

УДК 678.01:621.7

**К МЕХАНИЗМУ ФОРМИРОВАНИЯ ЗАРЯДОВАЯ МОЗАИКА НА
ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ**

В.А. Лиопо, доктор технических наук, профессор

В.А. Струк, кандидат технических наук, доцент

А. Н. Сенько, кандидат физико-математических наук, доцент

Е. В. Овчинников, кандидат технических наук, доцент

С.В. Авдейчик, ассистент

*УО «Гродненский государственный университет имени Янки
Купалы», г. Гродно, Беларусь*

*В статье приведены исследования барьерной модели механизма
возникновения мозаики на поверхности металлических
поликристаллических подложек.*

Ключевые слова: зарядовая мозаика, поликристаллы, барьерная модель.

При формировании и эксплуатации статических (адгезионных) и динамических (триботехнических) металлополимерных систем важное значение имеют физико-химические процессы на границе раздела. На механизм реализации и кинетику этих процессов существенное влияние оказывает локализованный заряд, формирующий так называемую «зарядовую мозаику». Существуют различные гипотезы формирования зарядовой мозаики, однако однозначной теории в настоящее время не существует. Нами сделана попытка в рамках барьерной модели описать механизм возникновения мозаики на поверхности металлических поликристаллических подложек.

В модели свободного независимого электрона (адиабатическое приближение) гамильтониан в уравнении Шредингера имеет вид:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + u(\vec{r}), \quad (1)$$

где \hbar - постоянная Планка, m – масса электрона, $u(\vec{r})$ функция потенциала.

Если гамильтониан (1) применяется для описания состояния электрона в кристалле, то есть в поле периодического потенциала, то

$$u(\vec{r}) = u(\vec{r} + \vec{R}), \quad (2)$$

где \vec{R} – вектор трансляции, равный

$$\vec{R} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}, \quad (3)$$

где \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} – репер Бравэ, m , n , p – целые числа.

Решением уравнения Шредингера для адиабатического приближения при наличии периодического потенциала является волновая функция ψ_{nk} , определяемая теоремой Блоха.

$$\psi_{nk}(\vec{r}) = \varphi_{nk}(\vec{r}) \cdot \exp i\vec{k}\vec{r}, \quad (4)$$

где волновой вектор $\vec{k} = 2\pi\vec{s}$, \vec{s} – вектор обратной решетки. Функция $\varphi_{nk}(\vec{r})$ обладает свойством периодичности:

$$\varphi_{nk}(\vec{r} + \vec{R}) = \varphi_{nk}(\vec{r}) \quad (5)$$

Из формул (1-5) следует

$$\psi_{nk}(\vec{r} + \vec{R}) = \varphi_{nk}(\vec{r} + \vec{R}) \cdot \exp ik(\vec{r} + \vec{R}) = \varphi_{nk}(\vec{r}) \exp ik\vec{r} \cdot \exp ik\vec{R} = \psi_{nk}(\vec{r}) \cdot \exp ik\vec{R} \quad (6)$$

Полученное уравнение

$$\psi_{nk}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{ik\vec{R}} \cdot \psi_{nk}(\vec{r}) \quad (7)$$

является другой формой записи теоремы Блоха [1].

Из условия (7) видно, что волновая функция электрона в поле периодического потенциала ($u(\vec{r})$) соответствует решению уравнения Шредингера для свободного электрона ($\psi(\vec{r})_f$)

$$[\psi_k(\vec{r})]_f = \psi_0 \exp(i\vec{k}\vec{r}), \quad (8)$$

но вместо постоянного амплитудного множителя ψ_0 в решении (7) стоит волновая функция с периодом R . Волновое число (k) – называют номером зоны. При фиксированном k имеется много независимых собственных состояний с определенными значениями энергии, которые распределены по зонам, разделенных значениями энергии, которые не являются собственными значениями оператора Гамильтона, то есть, запрещены для электронных состояний.

