

## О ВЛИЯНИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СРЕДЫ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛЮМИНИЕВО-ЛИТИЕВЫХ СПЛАВОВ

© 2014 А. В. Матвеев

Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского пр. Мира, 55А, 644077 Омск, Россия  
e-mail: [matav@mail.ru](mailto:matav@mail.ru)

Поступила в редакцию 06.06.2014 г.

**Аннотация.** В рамках метода функционала плотности осуществлено моделирование сегрегации атомов и проведен самосогласованный расчет смещения приповерхностных ионных плоскостей, поверхностной энергии и работы выхода электронов с поверхности алюминиево-литиевых сплавов с учетом эффектов поверхностной сегрегации. Исследовано влияние диэлектрических свойств контактной среды на поверхностные и энергетические характеристики сплавов различных концентраций.

**Ключевые слова:** сегрегация, сплав, алюминий, литий, моделирование, функционал плотности.

### ВВЕДЕНИЕ

Актуальные вопросы металловедения сплавов на основе алюминия, содержащих литий, в значительной степени связаны с определением содержания лития и выяснением закономерностей его распределения в поверхностных слоях [1]. Кроме того, при разработке элементов изделий микро- и нанoeлектроники, химических источников токов, капиллярных аккумуляторов энергии и т. д. необходимы данные о влиянии диэлектрических сред на поверхностные характеристики металлических сплавов [2, 3]. Алюминиево-литиевые сплавы являются неудобным объектом для экспериментального исследования, поскольку легкие элементы (Li) трудны для детектирования [3, 4]. В связи с этим моделирование и теоретические расчеты характеристик алюминиево-литиевых сплавов представляют значительный интерес.

В данной работе в рамках метода функционала электронной плотности [5] проводятся оценки поверхностных и энергетических характеристик сплавов алюминия с литием в зависимости от диэлектрической проницаемости контактной среды. Нами обобщена физико-математическая модель поверхностной сегрегации в бинарных сплавах металлов [6—8], в которой мы учли влияние диэлектрических свойств граничащей с металлическим сплавом среды на характеристики контак-

ной поверхности. На основе обобщенной модели проведен самосогласованный расчет концентрационных зависимостей поверхностной сегрегации бинарных сплавов  $Al_xLi_{1-x}$  ( $x \geq 0.5$ ) с учетом эффектов решеточной релаксации поверхности, а также определено влияние поверхностной сегрегации на значения поверхностной энергии и работы выхода электронов. Получены и проанализированы концентрационные зависимости поверхностной энергии и работы выхода электронов алюминиево-литиевых сплавов с учетом эффектов поверхностной сегрегации и диэлектрических свойств контактной среды.

### ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ МОДЕЛИ

Рассмотрим полубесконечный металлический сплав, граничащий с диэлектрической средой (рис. 1). Неупорядоченный сплав  $A_xB_{1-x}$  представляется средним периодическим псевдопотенциалом, формфактор которого имеет вид  $w(q) = xw_A(q) + (1-x)w_B(q)$ , где  $w_i(q)$  — формфактор  $i$ -го компонента,  $i = (A, B)$ . Средний объем сферы Вигнера-Зейца псевдопотенциала  $\langle \Omega \rangle$  задается в приближении Вегарда [7]:  $\langle \Omega \rangle = x\Omega_A + (1-x)\Omega_B$ , где  $\Omega_i$  — объем сферы Вигнера-Зейца  $i$ -го компонента,  $\langle \Omega \rangle^{-1} = n_0$  — средняя объемная электронная плотность сплава.

Распределение положительного заряда ионных остовов в направлении, перпендикулярном грани-

це раздела (ось  $z$ , рис. 1), с учетом сегрегации задается трехступенчатой функцией:

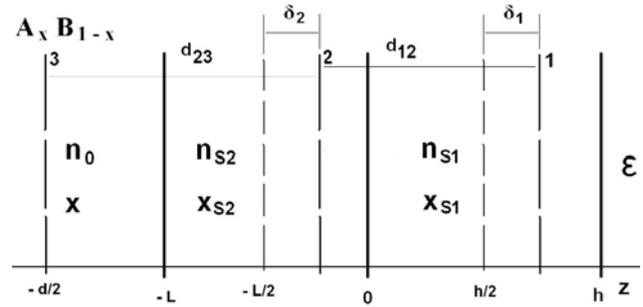
$$n_{\pm}(z) = n_0\theta(-z - L) + n_{S1}\theta(z)\theta(h - z) + n_{S2}\theta(-z)\theta(L + z), \quad (1)$$

где  $\theta(z)$  — ступенчатая функция [5]. Средняя электронная плотность  $n_{Si}$  в адсорбционных слоях толщиной  $h$  ( $i = 1$ ) и  $L$  ( $i = 2$ ) определяется выражениями:

$$n_{Si} = \langle \Omega_{Si} \rangle^{-1} = [x_{Si}\Omega_A + (1-x_{Si})\Omega_B]^{-1},$$

где  $x_{Si}$  — концентрация компонента А бинарного сплава  $A_xB_{1-x}$  в адсорбционном слое, в нашем случае — это алюминий ( $Al_xLi_{1-x}$ ).

