Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 9

ТВЕРЬ 2017

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1275-6

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017

© Тверской государственной
университет, 2017

УДК 621.791.3

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ С УЧЕТОМ РЕЛАКСАЦИИ

А.Р. Манукянц

ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт
(государственный технологический университет)»
362021, Россия, Владикавказ, ул. Николаева, 44
artmanukyants@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.301

Аннотация: Рассмотрено влияние поверхностной релаксации на поверхностную энергию низкоиндексных граней щелочных металлов. Показано, что на рыхлых гранях (111) во всех случаях наблюдается сжатие межплоскостных расстояний, а на плотноупакованных гранях (110) – либо растяжение, либо отсутствие релаксации в случае Li и K . Наличие поля усиливает поверхностную релаксацию и изменяет значение поверхностной энергии.

Ключевые слова: поверхностная энергия, поверхностная релаксация, работа выхода электрона.

Несмотря на то, что в металлах эффекты релаксации проявляются в меньшей степени, чем в полупроводниковых и диэлектрических кристаллах, их учет необходим, когда на металл оказываются значительные внешние воздействия, в связи с чем представляет интерес разработка методов оценки влияния релаксации на поверхностную энергию.

Рассмотрим в начале результаты вариационных вычислений поверхностной релаксации (ПР) и ее влияние на поверхностную энергию (ПЭ) и работу выхода электрона (РВЭ) для граней с низкими индексами монокристаллов щелочных металлов с ОЦК-структурой в отсутствие внешних воздействий [1]. Расчеты проводим в атомной системе единиц, в которой принимается, что $e = m = \hbar = c = 1$, расстояние измеряется в боровских радиусах $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$, а энергия в Ридбергах. ПЭ запишем в виде:

$$\sigma = \sigma_j(\alpha, \beta, n_s) + \delta\sigma_{ps}(\alpha, \beta, n_s) + \delta\sigma_M(\alpha, \beta, n_s). \quad (1)$$

Межфазная энергия $\sigma_j(\alpha, \beta)$ в приближении однородного фона (приближения «желе») оценивается, по формуле [1]:

$$\begin{aligned} \sigma_j = & \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(z) [n_-(z) - n_+(z)] dz + 2 \left\{ 0,3(3\pi^2)^{2/3} \int_{-\infty}^{\infty} [n_-^{5/3}(z) + n_+^{5/3}(z)] dz + \right. \\ & + \frac{1}{72} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|\nabla n_-(z)|^2}{n_-(z)} dz - 0,75 \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int_{-\infty}^{\infty} [n_-^{4/3}(z) - n_+^{4/3}(z)] dz - \\ & \left. - 0,056 \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{n_-^{4/3}(z)}{0,079 + n_-^{1/3}(z)} - \frac{n_+^{4/3}(z)}{0,079 + n_+^{1/3}(z)} \right] dz + C_{xc}(r_s) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|\nabla n_-(z)|^2}{n_-^{4/3}(z)} dz \right\}, \end{aligned} \quad (2)$$

где первое слагаемое в (2) – вклад собственной электростатической энергии взаимодействия электронного газа, взаимодействия электронного газа с зарядом «желе», величина которого зависит от расположения гиббсовой координаты, второе слагаемое – вклад кинетической энергии невзаимодействующего электронного газа, третье – поправка к кинетической энергии на неоднородность поля Вейцзеккера-Киржница, четвертое – вклад энергии обменного взаимодействия в σ_j , пятое – вклад корреляционного взаимодействия в σ_j , шестое – поправка на нелокальность к обменно-корреляционному взаимодействию, взятому в приближении Гелдарта-Резолта.

В формуле (1) $\delta\sigma_{ps}$ – поправка к σ на дискретность структуры, связанной с электрон-ионным взаимодействием; рассчитывается с использованием псевдопотенциала Ашкрофта и с учетом релаксации поверхностной структуры, $\delta\sigma_M$ – поверхностная энергия Маделунга, связанная с ион-ионным взаимодействием, которая может быть представлена как: $\sigma_M = \alpha_{hkl} Z \bar{n} + \Delta\sigma_M$, где α_{hkl} – поверхностный аналог постоянной Маделунга, зависящий от структуры кристалла и ретикулярной плотности частиц грани (hkl), Z – число электронов на ячейку Вигнера – Зейтца, $\Delta\sigma_M$ – релаксационная добавка Маделунговской составляющей.