При попытке описать состояние электрона вблизи поверхности кристалла следует учитывать, что в этих областях вещества нарушается периодичность потенциала, а на поверхности кристалла создается, так называемый, поверхностный барьер, форма которого зависит от очень многих факторов, начиная от дефектов различной природы (кстати, сама поверхность является двумерным дефектом), а также от морфологии поверхностных слоев. Функция поверхностного потенциала (u_s) изменяет свою форму, при переходе от одной точки поверхности к другой, то есть

$$u_s = u(\vec{Q}), \quad (9)$$

где \vec{Q} – радиус-вектор точек поверхности.

В работе [1] показано, что при нарушении периодичности потенциала вблизи поверхности, волновая функция приобретает вид, отличный от тех, что приведены условием (4) и (8). Пример поверхностной волновой функции приведен на рис. 1.

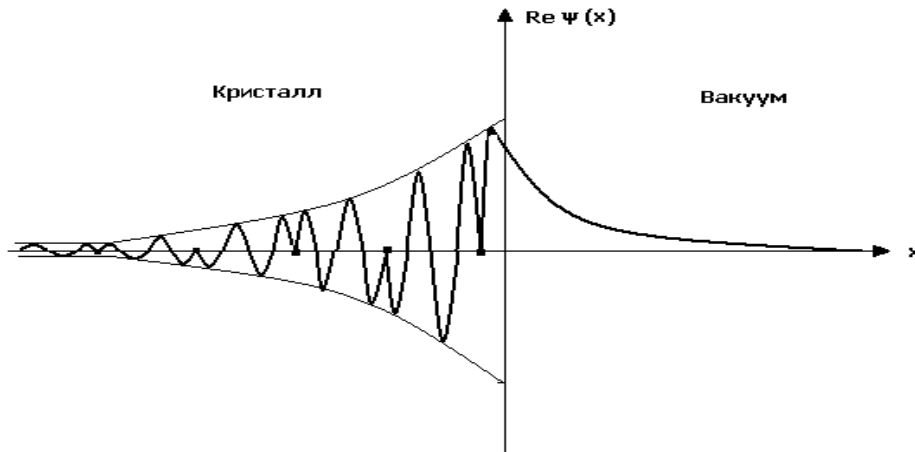


Рис. 1. Пример волновой функции одноэлектронного поверхностного уровня, изображенной в направлении x , перпендикулярном поверхности

Заметим, что функция ψ спадает по экспоненте снаружи металла и имеет экспоненциально убывающую огибающую внутри него. В этом случае наряду с действительными волновыми векторами \vec{k} (см. (4,8)) внутри кристалла, существуют другие решения с комплексными волновыми векторами, которые соответствуют состояниям электронов, локализованных вблизи поверхности кристалла, отличающиеся от объемной.

Эти поверхностные состояния с определенными уровнями энергии впервые были рассмотрены И.Е. Таммом и носят его имя – таммовские уровни. При обсуждении объемных свойств кристаллов влиянием этих поверхностных уровней пренебрегают, так как отношение числа поверхностных уровней к числу блоховских уровней не превышает отношения числа поверхностных атомов к полному числу атомов в кристалле, которые для макроскопического образца не превышает 10^{-8} . В

результате поверхностные уровни дают пренебрежительно малый вклад в объемные свойства; исключение составляет лишь нанообъекты, поверхностные и размерные факторы, в которых играют большую, а часто и решающую роль. Однако, и в монокристаллах таммовские уровни довольно важны при определении структуры кристаллической поверхности. Например, они должны учитываться при всяком подлинно микроскопическом расчете структуры поверхностного слоя [1].

