

УДК 539.3

МОДЕЛИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРОЦЕССОВ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ ПРИ НАГРЕВЕ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

© О.А. Мексичев, В.А. Федоров, Л.Г. Карьев, В.Н. Холодильник

O.A. Mekshichev, V.A. Feodorov, L.G. Kariev, V.N. Holodilin. The models of the surface process in the ionic crystals under heating in electric field. A physical model discussed in this work reflects an ion crystal behaviour in the electric field while being heated. The investigation shows defect distribution in the surface areas of the crystal. The result of investigation is a qualitative estimation of forces acting upon electric field orientation is taken in account. The result of the calculation perfectly correlate with the experimental data and helps better understand charge redistribution mechanism influenced by the appearance and migration of the point defect.

Исследования макроявлений, происходящих на поверхностях и в приповерхностных областях щелочно-галогенидных кристаллов, подвергнутых одновременному воздействию нагрева и постоянного электрического поля, позволяют судить о микромеханизмах процессов, происходящих в кристалле. Структурные изменения на поверхности кристалла, возникновение токов при замыкании противоположных граней кристалла, аморфизация поверхностей трещины при прохождении тока вдоль ее русла и другие явления связаны с накоплением и перераспределением заряда в приповерхностных областях [1–3]. Экспериментально определить распределение заряда по сечению кристалла достаточно сложно даже качественно, в связи с чем есть необходимость в создании моделей, которые с достаточной достоверностью отображали бы реальный ионный кристалл, находящийся в условиях теплоэлектрического воздействия.

Очевидно, что образование объемного заряда в кристалле связано с дефектами – вакансиями и междоузельными атомами, являющимися основными носителями заряда в щелочно-галогенидных кристаллах. Исходя из этого была поставлена цель работы – предложить физическую модель, отражающую поведение кристалла в электрическом поле при одновременном нагреве и исследовать процессы перемещения и образования собственных точечных дефектов, как носителей заряда, и накопления их в заданной области кристалла.

1. ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Расчетная модель представляет собой заданный объем кристалла, прилегающий к поверхности, в котором учитывается взаимодействие между отдельными ионами и точечными дефектами.

Исходными данными для создания модели являлись физические характеристики кристалла: межатомное расстояние, молекулярная масса, диэлектрическая проницаемость, энергии образования точечных дефектов по Шоттки и по Френкелю, амплитуда тепловых колебаний ионов решетки, а также кулоновский потен-

циал взаимодействия и напряженность внешнего электрического поля.

1.1. Решение задачи о дискретном представлении даже малого объема кристалла требует больших затрат ресурсов компьютера, следовательно, для оптимизации вычислений необходимо учитывать аппаратные ограничения. Первым этапом было определение границ объема кристалла (количество плоскостей и их размеры), в котором учитывалось взаимодействие между ионами и точечными дефектами с целью выяснения и задания расстояния, на котором взаимодействие между ионами пренебрежимо мало.

За основу приняли кристаллическую решетку типа NaCl. Взаимодействие атомов в ионных кристаллах можно представить как взаимодействие точечных зарядов, находящихся в узлах решетки, где знак заряда зависит от его геометрического места в решетке относительно выбранной системы координат, а величина заряда равна $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Для учета размеров плоскостей и их количества рассчитывалась величина напряженности электрического поля в центре сферы заданного радиуса, создаваемого зарядами, находящимися внутри данной сферы. Радиус сферы определялся как $R_i = i \cdot a$, где a – межатомное расстояние, i – параметр цикла, изменяющийся от 1 до заданного N . Напряженность поля E_i вычислялась в центре сферы по принципу суперпозиции:

$$E_i = \sum_{x,y,z} \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r_{x,y,z}^3} \cdot (-1)^{x+y+z} \cdot \mathbf{r}_{x,y,z}, \quad (1)$$

где $r_{x,y,z}$ – расстояние от центра до данного атома, а x , y и z – координаты атома, принимающие значения от $-R$ до R при условии $x^2 + y^2 + z^2 \leq R^2$ и одновременном неравенстве их нулю.