Решение линеаризованного уравнения Томаса-Ферми с использованием граничных условий, отражающих непрерывность электростатического потенциала  $\phi(z, \epsilon)$  и электрической индукции  $\epsilon d\phi/dz$  при  $z = -L$ ,  $z = 0$  и  $z = h$ , а также конечность потенциала при  $z \rightarrow \pm\infty$ , позволяет при связи  $\phi(z, \epsilon) = -4\pi n(z, \epsilon) / \beta^2$  (атомная система единиц



**Рис. 1.** Геометрическое представление распределения приповерхностных слоев. Металлический сплав  $A_xB_{1-x}$  с объемной электронной плотностью  $n_0$  занимает область  $z < -L$ , адсорбционные слои со средней электронной плотностью  $n_{S1}$  —  $0 < z < h$ ,  $n_{S2}$  —  $-L < z < 0$ , соответственно, контактная среда с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  —  $z > h$

[5]) получить следующее выражение для плотности электронного распределения  $n(z, \epsilon)$  в заданной системе:

$$n(z, \epsilon) = \begin{cases} n_0[1 - 0.5 \exp(\beta(z + L))] + 0.5n_{S2} \exp(\beta z)[\exp(\beta L) - 1] + 0.5n_{S1} \exp(\beta z)[1 - \exp(-\beta h)] + N \exp(\beta z), & z < -L; \\ 0.5n_0 \exp(-\beta(z + L)) + N \exp(\beta z) + n_{S2}[1 - 0.5 \exp(\beta z) - 0.5 \exp(-\beta(z + L))] + 0.5n_{S1} \exp(\beta z)[1 - \exp(-\beta h)], & -L < z < 0; \\ 0.5n_0 \exp(-\beta(z + L)) + 0.5n_{S2} \exp(-\beta z)[1 - \exp(-\beta L)] + n_{S1}[1 - 0.5 \exp(-\beta z) - 0.5 \exp(\beta(z - h))] + N \exp(\beta z), & 0 < z < h; \\ \{n_0 \exp(-\beta L) + n_{S2}[1 - \exp(-\beta L)] + n_{S1}[\exp(\beta h) - 1]\} \times \exp(-\beta(z + h(\Delta - 1)) / \Delta) / (\Delta + 1), & z > h. \end{cases} \quad (2)$$

Параметры  $\Delta$  и  $N$  определяются через диэлектрическую проницаемость контактной среды следующим образом:

$$\Delta = \sqrt{\epsilon}, \quad N = 0.5 \frac{\Delta - 1}{\Delta + 1} [(n_{S2} - n_0) \exp(-\beta(L + 2h)) + (n_{S1} - n_{S2}) \exp(-2\beta h) - n_{S1} \exp(-\beta h)].$$

В дальнейшем параметр  $\beta$  в выражении (2) считался вариационным. С физической точки зрения величина  $\beta^{-1}$  представляет собой характерную толщину поверхностного слоя, на котором резко меняется электронная плотность [5].

Определим полную поверхностную энергию бинарного сплава [6, 7] в следующем виде:

$$\sigma(\beta, \delta_i, \kappa) = \sigma_0(\beta, \kappa) + \sigma_{ei}(\beta, \delta_i, \kappa) + \sigma_{ii}(\delta_i, \kappa), \quad (3)$$

где  $\sigma_0$  — вклад от электронной системы в рамках модели «желе»,  $\sigma_{ii}$  — возникает от электростати-

ческого взаимодействия ионов между собой,  $\sigma_{ei}$  — связан с разностью в электростатическом взаимодействии электронов с дискретными ионами и с однородным фоном «желе». Вариационные параметры  $\delta_i$  задают смещения первой ( $i = 1$ ) и второй ( $i = 2$ ) приповерхностных ионных плоскостей в сплаве. Вариационный параметр  $\kappa$  определяет равновесное изменение поверхностной концентрации компонента А (алюминия) бинарного сплава  $A_xB_{1-x}$  в первом адсорбционном слое  $x_{S1} = x + \kappa$  и во втором адсорбционном слое  $x_{S2} = x - \kappa$  (рис. 1). С химической точки зрения величина  $\kappa$  представляет собой долю атомов поверхностно-активного компонента бинарного сплава, которые обеспечивают поверхностную сегрегацию в нем. При этом перераспределение атомов в двух приповерхностных слоях бинарного сплава мы рассматриваем как частный случай заместительной адсорбции (см.

наши работы по моделированию заместительной адсорбции [9—12]). Таким образом, уравнение баланса атомов поверхностно-активного компонента бинарного сплава в двух адсорбционных слоях имеет вид:  $2x = x_{S1} + x_{S2}$ .

Составляющая  $\sigma_0$  поверхностной энергии бинарного сплава в выражении (3) представляет собой разность между полной энергией системы, когда электроны распределены в соответствии с функцией  $n(z, \varepsilon)$  (2), и положительным фоном  $n_+(z)$  (1):

$$\sigma_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \{w[n(z, \varepsilon)] - w[n_+(z)]\} dz, \quad (4)$$

где плотность полной энергии электронного газа  $w[n(z, \varepsilon)]$  включает электростатическую, кинетическую, обменную и корреляционную энергии, а также градиентные поправки второго и четвертого порядка на неоднородность для кинетической и обменно-корреляционной энергий. В работах [5, 12] приведены выражения для составляющих градиентного разложения плотности энергии и выявлено их влияние на значения поверхностной энергии различных металлов и сплавов в зависимости от вида приближений. В данной работе для обменно-корреляционных поправок на неоднородность мы использовали приближение Вашишты-Сингви (ссылки на оригинальные работы приведены, например, в [5, 12]).

При вычислении вклада от электрон-ионного взаимодействия был использован псевдопотенциал Ашкрофта [5]. В соответствии с работой [13] поправка  $\sigma_{ei}$  вычисляется следующим образом:

$$\sigma_{ei} = \int_{-\infty}^{\infty} \delta V(z) \{n(z, \varepsilon) - n_+(z)\} dz, \quad (5)$$

где  $\delta V(z)$  — величина, имеющая смысл среднего по плоскостям от суммы ионных псевдопотенциалов за вычетом потенциала однородного фона положительного заряда. С использованием методики, развитой в работах [5—12], для  $\sigma_{ei}$  мы получили следующее выражение:

$$\sigma_{ei}(\beta, \delta_1, \kappa) = \sigma_{ei}(\beta, \kappa) + \Delta\sigma_{ei}(\beta, \delta_1, \delta_2, \kappa) + \sigma_{ei}^E(\beta, \kappa) + \Delta\sigma_{ei}^E(\beta, \delta_1, \delta_2, \kappa), \quad (6)$$