Для конкретных форм поверхностных потенциалов необходимо искать конкретное решение уравнения Шредингера. При этом необходимо анализировать не только действительные, но и комплексные волновые векторы (см. (4, 8)), а затем исследовать вопрос, как будут «сшиты» волновые функции поверхностного слоя с внутренними блоховскими функциями и экспоненциально убывающей по амплитуде волновой функцией во внешней для кристалла области. Самое главное, на наш взгляд, заключается в том, что, во-первых, определить форму потенциального барьера экспериментально очень трудно, если вообще это возможно, так как сам процесс его измерения внесет сильные искажения в форму барьера, а во-вторых, функционал поверхностного потенциала зависит от многих факторов и различен для различных точек поверхности.

В то же время само наличие поверхностного потенциала как следствие появления такого дефекта, каковым эта поверхность является, при любой его форме приводит к появлению поверхностных (таммовских) уровней, которых нет в объемной зонной структуре.

Рассмотрим одномерный случай. Пусть состояние электронов характеризуется дискретным спектром собственных значений оператора Гамильтона, а ось x перпендикулярна поверхности кристалла. Волновые функции в объеме $\psi^{(0)}(x)$ и на поверхности $\psi(x)$ являются решениями соответствующих уравнений Шредингера

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(0)} \psi_n^{(0)}(x) &= E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}(x) \\ \hat{H} \psi_k(x) &= E_k \psi_k(x). \end{aligned} \quad (10)$$

Предположим, что уравнение (10) имеют одинаковую по числу решений систему функций, т.е. $n, k = 1, 2, 3, \dots, N$. Тогда к ним применимо понятие скалярного произведения

$$\begin{aligned} (\hat{H} \psi_k, \psi_n^{(0)}) &= E_k (\psi_k, \psi_n^{(0)}), \\ (\psi_k, \hat{H}^{(0)} \psi_n^{(0)}) &= E_n^{(0)} (\psi_k, \psi_n^{(0)}). \end{aligned} \quad (11)$$

Отсюда

$$(\hat{H} \psi_k, \psi_n^{(0)}) - (\psi_k, \hat{H}^{(0)} \psi_n^{(0)}) = (E_k - E_n^{(0)}) (\psi_k, \psi_n^{(0)}). \quad (12)$$

Так как

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U, \\ \hat{H}^{(0)} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V \end{aligned} \quad (13)$$

содержат независимые друг от друга функции поверхностного U и объемного V потенциалов, то левая часть уравнения (12) отлична от нуля.

Следовательно,

$$(\psi_k, \psi_n^{(0)}) \neq 0. \quad (14)$$

Это означает, что ψ_k и $\psi_n^{(0)}$ образуют независимые системы функций, причем количество собственных значений для этих двух состояний в общем случае не связаны друг с другом. Уравнения (10) с учетом (13) запишем в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi_k(x)}{\partial x^2} + q_k^2 \psi_k(x) &= 0, \\ \frac{\partial^2 \psi_n^{(0)}(x)}{\partial x^2} + p_n^2 \psi_n^{(0)}(x) &= 0, \end{aligned} \quad (15)$$

$$\text{где } q_k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (U - E_k), \quad p_n^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (V - E_n^{(0)}).$$

Решения уравнений (15) ищем в виде

$$\begin{aligned} \psi_k(x) &= A \exp(iq_k x) \\ \psi_n^{(0)}(x) &= B \exp(ip_n x), \end{aligned} \quad (16)$$

отсюда

$$\ln \frac{\psi_k}{\psi_n^{(0)}} = \ln C + ix(q_k - p_n), \quad (17)$$

здесь $C = \frac{A}{B}$.

ак как $q_k \neq q_p$ и эти величины независимые, то

$$\ln \frac{\Psi_k}{\Psi_n^{(0)}} \neq const. \quad (18)$$

То есть функции $\psi_n^{(0)}(x)$ или их линейные комбинации не могут быть собственными функциями оператора \hat{H} , а $\psi_k(x)$ – собственными функциями оператора $\hat{H}^{(0)}$ [2].

Если уравнения (10) имеют различные количества решений, т.е. $k \neq n$, то в том случае, в котором число решений больше, можно брать линейные комбинации волновых функций, то есть с одной стороны, все решения учитываются, а с другой – будет осуществлен переход к одинаковому числу решений. Дальнейший анализ проводится по рассмотренной выше схеме (см. формулы (11 – 18)).