Считали, что взаимодействием ионов можно пренебречь на расстояниях, при которых выполняется условие:

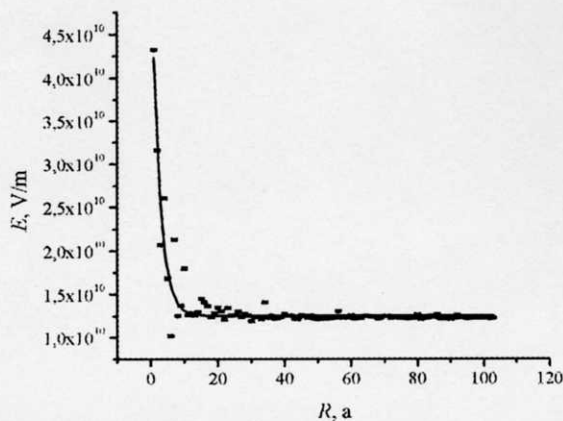


Рис. 1. Зависимость напряженности электрического поля в центре сферы от ее радиуса

$$\frac{|E_i - E_{i-1}|}{E_{i-1}} \cdot 100\% \leq 0,1\%.$$

Расчеты выполнены для $1 \leq i \leq 110$. Результаты приведены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что при значениях $R \approx 20\text{Å}$ и выше значение напряженности практически не изменяется. Поэтому далее расчеты проводили для 15, 20 и 25 содержащихся в заданном объеме кристалла атомных плоскостей.

1.2. Цель второго этапа – получение функциональной зависимости напряженности поля от расстояния до поверхности – $E_{int}(z)$, необходимой для расчета воздействия на каждый ион заданного объема без повторного перебора всех окружающих ион элементов.

Зависимость напряженности поля определялась по схеме, изложенной выше в п. 1.1, формула (1). Однако в данном случае радиус сферы не изменялся, а принимал фиксированные значения $R = 15\text{Å}$, 20Å , 25Å . Координаты атомов: $-R \leq x \leq R$, $-R \leq y \leq R$, $-R \leq z \leq R-k$ при условии $x^2 + y^2 + z^2 \leq R^2$. Таким образом, для каждого

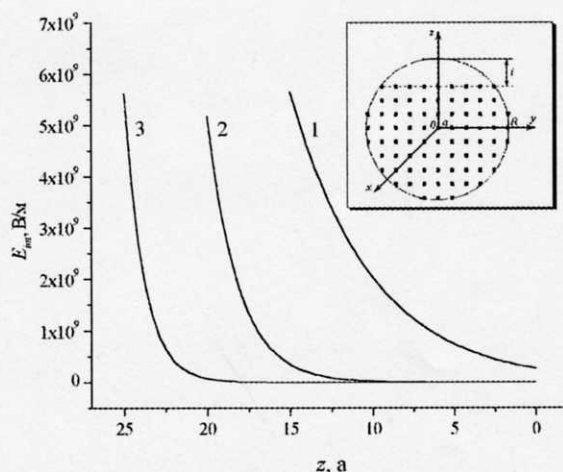


Рис. 2. Зависимость напряженности, создаваемой внутренними областями кристалла в центре сферы заданного радиуса, от расстояния до поверхности. 1 – $R = 15\text{Å}$, 2 – $R = 20\text{Å}$, 3 – $R = 25\text{Å}$. На вставке – система координат, используемая при расчетах

значения напряженности в центре сферы исключается вклад атомов, входящих в сегмент высотой k (рис. 2, вставка), k изменяется от 0 до R с шагом, равным a .

Результаты расчетов приведены на рис. 2. Полученные зависимости позволяют определить значение напряженности в точке от внутренних областей кристалла без пересчета напряженности от каждого атома. Для дальнейших расчетов удобнее использовать табличное представление функции, так как в этом случае можно избежать погрешности, возникающей при аппроксимации данных.