где

$$\sigma_{ei}(\beta, \kappa) = \frac{2\pi}{\beta^3} \left\{ 1 - \frac{\beta d_0 \exp(-\beta d_0 / 2)}{1 - \exp(-\beta d_0)} ch(\beta r_0) \right\} \times (n_0^2 - n_0 n_{S1} \exp(-\beta L)(1 - \exp(-\beta h)) - n_0 n_{S2}(1 - \exp(-\beta L))) + \frac{2\pi}{\beta^3} \left\{ 1 - \frac{\beta h \exp(-\beta h / 2)}{1 - \exp(-\beta h)} ch(\beta r_{S1}) \right\} (1 - \exp(-\beta h)) \times$$

$$(2n_{S1}^2 - n_0 n_{S1} \exp(-\beta L) - n_0 n_{S2}(1 - \exp(-\beta L))) + \frac{2\pi}{\beta^3} \left\{ 1 - \frac{\beta L \exp(-\beta L / 2)}{1 - \exp(-\beta L)} ch(\beta r_{S2}) \right\} (1 - \exp(-\beta L)) \times (2n_{S2}^2 - n_{S1} n_{S2}(1 - \exp(-\beta h)) - n_0 n_{S2}),$$

$$\Delta\sigma_{ei} = \frac{2\pi h}{\beta^2} \exp(-\beta h / 2) ch(\beta r_{S1})(1 - \exp(\beta \delta_1)) \times \{2n_{S1}^2 - n_0 n_{S1} \exp(-\beta L) - n_{S1} n_{S2}(1 - \exp(-\beta L))\} + \frac{2\pi L}{\beta^2} \exp(-\beta L / 2) ch(\beta r_{S2})(1 - \exp(\beta \delta_2)) \times \{2n_{S2}^2 - n_0 n_{S2} - n_{S1} n_{S2}(1 - \exp(-\beta h))\} + 2\pi (n_{S1}^2 h \delta_1^2 + n_{S2}^2 L \delta_2^2 \exp(-\beta h)),$$

$$\sigma_{ei}^E(\beta, \kappa) = \frac{4\pi N}{\beta^3} \left\{ \frac{\beta n_0 d_0 \exp(-\beta(d_0 / 2 + L))}{1 - \exp(-\beta d_0)} ch(\beta r_0) - n_0 \exp(-\beta L) + n_{S2} L \beta \exp(-\beta L / 2) ch(\beta r_{S2}) - n_{S2}(1 - \exp(-\beta L)) - n_{S1}(\exp(\beta h) - 1) + n_{S1} h \beta \exp(\beta h / 2) ch(\beta r_{S1}) \right\},$$

$$\Delta\sigma_{ei}^E = \frac{4\pi n_{S1} N h}{\beta^2} \exp(\beta h / 2) ch(\beta r_{S1})(\exp(\beta \delta_1) - 1) + \frac{4\pi n_{S2} N L}{\beta^2} \exp(-\beta L / 2) ch(\beta r_{S2})(\exp(\beta \delta_2) - 1) - 4\pi N (n_{S1} h \delta_1^2 \exp(\beta h) + n_{S2} L \delta_2^2).$$

В выражении (6) параметры, относящиеся к бинарному сплаву, обозначены индексом «0», к приповерхностным слоям — «S<sub>i</sub>» (i = 1, 2). Для алюминий-литиевых сплавов состава Al<sub>x</sub>Li<sub>1-x</sub> межплоскостные расстояния  $d_0 = x d_{Al} + (1-x) d_{Li}$ ,  $d_{S1} = x_{S1} d_{Al} + (1-x_{S1}) d_{Li}$ , радиусы обрезания псевдопотенциала:

$$r_0 = \left( \frac{x Z_{Al} r_{Al}^3 + (1-x) Z_{Li} r_{Li}^3}{x Z_{Al} + (1-x) Z_{Li}} \right)^{1/3},$$

$$r_{Si} = \left( \frac{x_{Si} Z_{Al} r_{Al}^3 + (1-x_{Si}) Z_{Li} r_{Li}^3}{x_{Si} Z_{Al} + (1-x_{Si}) Z_{Li}} \right)^{1/3},$$

где  $Z_{Al} = 3$  и  $Z_{Li} = 1$  — заряды ионов алюминия и лития соответственно.

С использованием метода, изложенного в работе [14], и методики, развитой в наших работах

[5—12], для  $\sigma_{ii}$  нами было получено следующее выражение:

$$\begin{aligned} \sigma_{ii} = & \sqrt{3} \frac{Z_0^2}{c_0^3} \exp\left(-\frac{4\pi d_0}{\sqrt{3}c_0}\right) + \\ & 2\sqrt{3} \frac{Z_{s2}^2}{c_{s2}^3} \exp\left(-\frac{4\pi(L-2\delta_2)}{\sqrt{3}c_{s2}}\right) (1 - \exp\left(-\frac{4\pi L}{\sqrt{3}c_{s2}}\right)) + \quad (7) \\ & 2\sqrt{3} \frac{Z_{s1}^2}{c_{s1}^3} \exp\left(-\frac{4\pi(h-2\delta)}{\sqrt{3}c_{s1}}\right) (1 - \exp\left(-\frac{4\pi h}{\sqrt{3}c_{s1}}\right)) - \\ & 2\sqrt{3} \frac{Z_0 Z_{s2}}{(c_0 c_{s2})^{3/2}} \exp\left(-\frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{d_0}{c_0} + \frac{L-2\delta_2}{c_{s2}}\right)\right) (1 - \exp\left(-\frac{4\pi L}{\sqrt{3}c_{s2}}\right)) \\ & - 2\sqrt{3} \frac{Z_{s1} Z_{s2}}{(c_{s1} c_{s2})^{3/2}} \exp\left(-\frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{h-2\delta_1}{c_{s1}} + \frac{L-2\delta_2}{c_{s2}}\right)\right) \times \\ & (1 - \exp\left(-\frac{4\pi L}{\sqrt{3}c_{s2}}\right)) (1 - \exp\left(-\frac{4\pi h}{\sqrt{3}c_{s1}}\right)) - \\ & 2\sqrt{3} \frac{Z_0 Z_{s1}}{(c_0 c_{s1})^{3/2}} \exp\left(-\frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{d_0 + L/2}{c_0} + \frac{h-2\delta_1 + L/2}{c_{s1}}\right)\right) \times \\ & \times (1 - \exp\left(-\frac{4\pi h}{\sqrt{3}c_{s1}}\right)), \end{aligned}$$

где  $s$  — расстояние между ближайшими атомами в плоскости, параллельной поверхности бинарного сплава:  $c_0 = x c_{Al} + (1-x) c_{Li}$ ,  $c_{s1} = x_{s1} c_{Al} + (1-x_{s1}) c_{Li}$ .