Вклады в формуле (2) проинтегрированы в [1] с использованием двухпараметрической функции распределения электронной плотности на границе раздела металл – вакуум:

$$n_-(z) = \tilde{n} \left\{ \left[1 - \frac{\beta}{\alpha + \beta} e^{\alpha(z-Z_G)} \right] \theta(-z) + \frac{\alpha}{\alpha + \beta} e^{-\beta(z-Z_G)} \theta(z) \right\}, \quad (3)$$

где $\tilde{n}$ – равновесная плотность объемного распределения электрического заряда, $Z_G = (1/\alpha - 1/\beta)$ – координата Гиббсовой границы раздела, которая находится из условия сохранения заряда, α , β – вариационные параметры, определяемые из условия минимума ПЭ, которую будем считать зависимой от поверхностной релаксации. $\theta(z)$ – функция Хэвисайда.

Полагая, что релаксирует только первая поверхностная плоскость, отстоящая от границы фона $z=0$ на расстоянии $z_0 = -d/2$, введем параметр поверхностной релаксации $\delta = \Delta d / d$ как относительное изменение расстояния между первой и второй плоскостями. Тогда вследствие релаксации, положение первой плоскости будет опережаться величиной:

$$z = -\frac{d}{2}(1 - 2\delta). \quad (4)$$

При таком выборе $\delta > 0$ соответствует расширению, а $\delta < 0$ сжатию поверхностного слоя. Параметр δ будет третьим параметром вариации,

определяемым из условия минимума ПЭ. ПР изменяет вклад в ПЭ электрон-ионных взаимодействий на величину:

$$\delta\sigma_{ps} = \frac{4\pi\tilde{n}^2\beta d_0}{\alpha^2(\alpha + \beta)} e^{-\alpha(d/2 + z_0)} (1 - e^{\alpha\delta d}) ch(\alpha r_c). \quad (5)$$

Выражение (5) получено с учетом (3) и (1) с использованием псевдопотенциала Ашкрофта. Остальные выражения для ПЭ, связанные с распределением (3), остаются без изменения.

ПР изменяет также вклад маделунговского члена ПЭ на $\Delta\sigma_M$ (релаксационная добавка к маделунговской составляющей ПЭ), для которого получено соотношение:

$$\delta\sigma_M = 2\pi\tilde{n}^2 d_0^3 \left\{ \delta^2 - \frac{1}{2} \sum_{\mu_1\mu_2} \frac{\exp(-G_{\mu_1\mu_2} d \delta) - 1}{G_{\mu_1\mu_2}} \left[1 - \frac{sh(G_{\mu_1\mu_2} d)}{ch(G_{\mu_1\mu_2} d) - \cos 2\pi(x_1\mu_1 + x_2\mu_2)} \right] \right\}, \quad (6)$$

где $G_{\mu_1\mu_2}$ – длина двумерного вектора обратной решетки; μ_1, μ_2 – целые числа; штрих у знака суммы означает, что слагаемые с $\mu_1 = \mu_2 = 0$ надо исключить; x_1 и x_2 определяют проекцию вектора сдвига плоскости в единицах длин векторов трансляции в двумерной прямой решетке. Для небольших $\delta \ll 1$ величина $\Delta\sigma_M$ имеет зависимость от δ , близкую к параболической.

Равновесную ПР найдем из условия минимума полной ПЭ $\sigma(\alpha, \beta, \delta) = \min$.

ПР изменит дипольный барьер, который определяется параметрами α и β и, следовательно, РВЭ. Кроме того, изменится структурный вклад в РВЭ, связанный с изменением потенциала первой плоскости:

$$\delta\Phi_{hkl} = \frac{4\pi\tilde{n}d\beta}{\alpha(\alpha + \beta)} e^{-\alpha(d/2 + z_0)} (1 - e^{\alpha\delta d}) ch(\alpha r_c). \quad (7)$$

Полученные выражения (5)-(7) справедливы для любой структуры металла и любой грани.