1.3. Для учета тепловых колебаний атомов в узлах решетки была аналитически получена зависимость амплитуды колебаний в i -ой степени свободы от температуры – $A(T)$. В гармоническом приближении энергию атома можно представить как [4]:

$$W = \frac{h\nu}{2} \operatorname{ctg}\left(\frac{h\nu}{2k_b T}\right),$$

с другой стороны, энергия осциллятора [5]:

$$W = \frac{m\nu^2 A^2}{2} \cos^2(\nu t + \pi/2),$$

где t – время. Учитывая, что для средней энергии $\cos^2(\nu t + \pi/2) = 1$, амплитуду колебаний можно определить из выражения:

$$A = \sqrt{\frac{h \cdot \operatorname{ctg}(h\nu/2k_b T)}{m\nu}}. \quad (2)$$

В общем случае зависимость $A(T)$ должна иметь более сложный характер в связи с изменением частоты колебаний, но в данном представлении считали частоту фиксированной величиной порядка 10^{13} Гц. Для ионов Na и Cl зависимости амплитуды колебаний от температуры приведены на рис. 3.

1.4. Ранее проводились опыты по определению проводимости щелочно-галогидных кристаллов [6], где были определены энергии активации процессов проводимости, в частности для NaCl (10^{-2} вес.%): $W_1 \approx 2,8$ эВ, $W_2 \approx 5,0$ эВ; для NaCl (10^{-5} вес.%): $W_1 \approx 2,3$ эВ, $W_2 \approx 4,1$ эВ. W_1 и W_2 – энергии активации для температурных интервалов примесной и собственной проводимости соответственно. Учитывая природу проводимости в ионных кристаллах, можно принять, что W_1 – это энергия миграции по вакантным узлам, а W_2 – энергия образования пары по Френкелю.

Использование в расчетах экспериментально полученных значений энергий образования дефектов привело к тому, что вероятность переходов ионов в вакантный узел или в междоузлие была мала настолько, что данным явлением можно было бы пренебречь. Поэтому, на следующем этапе были проведены расчеты с целью выяснения распределения ионов по их энергиям в заданном объеме.

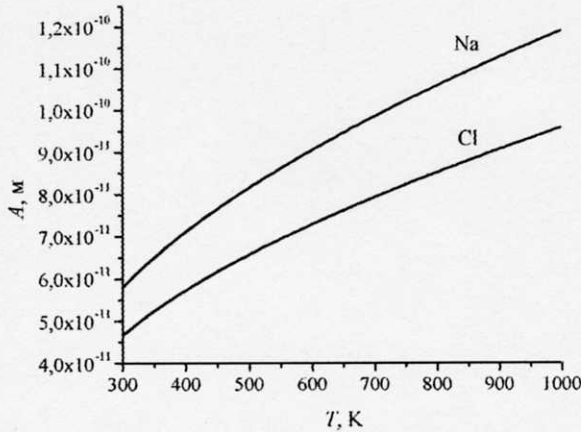


Рис. 3. Зависимость амплитуды колебаний атома в решетке от температуры

Первоначально задавался объем $(2M+1) \times (2M+1) \times M$, где M – количество учитываемых плоскостей, в котором располагались ионы, заряд которых определялся как $q = e(-1)^{i+j+k}$, где i, j – индексы иона в плоскости со значениями от $-M$ до M , k – номер плоскости от 0 до $M-1$. Производились вычисления при M , равном 15, 20 и 25. Случайным образом вводились дефекты (вакансии и междоузельные атомы), которые составляли 0,2 % от общего числа атомов. Задавалось направление внешнего электрического поля, его напряженность E_{ext} и температурный интервал, в котором производились вычисления.

Далее производилась оценка энергии каждого атома W_a следующим образом:

$$W_a = qEs + \frac{3}{2} k_b T, \quad (3)$$

где q – заряд иона; E – суммарная напряженность поля в данной точке, определяется как: $E = E_{ext} + E_{int} + E_v + E_i$, E_v и E_i – напряженность, создаваемая всеми вакансиями и междоузельными атомами соответственно. Расчет напряженности выполнялся по формуле (1). s – смещение атома от положения равновесия, связано с амплитудой колебаний $s = bA$, где A определяется из (2), а b – случайное число в интервале от 0 до 1; k_b – постоянная Больцмана; T – температура. При наличии вакансии в ближайшем окружении атома величина s удваивалась.