В кристаллах со спайностью структурные дефекты по обе стороны от плоскости расслоения при образовании ювенильной поверхности различны [2]. Это объясняет наличие электронной мозаики на поверхностях диэлектриков [3], но не позволяет, на первый взгляд, объяснить появление электрически заряженных областей на поверхности металлов, а именно эти заряды создает, по терминологии Т.И. Дистлера, подробно изучавшего это явление, своеобразный «электрический рельеф» поверхности поликристаллических металлов [4-6]. Этот «рельеф» формируется декорированием поверхности порошком антрахинона и даже осаждением на поверхности каплями воды (см. рис. 2).

Рассмотрим две (любые) частицы (два кристалла в поликристаллической поверхности) Поверхностные потенциалы также различны.

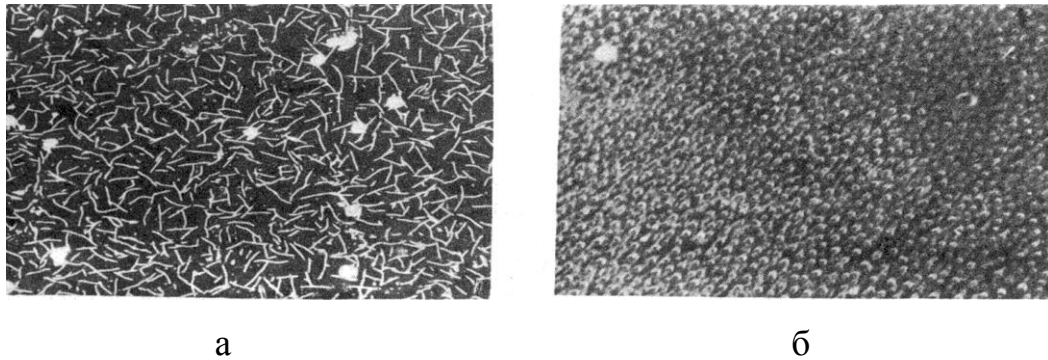


Рис. 2. Выявление электрического рельефа поверхности на стали:
а - осаждение антрахинона; б - адсорбция воды ($\times 100$) [7]

Следовательно, можно считать, что энергетическое состояние электрона в частицах 1 и 2 вблизи межзонной границы также различны. Необходимо отметить, что уже только по указанной причине следует говорить о том, что поверхностный, точнее, межзеренный, потенциальный барьер будет существовать. При этом потенциалы по обе стороны от этого барьера, относящиеся к контактирующим частицам, будут различны. Следовательно, рассмотренная модель соответствует физической ситуации, наблюдаемой рядом авторов экспериментально.

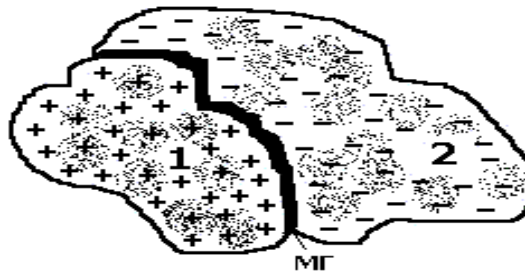


Рис. 3. Иллюстрация к использованию барьерной модели:
1, 2 – различные контактирующие частицы; МГ – межзонная граница

Это различие учитывается, если мы учтем, что и распределение дефектов в этих частицах также неодинаково, а межзонная граница является потенциальным барьером. Заметим, что кристаллохимическое строение этой границы может сильно отличаться от строения самой частицы. Например, она может представлять собой окислы, быть обогащена атомами других элементов (так называемые, примазки), иметь