В результате полная поверхностная энергия бинарного сплава  $\sigma(\beta, \delta_i, \kappa)$  как функция вариационных параметров определяется суммой вкладов, задаваемых выражениями (4)—(7), с плотностью электронного распределения  $n(z, \epsilon)$  из (2). В соответствии с методом функционала электронной плотности значения вариационных параметров  $\beta_{min}$ ,  $\delta_{min}^{1,2}$ ,  $\kappa_{min}$ , используемых при определении величины поверхностной энергии, находятся из условия ее минимальности [5]. В итоге величины  $\beta_{min}$ ,  $\delta_{min}^{1,2}$ ,  $\kappa_{min}$  приобретают явную функциональную зависимость от параметров  $n, r, Z, d, c, \epsilon$ , характеризующих электронные свойства металлического сплава и его компонентов, симметрию поверхностной грани и адсорбционных слоев, диэлектрические свойства контактной среды, а также неявную зависимость друг от друга. Исходные параметры  $n, r, d, c$  для Al и Li рассчитываются с учетом симметрии кристаллической решетки этих металлов и приведены во многих справочниках, а также в нашей работе [5].

Другой важной энергетической характеристикой бинарного сплава является работа выхода электронов с его поверхности. Работа выхода определяется как минимальная энергия необходимая для удаления электрона из объема твердого

тела. Ее природа связана с существованием потенциального барьера вблизи поверхности металла. Величина работы выхода определяется разностью высоты потенциального барьера  $\Phi_D$  и химического потенциала  $\mu$ :

$$W(\beta, \delta_1, \delta_2, \kappa) = \Phi_D - \mu. \quad (8)$$

Дипольный потенциальный барьер включает в себя следующие составляющие:

$$\Phi_D = \Phi_0(\beta) + \Phi_{ei}(\beta, \kappa) + \Phi_{ei}^\delta(\beta, \delta_1, \delta_2, \kappa),$$

где  $\Phi_0(\beta)$  — дипольный потенциальный барьер на поверхности бинарного сплава в рамках модели «желе»,  $\Phi_{ei}(\beta, \kappa)$  — поправка на электрон-ионное взаимодействие при учете дискретного распределения заряда ионов в узлах кристаллической решетки бинарного сплава. При вычислении поправки к дипольному потенциальному барьеру на электрон-ионное взаимодействие  $\Phi_{ei}$  использовался псевдопотенциал Ашкрофта [5]. Методика расчета работы выхода электронов подробно изложена в наших работах [5—7, 9—10, 12]. Выражения для составляющих дипольного потенциального барьера  $\Phi_0$ ,  $\Phi_{ei}$  и химического потенциала  $\mu$  без учета эффектов поверхностной релаксации ( $\delta = 0$ ) приведены в работах [5, 12].

Учет эффектов поверхностной релаксации атомов бинарного сплава приводит к дополнительной поправке к дипольному потенциальному барьеру  $\Phi_{ei}^\delta(\beta, \delta_1, \delta_2, \kappa)$ . Опуская громоздкие математические формулы для промежуточных расчетов, приведем лишь окончательное выражение:

$$\begin{aligned} \Phi_{ei}^\delta = & 4\pi n_{s1} h \delta_1 \left\{ \frac{\exp(\beta(\delta_1 - h/2))}{\Delta + 1 - \exp(-\beta(d_0 + L + h))} - 1 \right\} \\ & - \frac{4\pi n_{s1} \exp(\beta(\delta_1 - h/2))}{\beta^2 (\Delta + 1 - \exp(-\beta(d_0 + L + h)))} \times \\ & \{ \beta h \cosh(\beta r_{s1}) - 2 \exp(-\beta \delta_1) \sinh(\beta h/2) \} + \\ & 4\pi n_{s2} L \delta_2 \exp(-\beta h) \left\{ \frac{\exp(\beta(\delta_2 - L/2))}{\Delta + 1 - \exp(-\beta(d_0 + L + h))} - 1 \right\} \\ & - \frac{4\pi n_{s2} \exp(-\beta h) \exp(\beta(\delta_2 - L/2))}{\beta^2 (\Delta + 1 - \exp(-\beta(d_0 + L + h)))} \times \\ & \{ \beta L \cosh(\beta r_{s2}) - 2 \exp(-\beta \delta_2) \sinh(\beta L/2) \}. \end{aligned}$$

Значения параметров  $\beta, \delta_1, \delta_2$  и  $\kappa$ , от которых в соответствии с приведенными выше выражениями также зависит величина работы выхода (8), определялись из условия минимума полной поверхностной энергии бинарного сплава (3).

### АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ

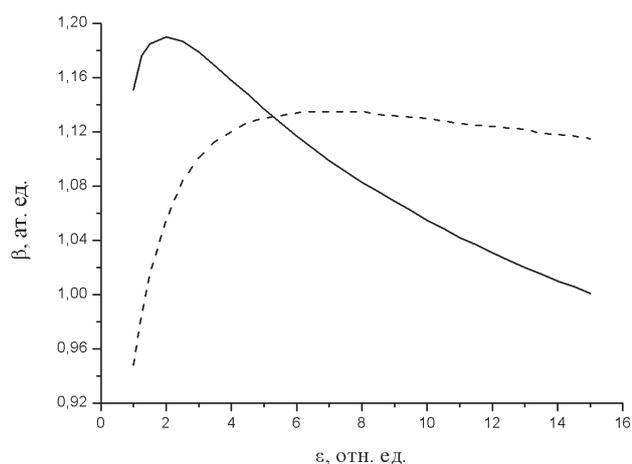
Для расчетов концентрационной зависимости поверхностной сегрегации  $x_s(x)$ , параметров релаксации поверхности  $\delta_1, \delta_2$ , величин поверхностной энергии и работы выхода электронов с поверхности по изложенной выше методике нами была разработана программа на языке C++ с использованием пакета Visual Studio 2012. Минимизация полной поверхностной энергии (3) осуществлялась по методу Хука-Дживса [5]. Сначала коротко рассмотрим рассчитанные нами зависимости основных поверхностных и энергетических характеристик от величины диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  контактной среды для чистых металлов Al и Li. Изучение данных закономерностей необходимо для полноценного понимания изменений характеристик поверхности бинарного сплава из этих металлов под влиянием контактной среды.

На рис. 2 и 3 приведены зависимости поверхностных характеристик (параметра падения электронной плотности  $\beta$  и параметра абсолютной релаксации приповерхностной ионной плоскости  $\delta_1$ ) Al и Li от диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  контактной среды. На кривых параметра  $\beta$  имеется выраженный максимум, а на кривых  $\delta$  — минимум при значениях  $\epsilon = 1.5\text{—}2$  отн. ед. для Al и  $\epsilon = 6\text{—}7$  для Li.

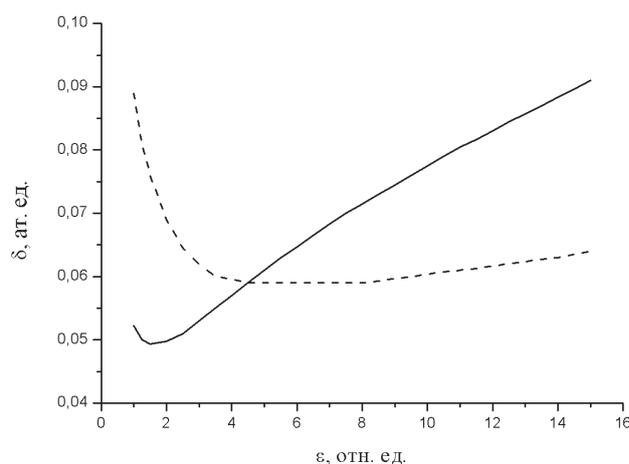
Поведение параметра падения электронной плотности  $\beta$  с изменением значений диэлектрической проницаемости среды обсуждалось ранее в теоретических работах других авторов. Напр., Кобелев А. В. и др. в своей работе [15] аналитиче-

ски показали, что параметр  $\beta$  имеет выраженный максимум при  $\epsilon = 8\text{—}9$  отн. ед. для всех металлов. В рамках модели «желе» они получили следующее выражение для данной зависимости:  $A\beta^4 + B\beta^2 + C = 0$ , где A, B, C — функции  $\epsilon$  и  $n_+$  (см. формулу (1)). Учет электрон-ионных и ион-ионных взаимодействий ионов кристаллической решетки приводит к смещению максимума в область более низких значений  $\epsilon$ . Таким образом, наши расчеты параметра падения электронной плотности контакта поверхности металла с диэлектрической средой согласуются с классическими работами по исследованию электронного распределения поверхности металлов в рамках метода функционала электронной плотности. Напротив, в работах Созаева В. А. и др. [2—3, 16] были получены монотонные зависимости значений параметра  $\beta$  некоторых металлов и сплавов с ростом диэлектрической проницаемости контактной среды.

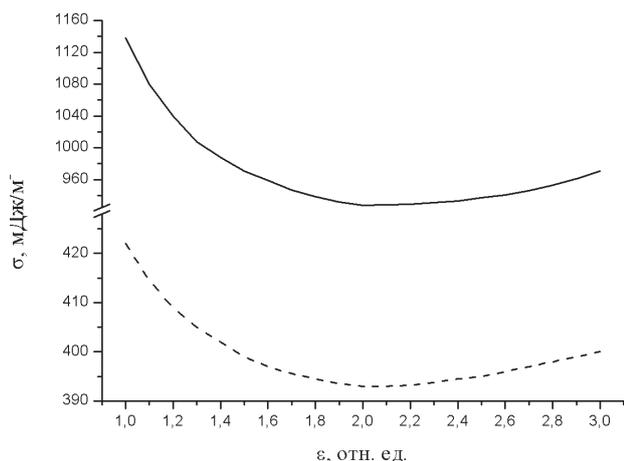
На рис. 4 и 5 приведены зависимости энергетических характеристик (поверхностной энергии  $\sigma$  и работы выхода электронов с поверхности  $W$ ) Al и Li от диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  контактной среды. На всех кривых имеется выраженный минимум (минимум  $\sigma$  при  $\epsilon \approx 2$  отн. ед., минимум  $W$  при  $\epsilon \approx 2$  для Al и  $6\text{—}7$  для Li). Диапазон образования минимума работы выхода соответствует диапазону максимума параметра  $\beta$ , поскольку основной вклад в работу выхода  $W$  дает дипольный потенциальный барьер  $\Phi_0(\beta) = 4\pi n_0/\beta^2$  (см. формулу (8) и др. наши работы [5, 12, 17]). В то время как зависимость  $\sigma$  от  $\beta$  и  $\epsilon$  имеет более сложный характер и поведение