В результате были получены зависимости значений максимальной, минимальной и средней энергии ионов от температуры по объему (рис. 4) и в каждой из плоскостей (рис. 5). Силовые линии внешнего электрического поля расположены нормально поверхности и направлены к поверхности или от нее. На вид зависимости не влияет направление поля и значение параметра M . При увеличении M , значение максимальной и средней энергии при заданной температуре уменьшается. Из рис. 5 видно, что в плоскостях, находящихся ближе к поверхности, находятся ионы, обладающие наибольшей энергией.

Распределение ионов по энергиям во всем объеме приведено на рис. 6. Направление внешнего электрического поля не оказывает значительного влияния на

распределение, изменения составляют от 0,01 до 3 %. При всех значениях M наблюдается значительное количество частиц с низкой энергией (≈ 15 % при $M = 25$ и ≈ 25 % при $M = 15$), сосредоточенных в плоскостях, удаленных от поверхности (рис. 5).

Таким образом, опираясь на полученные данные, можно задать энергии, необходимые при дальнейших расчетах – энергию образования пары (междоузельный ион – вакансия) W_p и энергию миграции иона по вакансиям W_v . Так, для $M = 25$ были приняты $W_p = 0,75$ эВ и $W_v = 0,71$ эВ.

1.5. Основной расчет посвящен выяснению характера накопления заряда в приповерхностных областях кристалла в постоянном электрическом поле при увеличении температуры.

Собственно расчет – это циклический процесс, в котором происходит определение энергии каждого иона с учетом пунктов 1.1. – 1.4. и переход его в новое состояние, в зависимости от величины энергии, направления поля и наличия дефектов в ближайшем окружении иона. Модель является квазистационарной,

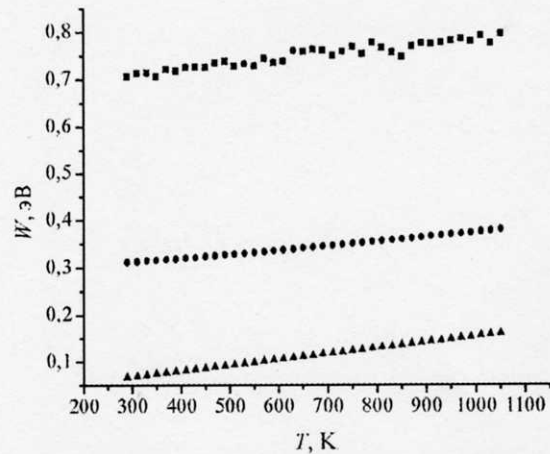


Рис. 4. Зависимость энергии ионов в объеме от температуры при $M = 25$, линии напряженности внешнего электрического поля ориентированы нормально поверхности, поверхность заряжена отрицательно; ■ – максимальная, ● – средняя и ▲ – минимальная энергия

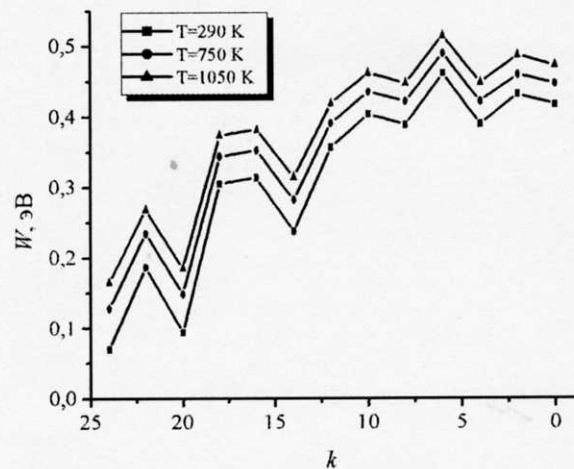


Рис. 5. Зависимость средней энергии ионов в плоскости от номера плоскости. $k = 0$ соответствует поверхности; $M = 25$; поверхность заряжена отрицательно