иной фазовый состав и др. Во всех этих случаях проводимость имеет другое, по сравнению с веществом частиц, значение. Отсюда следует, что для указанного случая можно применить барьерную модель. На рис. 4, область I и III относятся соответственно к частицам 1 и 2, значения потенциала для которых различны. Пусть $E_I < E_{III}$. Очевидно, что знак неравенства роли не играет. Область II – потенциальный барьер, соответствующий межзонной границе. Ось x перпендикулярна границе раздела и как видно из рис. 4, $w(x)$ имеет вид

$$w(x) = \begin{cases} 0, & x \leq 0, (I); \\ U, & 0 \leq x < a, (II); \\ V, & 1 \leq x, (III). \end{cases} \quad (19)$$

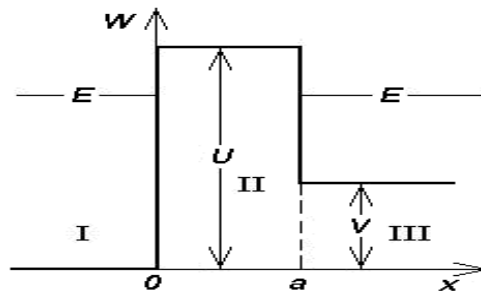


Рис. 4. Потенциальный барьер на границе между частицами

Рассмотрим движение частицы слева направо из области I в область III. Волновые уравнения для трех рассматриваемых областей имеет вид

$$\psi_j'' + k_j \psi_j = 0_{j=1,2,3}, \quad (20)$$

где :

$$k_1^2 = \frac{2mE}{\hbar^2},$$

$$k_2^2 = \frac{2m(E-U)}{\hbar^2},$$

$$k_3^2 = \frac{2m(E-V)}{\hbar^2}.$$

Решение ищем в виде

$$\psi_j = A_j \exp(ik_j x) + B_j \exp(-ik_j x), \quad j=1,2,3, \quad (21)$$

причем, не нарушая общности можно считать $A_1 = 1$, $B_3 = 0$, так как в области III нет волны, движущейся справа налево. Из условия непрерывности волновой функции и ее производной $\psi' = \frac{d\psi}{dx}$ следует

$$\begin{cases} \psi_1(0) = \psi_2(0), \\ \psi_1'(0) = \psi_2'(0), \\ \psi_2(a) = \psi_3(a), \\ \psi_2'(a) = \psi_3'(a). \end{cases} \quad (22)$$

Условия (22) с учетом (20) и (21) приводят к системе уравнений

$$\begin{cases} 1 + B_1 = A_2 + B_2 \\ k_1(1 - B_1) = k_2(A_2 - B_2) \\ A_2 \exp(ik_2a) + B_2 \exp(-ik_2a) = A_3 \exp(ik_3a) \\ k_2A_2 \exp(ik_2a) - k_2B_2 \exp(-ik_2a) = k_3A_3 \exp(ik_3a). \end{cases} \quad (23)$$

Коэффициент прозрачности (коэффициент пропускания) барьера U для рассматриваемого случая равен

$$D = |A_3|^2. \quad (24)$$

A_3 как один из корней системы (23), описывается формулой

$$A_3 = \frac{4k_1k_2 \exp(-ik_3a)}{(k_1 + k_2)(k_2 + k_3)\exp(-ik_2a) + (k_1 - k_2)(k_2 - k_3)\exp(ik_2a)} \quad (25)$$

При движении частицы из области III через барьер в область I при той же функции $w(x)$ (см. (19)) также справедливы уравнения (98-101). Причем в этом случае $A_1 = 0$, $B_3 = 1$. В этом случае получим систему уравнений

$$\begin{cases} B_1 = A_2 + B_2, \\ k_1B_1 = k_2(B_2 - A_2), \\ A_2 \exp(ik_2a) + B_2 \exp(-ik_2a) = A_3 \exp(ik_3a) + \exp(-ik_3a), \\ k_2A_2 \exp(ik_2a) - k_2B_2 \exp(-ik_2a) = k_3A_3 \exp(ik_3a) - k_3 \exp(-ik_3a), \end{cases} \quad (26)$$