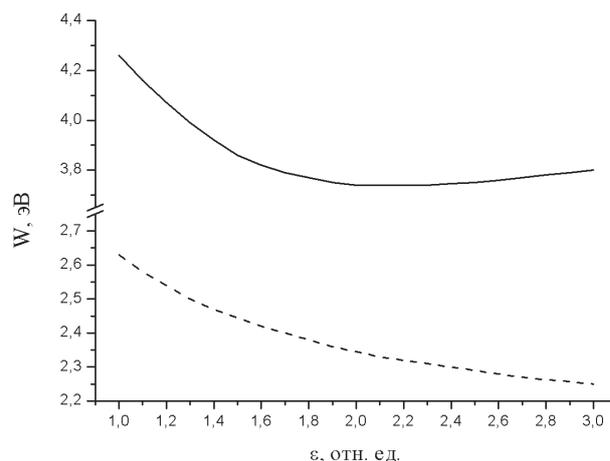
**Рис. 2.** Зависимости параметра падения электронной плотности от диэлектрической проницаемости контактной среды для плотноупакованных граней алюминия (сплошная кривая) и лития (штриховая кривая)



**Рис. 3.** Зависимости параметра абсолютной релаксации приповерхностной ионной плоскости от диэлектрической проницаемости контактной среды для плотноупакованных граней алюминия (сплошная кривая) и лития (штриховая кривая)



**Рис. 4.** Зависимости поверхностной энергии от диэлектрической проницаемости контактной среды для плотноупакованных граней алюминия (сплошная кривая) и лития (штриховая кривая)



**Рис. 5.** Зависимости работы выхода электронов от диэлектрической проницаемости контактной среды для плотноупакованных граней алюминия (сплошная кривая) и лития (штриховая кривая)

поверхностной энергии  $\sigma$  с ростом значений диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  во многом зависит от типа используемых поправок к плотности энергии электронного газа и точности их учета. Например, в работах Созаева В. А. и др. [2—3, 16] минимума в поверхностной энергии не было выявлено вообще, и  $\sigma$  монотонно уменьшается с ростом  $\varepsilon$ . Однако в работе Вакилова А. Н. и др. [18] по расчету адгезионных характеристик контакта двух металлов с зазором из диэлектрика минимум поверхностной энергии выявляется и соответствует максимуму энергии адгезии двух металлов при  $\varepsilon = 1.5\text{—}3$  отн. ед.

В табл. приведены основные поверхностные (параметры  $\beta$ ,  $\delta_1$ ,  $\delta_2$ , поверхностная концентрация  $x_{s1}$ ) и энергетические ( $\sigma$ ,  $W$ ) характеристики алюминиево-литиевых сплавов эквиатомного состава ( $x = 0.5$ ), рассчитанные нами для разных значений диэлектрической проницаемости контактной среды:  $\varepsilon = 1$  (вакуум),  $\varepsilon \approx 1.4$  (сжиженные бутadiен, бутан, пропан),  $\varepsilon \approx 2$  (н-гексан, н-гептан, циклогексан, керосин, бензин, бензол, толуол, нефтяные масла, бутadiеновый каучук),  $\varepsilon \approx 3$  (гексахлорбутadiен, вазелин, кварцевые стекла). Сопоставление расчетных значений параметров  $x_{s1}$  и  $x$  показывает, что для всех рассмотренных нами значений  $\varepsilon$  имеют место эффекты поверхностной сегрегации с накоплением в поверхностном слое атомов лития ( $1 - x_{s1} > x$ ). Причем с увеличением значений диэлектрической проницаемости контактной среды эффекты поверхностной сегрегации в сплаве увеличиваются. Таким образом, поверхностно-активным компонентом в алюминиево-литиевых сплавах всегда является литий. Результаты наших расчетов

подтверждаются экспериментальными данными о наличии эффекта поверхностной сегрегации в алюминиево-литиевых сплавах разных концентраций с выходом на поверхность атомов лития [1].

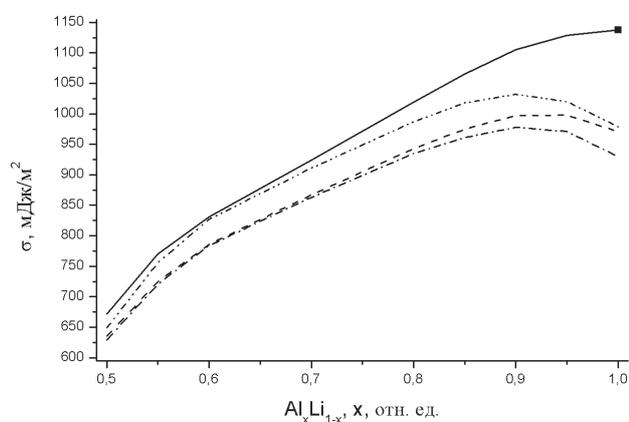
Учет эффектов решеточной релаксации поверхности показывает, что для всех рассмотренных нами значений  $\varepsilon$  в алюминиево-литиевых сплавах наблюдается расширение приповерхностных межплоскостных расстояний ( $\delta_1 > 0$ ,  $\delta_2 > 0$ ) по сравнению с объемным значением  $d_0$ . Учет этих эффектов одновременно обуславливает незначительное изменение значений параметра поверхностной сегрегации  $x_s$  в сторону уменьшения концентрации поверхностно-активного компонента на поверхности сплава. Например, для  $\varepsilon = 1$  значения  $1 - x_{s1} = 0.70$  (без учета поверхностной релаксации) и  $0.69$  (с учетом поверхностной релаксации). Сами эффекты поверхностной релаксации (параметры  $\delta_1$ ,  $\delta_2$ ) оказываются малочувствительными к изменению значений диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$ .

В целом в алюминиево-литиевых сплавах для поверхностных и энергетических характеристик нами выявлены те же тенденции с изменением значений диэлектрической проницаемости среды, которые наблюдаются и в чистых металлах. Так, при низких значениях  $\varepsilon$  (как правило, это неполярные гидрофобные органические жидкости или газообразные вещества) параметр  $\beta$  монотонно увеличивается с ростом значений диэлектрической проницаемости, достигая максимума при  $\varepsilon > 2$ . Работа выхода электронов с ростом  $\varepsilon$  монотонно уменьшается, а поверхностная энергия имеет выраженный минимум в области  $\varepsilon = 1.5\text{—}2$  отн. ед.