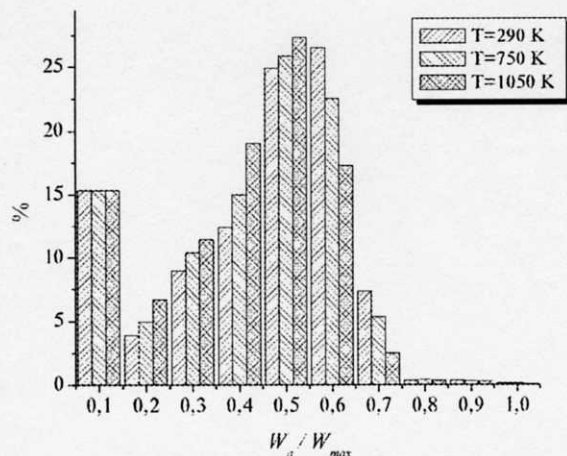


Рис. 6. Распределение ионов в объеме по энергиям при $M = 25$, поверхность заряжена положительно

каждый цикл описывает состояние кристалла при фиксированной температуре. Так, задавая температурный интервал, направление и величину внешнего электрического поля, можно представить процесс, подобный равномерному нагреву кристалла, помещенного между плоскими электродами.

Алгоритм расчета можно описать так:

– Задание начальных условий: количество учитываемых плоскостей – M , температурный интервал (T_n , T_k) и приращение – ΔT , направление поля (полярность поверхности); ввод случайным образом вакансий и междоузельных атомов.

– Цикл с параметром T , где $T_0 = T_n$; $T_i = T_{i-1} + \Delta T$, T_i – текущая температура. Условие остановки $T_i = T_k$.

Один цикл представляет собой расчет энергии каждого атома матрицы W_a по формуле (3) и сравнение ее с величинами W_v и W_p . Если $W_a < W_v$, то атом остается на своем месте, при $W_a \geq W_v$ и наличии в ближайшем окружении вакансии – переход в вакантный узел, при отсутствии вакансий и $W_a \geq W_p$ возможно образование пары.

Аналогичные действия выполняются для междоузельных атомов.

– Далее происходит увеличение температуры и процесс повторяется.

На рис. 7 приведены зависимости числа дефектов от температуры. Учитывая, что выхода атомов с поверхности не было, число вакансий N_v в исследуемом объеме практически равно числу междоузельных атомов N_i , так как лишь единицы дефектов переходили во внутренние плоскости, которые уже не учитывались при расчетах. Для $M = 20$ и $M = 25$ хорошо видны участки, на которых количество дефектов имеет тенденцию к насыщению, что коррелирует с экспериментальными данными [7].

Распределение дефектов по плоскостям приведено на рис. 8. Максимальное количество дефектов накапливается у поверхности, в плоскостях, обладающих наибольшей средней энергией ионов (рис. 5). В плоскостях с большим содержанием дефектов возможно образование крупных комплексов (рис. 9).

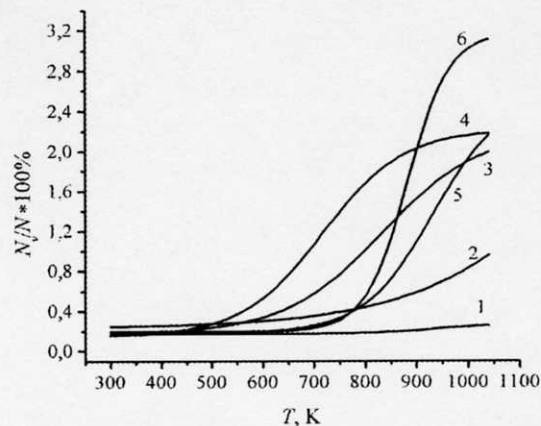


Рис. 7. Зависимости количества вакансий в процентах от общего числа атомов от температуры. 1, 2 – $M = 15$; 3, 4 – $M = 20$; 5, 6 – $M = 25$; 1, 3, 5 – поверхность заряжена отрицательно, 2, 4, 6 – поверхность заряжена положительно