из которой следует, что

$$B_1 = \frac{4k_2k_3}{(k_1 + k_2)(k_2 + k_3)\exp(-ik_2a) + (k_1 - k_2)(k_2 - k_3)\exp(ik_2a)} \quad (27)$$

Коэффициент прозрачности барьера при движении частицы из области III влево равен

$$D = |B_1|^2, \quad (28)$$

следовательно, отношение коэффициентов прозрачности

$$P = \frac{D}{D} = \frac{k_1^2}{k_2^3} = \frac{E}{E - V}. \quad (29)$$

Таким образом, различные степени дефектности по обе стороны от ювенильной поверхности и приводят к появлению на ней электрически заряженных участков с размерами много больших атомов. Следовательно, две контактирующие друг с другом частицы вследствие наличия между ними потенциального барьера приобретают различные по знаку электрические заряды. Поверхность поликристаллического металла в целом осталась электронейтральной. Но ее адгезионные и триботехнические свойства зависят не только от кристаллохимических свойств поверхностных слоев, но и наличия поверхностной зарядовой мозаики. В пределах отдельного зерна металлического поликристалла электрические заряды расходятся друг от друга на максимальные расстояния, то есть распределяются на периферии 24×3 ден. Именно такая электростатическая структура («электрический рельеф» по Г.И. Дистлеру) проявлялся при декорировании металлических поверхностей частицами антрахинона [6].

Проведенные модельные исследования позволяют развить теоретические представления о механизме контактных процессов в металлополимерных системах различной структуры и функционального назначения.

Литература

1. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. М.: Мир 1979.– т. 1.– 399 с., т. 2.– 422с.
2. Лиопо В.А., Сенько А.Н., Шелег А.У. Поверхностные процессы на свежих сколах монокристаллов полупроводников системы $TlIn(SSe)$. //

Збір. наук.праць, ПолтДПУ. Полтава: 2005. – в 8(47). – сер. ф.-м.н. – С. 47 – 52.

3. В.А. Лиопо, В.А.Струк, С.В.Авдейчик. Модельные представления о механизме действия допинговых наноразмерных модификаторов в полимерной матрице // Горная механика 2006. – №1. – С.19-30.

4. Дистлер Г.И. Исследование структуры и свойств твердых тел методами декорирования // Изв. АН СССР, Сер. физ. - 1972. - Т. 36. - С.- 1846.

5. Ю.М. Герасимов, Г.И. Дистлер. Ориентированная кристаллизация золота на поверхности кристалла NaCl через аморфную углеродную пленку // Кристаллография. - 1969. - Т.

6. Г.И. Дистлер, В.П. Власов, Ю.М. Герасимов и др. Декорирование поверхности твердых тел / М.: Наука, 1976. 112 с.

7. Шерманов Л.А., Мецик М.С., Голубь Л.М. Образование локальных активных центров на поверхности металлов под действием деформации и термообработки. / Исследования в области ФТТ. (ред. Проф. М.С. Мецик). Иркутск: Изд. ИГУ. 1974.– в. 2.– С. 85-90.

8. Гольдаде В.А., Струк В.А., Песецкий С.С. Ингибиторы изнашивания металлополимерных систем. – М.: Химия, 1993. – 240 с.

До механізму формування зарядова мозаїка на поверхні металевих полікристалів. В.А. Ліопо, В.А. Струк, А.Н. Сенько, Е.В. Овчинников, С.В. Авдейчик

У статті наведено дослідження бар'єрної моделі механізму виникнення мозаїки на поверхні металевих полікристалічних підкладок.

Before mehanizmu formuvannya charge mozaïka on poverhni metalevih polikristaliv. V.A. Liopo, V.A. Struck, A.H. Senko, E.V. Ovchinnikov, S.V. Avdeychik

The article presents the research of the barrier model mosaic occurrence mechanism on the surface of the polycrystalline metal substrates.