**Таблица.** Результаты расчета поверхностных и энергетических характеристик бинарного сплава  $Al_xLi_{1-x}$  эквиатомного состава для разных значений диэлектрической проницаемости среды

$\epsilon$	$1-X_s$	$\beta, \text{Å}$	$\delta, \text{Å}$	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	$W, \text{эВ}$
1	0.5	0.56	0	745	4.47
	0.5	0.55	0.02	737	3.95
	0.70	0.58	0	672	4.25
	0.69	0.57	0.01	671	4.06
1.4	0.5	0.59	0	707	4.18
	0.5	0.57	0.02	700	3.69
	0.71	0.60	0	635	3.97
	0.70	0.60	0.01	634	3.76
2	0.5	0.60	0	706	4.08
	0.5	0.58	0.02	698	3.58
	0.72	0.61	0	629	3.84
	0.72	0.61	0.01	628	3.62
3	0.5	0.59	0	743	4.06
	0.5	0.58	0.02	732	3.52
	0.76	0.62	0	649	3.70
	0.75	0.62	0.01	648	3.50

На рис. 6 приведены концентрационные зависимости поверхностной энергии для плотноупакованной грани алюминиево-литиевых сплавов в богатой алюминиевой области ( $x > 0.5$ ), рассчитанные нами при разных значениях диэлектрической проницаемости контактной среды. Квадратик соответствует экспериментальному значению поверхностной энергии для Al (111) [19], линии —



**Рис. 6.** Концентрационные зависимости поверхностной энергии  $\sigma$  сплавов  $Al_xLi_{1-x}$ , рассчитанные для значений  $x > 0.5$

расчетным (сплошная — для случая с  $\epsilon = 1$ , штриховая —  $\epsilon \approx 1.4$ , штрихпунктирная —  $\epsilon \approx 2$  и штрих-дупунктирная —  $\epsilon \approx 3$ ). Поведение концентрационной зависимости поверхностной энергии с ростом значений диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  для сплавов Al-Li аналогично таковому для чистых металлов — имеется выраженный минимум при  $\epsilon = 1.5-2$  отн. ед., при больших значениях  $\epsilon$  поверхностная энергия монотонно возрастает. Однако практическое значение имеют лишь контактные среды с небольшими значениями диэлектрической проницаемости, которые приведены в таблице. Как видно из рис. 6, в диапазоне  $1 < \epsilon < 3$  имеет место небольшое понижение значений поверхностной энергии для всех концентраций  $x$  бинарного сплава  $Al_xLi_{1-x}$ .

На рис. 7 приведены концентрационные зависимости работы выхода электронов с наиболее плотноупакованной поверхности алюминиево-литиевых сплавов, рассчитанные нами при разных значениях диэлектрической проницаемости контактной среды. Квадратик соответствует экспериментальному значению для Al (111) [19], линии —

ховая —  $\epsilon \approx 1.4$ , штрихпунктирная —  $\epsilon \approx 2$  и штрих-дипунктирная —  $\epsilon \approx 3$ ); пунктирная линия — результаты расчета авторов работ [2—3, 16] при  $\epsilon = 1$ . При небольших значениях диэлектрической проницаемости контактной среды ( $\epsilon < 3$  отн. ед.) работа выхода электронов с поверхности бинарного сплава Al-Li монотонно убывает с ростом  $\epsilon$ , что также соответствует поведению работы выхода для чистых металлов Al и Li. Аналогичная зависимость работы выхода электронов от величины относительной диэлектрической проницаемости была получена в работах [2—3, 16], но с более низкими значениями самой работы выхода.

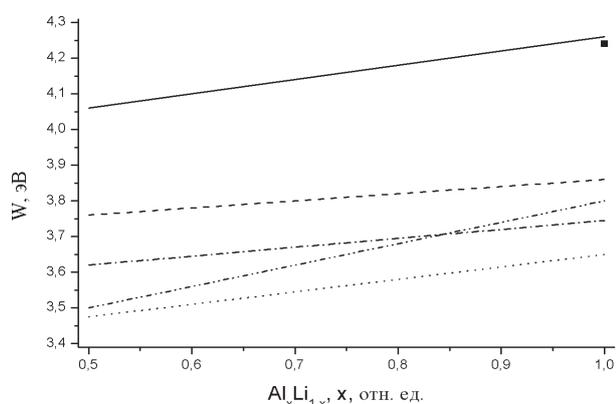


Рис. 7. Концентрационные зависимости работы выхода электронов  $W$  сплавов  $Al_xLi_{1-x}$ , рассчитанные для значений  $x > 0.5$

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках метода функционала электронной плотности на основе построенной нами обобщенной модели поверхностной сегрегации проведены расчеты поверхностных и энергетических характеристик алюминий-литиевых сплавов и отдельных металлов (Al, Li) с учетом диэлектрических свойств контактной среды. В бинарных сплавах  $Al_xLi_{1-x}$  для всех рассмотренных нами концентраций ( $x > 0.5$ ) выявлены эффекты поверхностной сегрегации с выходом на поверхность атомов лития. Получены и проанализированы концентрационные зависимости эффектов поверхностной сегрегации и релаксации, параметра падения электронной плотности, поверхностной энергии и работы выхода электронов от диэлектрической проницаемости контактной среды ( $\epsilon \leq 3$ ). Результаты расчета поверхностных и энергетических характеристик алюминий-литиевых сплавов находятся в соответствии с экспериментальными данными и могут найти практическое применение в микро-