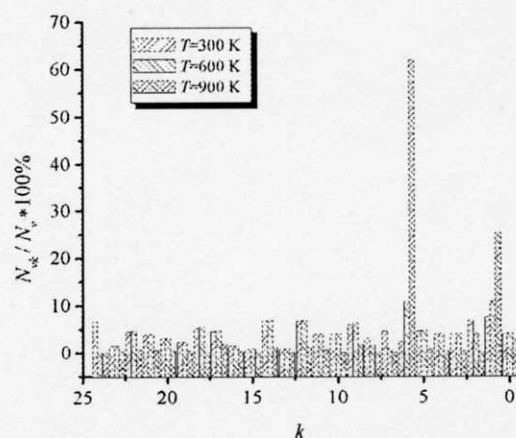


Рис. 8. Распределение вакансий по атомным плоскостям для различных температур. $M = 25$, 0 соответствует поверхности. Поверхность заряжена положительно

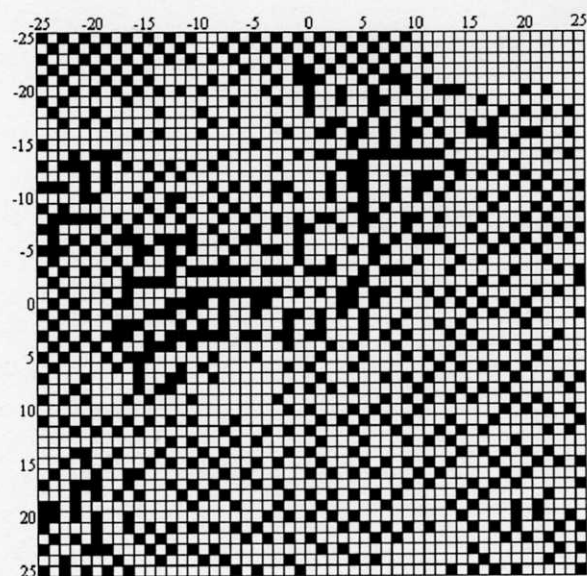


Рис. 9. Расположение вакансий в плоскости, прилегающей к поверхности. $T = 900$ К, $M = 25$, поверхность заряжена положительно

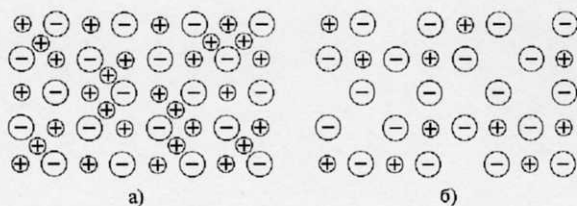


Рис. 10. Схема структуры поверхности кристалла после обработки электрическим полем при нагреве. а) поверхность заряжена положительно; б) поверхность заряжена отрицательно

1.6. Основываясь на результатах расчетов и экспериментальных данных, можно сформировать представления о различиях в структуре приповерхностных слоев кристалла при различной их полярности. Так, для положительно заряженной поверхности наблюдается избыток положительных ионов металла, являющихся междоузельными. Поверхность, заряженная отрицательно, испытывает недостаток положительных ионов в узлах решетки. Схематическое изображение приповерхностных слоев кристалла приведено на рис. 10.

Представления о структуре приповерхностных слоев кристалла позволяют произвести оценку сил, действующих на поверхностный ион со стороны окружающих его ионов. Сравнение электростатических сил позволит объяснить некоторые явления, происходящие при воздействии на кристалл нагрева и электрического поля. Так, например, при отрицательно заряженной поверхности электрический пробой происходит при более низких температурах, чем при положительно заряженной поверхности, хотя плотность тока, в соответствующем интервале температур, в случаях отрицательно заряженной поверхности, значительно ниже, чем в случаях с поверхностью, заряженной положительно.

Расчеты производились для положительно и отрицательно заряженных решеточных ионов по схемам, изображенным на рис. 10. В обоих случаях число дефектов составляло до 10 % от общего числа атомов, учитываемых в модели.

