

01;05;11

О соотношении потенциала ионизации и работы выхода: металлы

© С.Ю. Давыдов

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 26 января 2001 г.)

Анализируется связь между энергией ионизации атомов I и работой выхода ϕ металлов, построенных из этих атомов. Энергия перехода $\Sigma = I - \phi$ представляется в виде суммы кинетической K и кулоновской C составляющих. Вклад K рассчитывается в рамках модели однородного газа квазисвободных электронов, затем C определяется по экспериментальным значениям Σ . Расчеты, проведенные для широкого круга металлов, показали, что безразмерные коэффициенты, определяющие величину кулоновского вклада C , мало отличаются для различных групп металлов. Полученные соотношения применены к описанию работы выхода бинарных сплавов.

Попытки расчета работы выхода ϕ чистых металлов с относительно простым и хорошо изученным электронным строением и почти сферической поверхностью Ферми (к каковым относятся, например, щелочные металлы) предпринимались еще в 30-е годы Френкелем [1], а также Таммом и Блохинцевым [2]. Позднее более строгая квантово-механическая теория была разработана Вигнером и Бардиным [3,4]. Им удалось представить энергию обмена и корреляции в однородном электронном газе в виде функции от плотности электронов n_e , что позволило вычислить работу выхода системы ϕ путем дифференцирования энергии по n_e . Идеология, принятая в этих работах, оказала большое влияние на все последующие теоретические исследования. Важным этапом развития теории работы выхода следует считать использование формализма функционала плотности [5]. Было показано, что работа выхода представляет собой сумму двух компонентов: объемного и поверхностного, причем обменно-корреляционное взаимодействие дает вклад как в химический потенциал объема металла, так и в поверхностный барьер. В частности, эффект сил изображения может рассматриваться как исчезновение некоторой части корреляционной энергии, когда один электрон покидает поверхность металла.

Этот формализм, однако, хорошо описывает только ограниченный класс металлов, таких как щелочные или другие $s-p$ -металлы. Основной технологический интерес, однако, представляют тугоплавкие подложки, являющиеся d -металлами. У d -металлов (так же как и у f -металлов) в электронном спектре имеются резонансные $d(f)$ -полосы, приводящие к резкому изменению энергетической плотности состояний подложки в сравнительно узкой области энергий, что трудно описать в рамках формализма функционала плотности. Поэтому результаты, полученные этим методом, давая полезную качественную информацию, позволяют лишь высветить основные тенденции изменения ϕ в функции от плотности электронного газа.

Сложность квантово-механических расчетов работы выхода привела к разработке многочисленных эмпирических и полуэмпирических оценок, т.е. к попыткам

связать величину ϕ с какими-либо характеристиками металла и атомов, составляющих этот металл. Многочисленные примеры подобных оценок приведены в [6]. В настоящей работе сделана попытка полуэмпирическим путем установить корреляцию между потенциалом ионизации атомов, составляющих данный металл, и его работой выхода.

От атома к металлу

Главной энергетической характеристикой атома является потенциал ионизации I , т.е. энергия, необходимая для удаления внешнего электрона атома на бесконечность. При объединении атомов в кристалл атомные уровни сдвигаются и уширяются в зоны. Для металла характеристикой, аналогичной потенциалу ионизации, является работа выхода ϕ , равная энергии удаления электрона с уровня Ферми на бесконечность. Несколько упрощая, можно сказать, что при объединении атомов в кристалл внешний электрон переходит с уровня I на уровень Ферми ϕ . Необходимая для этого энергия перехода есть

$$\Sigma = I - \phi. \quad (1)$$

Так как все взаимодействия кулоновской природы в кристалле зависят от расстояния r между взаимодействующими частицами (электронами, ядрами) как r^{-1} , естественной единицей энергии кулоновского взаимодействия в кристалле является величина e^2/d , где e — заряд электрона, d — расстояние между ближайшими соседями в кристалле. При объединении атомов в кристалл помимо кулоновских сил начинают действовать так называемые объемные силы, возникающие из-за выигрыша системы в кинетической энергии вследствие делокализации (коллективизации) электронов. Последнее утверждение легко понять, исходя из соотношения неопределенностей. Действительно, в атоме неопределенность положения электрона определяется радиусом его орбиты R , а неопределенность присущего ему импульса $\Delta p \sim \hbar/R$ (\hbar — постоянная Планка). В металле

