $\sigma_{es}^0(\alpha, \beta)$ находится по тем же формулам, что и для сплавов в отсутствии поля, но с использованием вариационных параметров $\alpha(E), \beta(E)$.

Для $\sigma_{es}^E(\alpha, \beta, E)$ при $Z_G > D$ получено выражение:

$$\begin{aligned} \sigma_{es}^E = & (EDn_s/n + E^2/8\pi n)(n_s D/2 - nZ_G/2 + n\beta/(2\alpha(\alpha + \beta))) \\ & + ED^2(n - n_s)/2 + nE(Z_G^2 - D^2)/4 \\ & - (En/2\alpha^2)[Z_G\alpha - 1 + \exp(\alpha(D - Z_G))]. \end{aligned} \quad (8)$$

Все остальные вклады в поверхностную энергию, входящие в (5) и (6), вычисляются с использованием тех же соотношений, что были получены в работе [7] при $E = 0$. Но во всех случаях используются вариационные параметры $\alpha(E), \beta(E)$ и плотность положительного

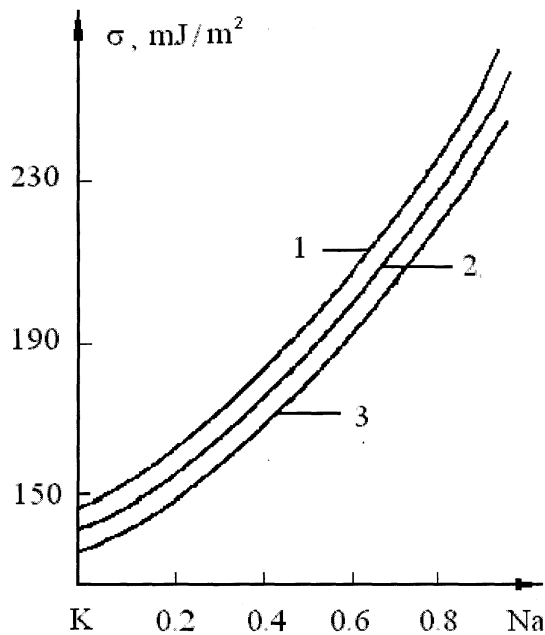


Рис. 1. Влияние электрического поля E на поверхностную энергию сплавов Na-K: 1 — $E = -2.6 \cdot 10^7$, 2 — $E = 0$, 3 — $E = 2.6 \cdot 10^7$ V/cm.

заряда в сегрегационном слое $n_s(E)$, найденные с учетом внешнего поля E .

Таким образом, в задаче о влиянии поля на межфазные характеристики нами учитываются: эффект смещения центра тяжести индуцированного заряда, эффект изменения длины "хвоста" распределения электронной плотности внутри и вне сплава и изменение плотности n_s положительного заряда сегрегационного слоя (и, следовательно, толщины слоя D).

Вычисления $\sigma(E)$ проводились на примере сплавов щелочных металлов Na-K. Результаты вычислений представлены на рис. 1, 2. На рис. 1 приводится концентрационная зависимость σ грани (110) в отсутствие ($E = 0$) и при наличии поля $E = \pm 2.6 \cdot 10^7$ V/cm. Из рис. 1 видно, что отрицательные поля повышают поверхностную энергию, а

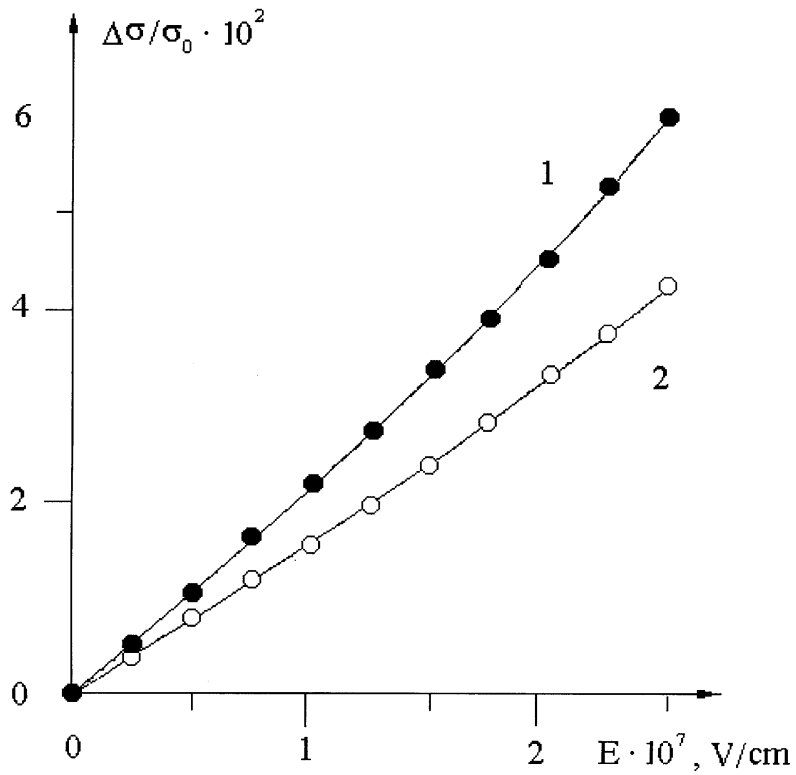


Рис. 2. Относительное изменение поверхностной энергии сплава $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$ в положительном электрическом поле: 1 — грань (100), 2 — грань (110).

положительные поля снижают ее во всем концентрационном интервале одинаково.

На рис. 2 представлено относительное изменение ПЭ в зависимости от величины поля (при $E > 0$) для граней (100) и (110). Из рис. 2 видно, что с увеличением поля различие в эффекте влияния поля на поверхностную энергию граней увеличивается. Это указывает на влияние электрического поля на анизотропию ПЭ граней металлических сплавов.

Список литературы

- [1] Ухов В.Ф., Кобелева Р.М., Дедков Г.В., Темроков А.И. Электронно-статистическая теория металлов и ионных кристаллов. М.: Наука, 1982. 160 с.
- [2] Kiejna A. // Solid State Commun. 1984. V. 50. N 4. P. 349–352.
- [3] Kreuzer H.J. // Surf. Sci. 1991. V. 246. P. 336–347.
- [4] Шабалин А.М. // Прикладная механика и техническая физика. 1992. № 1. С. 15–17.
- [5] Дигилов Р.М., Созаев В.А. // Поверхность. 1990. № 10. С. 138–140.
- [6] Алиев И.Н., Полуэктов П.П. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 7. С. 7–8.
- [7] Дигилов Р.М., Созаев В.А. // Поверхность. 1988. № 7. С. 42–46.