На рис. 11 приведена зависимость силы, действующей на решеточный ион от концентрации дефектов. Видно, что при увеличении концентрации дефектов значения сил, стремящихся «вытеснить» ион с поверхности, монотонно возрастают. На отрицательные ионы действуют силы значительно большие, чем на положительные. Данный факт хорошо согласуется с результатами эксперимента. Эмиссия избыточных более легких положительных ионов с поверхности в воздушный зазор объясняет различие в величине плотности тока, а достаточно большие кулоновские силы, действующие на отрицательные ионы при соответствующем направлении поля, приводят к значительным нарушениям структуры поверхности, ее разрушению, что может вызвать электрический пробой в системе поверхность – электрод.

2. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты, полученные при моделировании поведения участка поверхности ионного кристалла в электрическом поле при нагреве, достаточно хорошо кор-

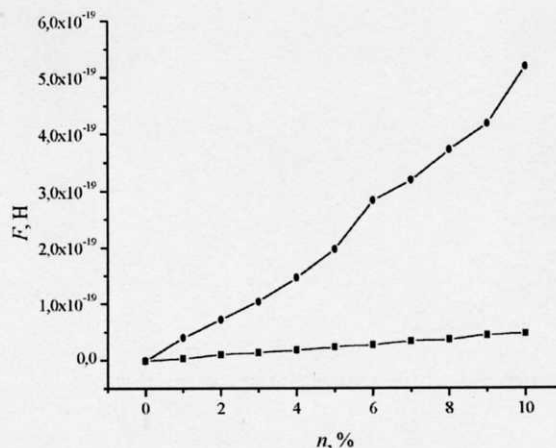


Рис. 11. Зависимости электростатических сил при отсутствии внешнего электрического поля, действующих на положительный (■) и отрицательный (●) ионы, от концентрации дефектов – положительных междоузельных ионов и вакансий соответственно

релируют с экспериментальными данными и позволяют приблизиться к пониманию механизмов перераспределения заряда при указанных условиях. В работах [1–3] на поверхностях обрабатываемых кристаллов обнаружены структурные изменения, проявляющиеся в виде сфероидальных образований вязкого вещества. Причиной появления новообразований является накопленный объемный заряд в приповерхностных областях, который, в свою очередь, усиливает эмиссию матричных ионов за счет электростатических сил, что может активизировать процесс локальной бомбардировки исследуемой поверхности ионами воздуха, вызывая указанные изменения.

Исследования обработанных кристаллов методом рентгеноструктурного анализа показывают увеличение межатома расстояния в приповерхностных областях, что может быть связано с наличием крупных скоплений точечных дефектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карьев Л.Г., Федоров В.А., Мексичев О.А., Васильева И.В. Структура и морфология поверхности ШГК при нагреве в электрическом поле // Вестн. ТГУ. Сер. Естеств. и технич. науки. Труды 34 Междунар. семинара «Актуальные проблемы прочности». Тамбов, 1998. Т. 3. № 3. С. 285–287.
2. Карьев Л.Г., Федоров В.А., Мексичев О.А. Аккумуляция электрического заряда у поверхностей ионных кристаллов при нагреве в электрическом поле // V Междунар. семинар «Современные проблемы прочности» – Старая Русса: Научн. труды. Т. 2. Новгород, 2001. С. 278–279.
3. Федоров В.А., Карьев Л.Г., Мексичев О.А. Влияние поверхностных токов на состояние щелочногалогенидных кристаллов // XXXVII Междунар. семинар «Актуальные проблемы прочности»: Тез. докл. Киев, 2001. С. 417–418.
4. Блейкмор Дж. Физика твердого тела. М.: Мир, 1988.
5. Левин В.Г. Курс теоретической физики. М.: Наука, 1969.
6. Федоров В.А., Карьев Л.Г., Иванов В.П., Николюкин А.М. Поведение поверхностей сколов щелочно-галогенидных кристаллов в электрическом поле при одновременном нагреве // ФТТ. 1996. Т. 38. № 2. С. 664–666.
7. Федоров В.А., Карьев Л.Г., Мексичев О.А. Влияние теплоэлектрического воздействия на состояние поверхностей ШГК // Механизмы деформации и разрушения перспективных материалов: Сб. тр. XXV семинара «Актуальные проблемы прочности». Псков, 1999. С. 280–283.

Поступила в редакцию 25 декабря 2001 г.