Расчеты ПЭ и РВЭ провели с учетом ПР и ее влияния на анизотропию ПЭ и РВЭ щелочных металлов. Для заданной величины δ находились минимум ПЭ по α и β . Затем из набора значений ПЭ для различных δ находится минимум ПЭ по δ . Результаты расчетов сведены в Таблицу 1.

Сравнивая полученные данные с литературными, можно отметить, что за исключением грани (110) натрия наблюдается снижение ПЭ релаксированных поверхностей. Из Таблицы 1 видно также, что на рыхлой грани (111) во всех случаях наблюдается сжатие ($\delta < 0$), на плотноупакованной грани (110) растяжение ($\delta > 0$), а в случае Li и K поверхностная релаксация для этой грани отсутствует ($\delta = 0$). Оценки

показывают, что ПЭ релаксирующих граней, как правило, ниже нерелаксированных. Для РВЭ такой закономерности не наблюдается.

Таблица 1. Поверхностная энергия и работа выхода электрона граней с малыми индексами Миллера монокристаллов щелочных металлов с учетом релаксации

Металл	Грань	δ	β , а.е. ⁻¹	α , а.е. ⁻¹	Z_G , а.е.	σ , мДж/м ²	Φ , эВ
Литий	100	-0,04	0,94	1,4	-0,350	605	3,179
	110	0	0,99	1,5	-0,343	435	3,426
	111	-0,11	0,7	1,19	-0,588	430	3,507
Натрий	100	0,02	0,8	0,69	0,199	311	2,962
	110	0,01	0,89	1,0	0,124	252	3,082
	111	-0,04	1,00	0,55	0,866	357	2,653
Калий	100	-0,12	1,05	0,59	1,712	124	2,008
	110	0	0,85	1,15	-0,307	145	2,694
	111	-0,02	0,8	0,5	0,750	210	2,412
Рубидий	100	0,02	0,5	1,2	-1,13	116	2,382
	110	0,05	0,85	0,4	1,388	103	2,737
	111	-0,1	0,8	0,39	1,313	111	2,389
Цезий	100	-0,01	0,74	0,44	0,921	91	2,213
	110	0,06	0,8	0,34	1,675	76	2,631
	111	-0,13	0,89	0,69	0,326	66	1,740

Далее рассмотрим влияние электрического поля на ПЭ с учетом поверхностной релаксации. Самосогласованные расчеты влияния слабых электрических полей на электронные характеристики поверхности были проведены Лангом [3, 4], затем схема Ланга была усовершенствована путем учета дискретности решетки. В настоящей работе мы приводим вариационные вычисления равновесной ПР во внешнем однородном электрическом поле и ее влияние на ПЭ.

В отличие от известных работ, где в рамках модели Ланга с учетом дискретности решетки было рассмотрено влияние сильных электрических полей на ПЭ, мы учитываем не только дискретность структуры в первом порядке теории возмущений по псевдопотенциалу, но и зависимость маделунговского члена от релаксации первой поверхностной плоскости во внешнем электрическом поле. Мы используем решеточную модель границы раздела Ланга-Кона [3], в которой в качестве нулевого приближения принимается модель однородного положительно заряженного фона, распределение которого на границе раздела задается ступенчатой функцией

$$n_+(z) = \tilde{n}\theta(-z), \quad (8)$$

где $\tilde{n}$ – объемная плотность свободных электронов, $\theta(-z)$ – функция Хэвисайда. Вдали от границы раздела в вакууме разместим отрицательно заряженную плоскость с поверхностной плотностью заряда Σ , которая

создает поле, направленное от металла ($E > 0$). Обозначим равновесное расстояние между плоскостями в объеме через d_0 и будем считать, что релаксирует только первая поверхностная плоскость, отстоящая на расстоянии $-d/2$ от границы однородного фона в направлении $z > 0$. Тогда расстояние первой плоскости от границы фона:

$$d = d_0 \left(-\frac{1}{2} + \delta \right). \quad (9)$$

Распределение электронной плотности $n_-(z)$ на границе зададим двухпараметрической функцией, учитывающей асимметричное распределение $n_-(z)$ на межфазной границе (3), где гиббсова координата Z_G уже зависит от внешнего электрического поля и из условия сохранения заряда:

$$Z_G = \frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\beta} - \frac{E}{4\pi\tilde{n}}. \quad (10)$$