и наноэлектронике, химической и авиационной промышленности.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шульга А. В. // «Научная сессия НИЯУ МИФИ-2010», сборник научных трудов, Москва, МИФИ, 2010, т. 2, с. 24—29.
2. Граневский С. Л., Далакова Н. В., Кашежев А. З. и др. // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники*, 2009, № 6, с. 149—153.
3. Созаев В. А., Чернышова Р. А. // *Письма в ЖТФ*, 2005, т. 31, № 10, с. 1—4.
4. Илларионов Э. И., Колобнев Н. И., Горбунов П. З. *Алюминиевые сплавы в авиакосмической технике*. Москва, Наука, 2001, 192 с.
5. Вакилов А. Н., Мамонова М. В., Матвеев А. В., Прудников В. В. *Теоретические модели и методы в физике поверхности*. Учеб. Пособие. Омск: Омский госуниверситет, 2005, 212 с.
6. Матвеев А. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2012, т. 14, № 3, с. 358—376.
7. Матвеев А. В. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2013, № 8, с. 75—85.
8. Матвеев А. В. // *Вестник Омского университета*, 2013, № 4, с. 91—101.
9. Матвеев А. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2011, т. 13, № 3, с. 289—304.
10. Матвеев А. В. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2011, № 1, с. 97—103.
11. Матвеев А. В. // *Вестник Омского университета*. 2011. № 2. С. 62—69.
12. Матвеев А. В. *Моделирование адсорбции металлов*, сборник научных статей. Издательский Дом «LAP LAMBERT Academic Publishing», Германия, 2012, 152 с.
13. Кобелева Р. М., Гельчинский Б. Р., Ухов В. Ф. // *Физика металлов и металловедение*, 1978, т. 45, № 1, с. 25—32.
14. Ferrante J., Smith J. R. // *Surf. Sci.*, 1973, vol. 38, № 1, p. 77—92.
15. Кобелева Р. М., Кобелев А. В., Кузема В. Е. и др. // *Физика металлов и металловедение*, 1976, № 3, с. 493—498.
16. Созаев В. А., Лошицкая К. П., Чернышова Р. А. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2005, № 9, с. 104—108.
17. Матвеев А. В. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2009, № 8, с. 81—87.
18. Вакилов А. Н., Прудников В. В. // *Поверхность. Физика, химия, механика*, 1991, № 12, с. 72—75.
19. *Физические величины, справочник*, под ред. Григорьева И. С., Мейлихова Е. З. Москва, Энергоатомиздат, 1991, 1232 с.

## ABOUT INFLUENCE OF DIELECTRIC PROPERTIES OF THE MEDIUM ON SURFACE CHARACTERISTICS OF ALUMINUM-LITHIUM ALLOYS

©2014 A. V. Matveev

Omsk State University named after F. M. Dostoevsky 644077, Omsk, Mira av., 55 A  
matav@mail.ru

**Abstract.** The density functional method modeling of the atom segregation has been made and the self-consistent calculation of the shift of near-surface ionic planes, the surface energy and the electron work function on the surface of aluminum-lithium alloys has been carried out taking into account effects of the surface segregation. Influence of dielectric properties of the contact medium onto the surface and energy characteristics of the alloys with different concentrations has been investigated.

**Keywords:** segregation, alloy, aluminum, lithium, modeling, density functional.

### REFERENCES

1. Shul'ga A. V. «*Nauchnaya sessiya NIYaU MIFI-2010*», sbornik nauchnykh trudov, Moscow, MIFI, 2010, vol. 2, pp. 24—29.
2. Granevskii S. L., Dalakova N. V., Kashezhev A. Z. i dr. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Seriya: Vakuum, chistye materialy, sverkhprovodniki*, 2009, no. 6, pp. 149—153.
3. Sozaev V. A., Chernyshova R. A. *Pis'ma v ZhTF*, 2005, vol. 31, no. 10, pp. 1—4.
4. Illarionov E. I., Kolobnev N. I., Gorbunov P. Z. *Alyuminievye splavy v aviakosmicheskoi tekhnike*. Moscow, Nauka Publ., 2001, 192 p.
5. Vakilov A. N., Mamonova M. V., Matveev A. V., Prudnikov V. V. *Teoreticheskie modeli i metody v fizike poverkhnosti*. Ucheb. Posobie. Omsk: Omskii gosuniversitet, 2005, 212 p.
6. Matveev A. V. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2012, vol. 14, no. 3, pp. 358—376.
7. Matveev A. V. *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2013, no. 8, pp. 75—85.
8. Matveev A. V. *Vestnik Omskogo universiteta*, 2013, no. 4, pp. 91—101.
9. Matveev A. V. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2011, vol. 13, no. 3, pp. 289—304.
10. Matveev A. V. *J. of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2011, vol. 1, pp. 97—103.
11. Matveev A. V. *Vestnik Omskogo universiteta*, 2011, no. 2, pp. 62—69.
12. Matveev A. V. *Modelirovanie adsorbtsii metallov, sbornik nauchnykh statei*. Izdatel'skii Dom «LAP LAMBERT Academic Publishing», Germaniya, 2012, 152 p.
13. Kobeleva R. M., Gel'chinskii B. R., Ukhov V. F. *The Physics of Metals and Metallography*, 1978, vol. 45, no. 1, pp. 25—32.
14. Ferrante J., Smith J. R. *Surf. Sci.*, 1973, vol. 38, no. 1, p. 77—92.
15. Kobeleva R. M., Kobelev A. V., Kuzema V. E. i dr. *The Physics of Metals and Metallography*, 1976, no. 3, pp. 493—498.
16. Sozaev V. A., Loshitskaya K. P., Chernyshova R. A. *J. of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2005, no. 9, pp. 104—108.
17. Matveev A. V. *J. of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2009, no. 8, pp. 81—87.
18. Vakilov A. N., Prudnikov V. V. *Physics, Chemistry and Mechanics of Surfaces*, 1991, no. 12, pp. 72—75.
19. *Fizicheskie velichiny: spravochnik*, in Grigor'ev I. S., Meilikhov E. Z. (Ed.) Moscow, Energoatomizdat Publ., 1991, 1232 p.

---

Matveev Aleksandr Viktorovich — к. ф.-м. н., доцент кафедры прикладной и медицинской физики, Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского; тел.: +7 (3812) 222839, e-mail: matav@mail.ru

Matveev Alexander V. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of Applied and Medical Physics Department, Omsk F. M. Dostoevsky State University; ph.: (3812) 222839, e-mail: matav@mail.ru