Электрический потенциал $\varphi(z)$ найдем из решения уравнения Пуассона с учетом непрерывности $\varphi(z)$ и $\varphi'(z)$ на границе и, считая, что на больших расстояниях поле задано:

$$\lim_{z \rightarrow \infty} \frac{d\varphi}{dz} = E. \quad (11)$$

Полевая добавка к электростатической энергии с учетом (3) имеет вид:

$$\sigma_E^{es} = 2\pi\tilde{n} \left[\left(\frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{\beta^2} \right) \frac{E}{4\pi\tilde{n}} + \frac{3}{2} \left(\frac{E}{4\pi\tilde{n}} \right)^3 \right], \quad Z_G > 0, \quad (12)$$

$$\sigma_E^{es} = \frac{3}{2} \pi\tilde{n}^2 \left(\frac{E}{4\pi\tilde{n}} \right)^3 \pi\tilde{n}, \quad Z_G < 0. \quad (13)$$

Вклады в поверхностную энергию, явно не зависящие от внешнего поля, остаются без изменения. Вклад от электрон-ионных взаимодействий (полевая добавка) входит в ПЭ через Z_G . Для релаксационной добавки к электрон-ионному взаимодействию σ_{ps} в поле с учетом, что $\delta \ll 1$ находим:

$$\Delta\sigma_{ps}^E = \frac{4\pi\tilde{n}^2\beta d_0}{\alpha^2(\alpha + \beta)} e^{-\alpha(d/2 + Z_G)} (1 - e^{\alpha\delta d}) ch(\alpha r_c), \quad (14)$$

где также как в σ_{ps} поле учтено в выражении координаты Гиббса Z_G . Выражение (14) получено с использованием (3) и псевдопотенциала Ашкрофта.

Изменение вклада в ПЭ от ион-ионных взаимодействий вследствие релаксации, так называемую релаксационную добавку $\Delta\sigma_M$ к маделунговской составляющей ПЭ можно найти по формуле (6).

К приведенным выражениям необходимо добавить энергию, связанную с взаимодействием положительно заряженной плоскости с внешним полем и поляризационную добавку, включающую члены, обусловленные поляризацией поверхностных ионов. Считая последнюю малой, имеем:

$$\sigma_E^p = -\frac{E^2}{8\pi} \delta d . \quad (15)$$

Равновесную ПР для заданного внешнего поля напряженностью E найдем из условия минимума полной ПЭ.

Расчеты ПЭ сначала проводились в отсутствии поля ($E=0$) для щелочных металлов и представлены в Таблице 1.

Наличие поля усиливает поверхностную релаксацию и изменяет значения ПЭ. При $E > 0$ ПЭ понижается, при $E < 0$ увеличивается. Например при $E=0$ $\sigma(110)$ натрия 252 мДж/м². При $E = +2,6 \times 10^7$ В/см $\sigma(110) = 243$ мДж/м², а при $E = -2,6 \times 10^7$ В/см $\sigma(110) = 260$ мДж/м². В сильных полях вследствие ПР различие в анизотропии увеличивается. Например, при $E = +2,6 \times 10^7$ В/см различие в изменении $\Delta\sigma / \sigma_0$ граней (100) и (110) натрия может достичь 2 % (σ_0 – ПЭ в отсутствие поля).

Библиографический список:

1. **Созаев, В.А.** Поверхностная энергия и поверхностная релаксация щелочных металлов во внешнем электрическом поле / В.А. Созаев, В.К. Кумыков, А.Р. Манукянц // Вестник Кабардино-Балкарского государственного университета. Серия Физические науки. – 2009. – Вып. 12. – С. 3-6
2. **Кон, В.** Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности / В. Кон // Успехи физических наук. – 2002. – Т. 172. – № 3. – С. 336-348.
3. **Lang, N.D.** Theory of metal surfaces: charge density and surface energy / N.D. Lang, W. Kohn // Physical Review B. – 1970. – V. 1. – № 12. – P. 4555-4568.
4. **Lang, N.D.** The density-functional formalism and the electronic structure of metal surfaces / N.D. Lang // Solid State Physics. – 1973. – V. 28. – P. 225-300.