неопределенность в координате стремится к бесконечности, так как электрон, находящийся в зоне проводимости, может путешествовать по всему кристаллу. Это понижает кинетическую энергию электронов металла, и именно этот эффект лежит в основе металлической связи. Так как для квазисвободного электронного газа энергия Ферми $\varepsilon_f = \hbar^2 k_f^2 / 2m$ (m — масса электрона) и вектор Ферми $k_f \sim d^{-1}$, легко понять, что естественной единицей измерения вклада объемных сил в энергию Σ является величина \hbar^2 / md^2 [7]. Тогда энергия перехода Σ может быть представлена в виде

$$\Sigma = C + K, \quad C = D(e^2/d), \quad K = B(\hbar^2/md^2), \quad (2)$$

где C и K — кулоновский и кинетический вклады соответственно, D и B — безразмерные коэффициенты.

Наиболее сложной проблемой для любой многоэлектронной системы является расчет обменно-корреляционного взаимодействия, тогда как вклад объемных сил определяется главным образом статистикой Ферми–Дирака. Предположим вслед за Харрисоном и Уиллсом [8,9], что энергия Ферми металла определяется квазисвободными электронами, энергию которых можно представить в виде

$$E(k) = \varepsilon_s - \frac{3}{4} \frac{\hbar^2 \pi^2}{md^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (3)$$

где k — квазиволновой вектор; ε_s — энергия внешнего s -уровня, формирующего зону проводимости, отсчитываемая от уровня вакуума.

Тогда в рамках одноэлектронного приближения мы можем сопоставить с величиной потенциала ионизации I значение ($-\varepsilon_s$), а работой выхода ϕ — величину $E_f \equiv E(k_f)$, взятую с обратным знаком, т. е. $\Sigma = (E_f - \varepsilon_s)$. С другой стороны, $\Sigma = K$, так как в одноэлектронном приближении $C = 0$. Из соотношения (3) найдем

$$B = \frac{1}{2} (\xi^2 - 3\pi^2/2), \quad \xi = aZ_s^{1/3}, \quad (4)$$

где Z_s — число электронов в s -зоне, $a = (3\sqrt{2}\pi^2)^{1/3}$ для fcc - и hcp - и $a = (9\sqrt{3}\pi^2/4)^{1/3}$ для bcc -решеток [8,9].

Как следует из выражения (4), величина B зависит лишь от типа решетки и числа заполнения зоны Z_s , меняющегося от 1 до 2, причем B возрастает пропорционально $Z_s^{2/3}$. При $Z_s = 1$ коэффициент $B = -1.37$ для fcc - и hcp -структур и $B = -1.71$ для bcc ; при $Z_s = 2$ получим соответственно $B = 2.17$ и 1.64 , причем в нуль B обращается при $Z_s^* = 1.36$ для fcc , hcp и $Z_s^* = 1.48$ для bcc -решеток. Изменение знака коэффициента B с минуса на плюс отвечает соответствующему изменению знака разности ($E_f - \varepsilon_s$): при полузаполненной зоне ($Z_s = 1$) уровень ε_s лежит выше уровня E_f , в заполненной зоне ($Z_s = 2$) взаиморасположение уровней обратное.

Вычисляя коэффициент B и тем самым кинетический вклад K однородного газа невзаимодействующих электронов в энергию перехода Σ по формулам (2), (4), мы

Таблица 1. Результаты расчета кулоновского C и кинетического K вкладов в энергию перехода Σ и коэффициента D для щелочных ($Z_s = 1$) и щелочно-земельных металлов ($Z_s = 2$), металлов группы цинка ($Z_s = 2$) и группы алюминия ($Z_p = 1$)

Металл	Σ , eV	K , eV	C , eV	D	K/C
Li	3.01	-1.42	4.43	0.93	-0.32
Na	2.79	-0.97	3.76	0.96	-0.26
K	2.12	-0.63	2.75	0.87	-0.21
Rb	2.02	-0.55	2.57	0.87	-0.18
Cs	2.08	-0.47	2.55	0.93	-0.18
Be	5.40	3.35	2.05	0.32	1.63
Mg	4.00	1.61	2.39	0.53	0.67
Ca	3.31	1.06	2.25	0.62	0.47
Sr	3.34	0.89	2.45	0.73	0.36
Ba	2.72	0.66	2.06	0.62	0.32
Zn	5.15	2.34	2.81	0.52	0.83
Cd	4.89	1.86	3.03	0.63	0.61
Hg (<i>hcp</i>)	5.92	1.82	4.10	0.86	0.44
Al	1.74	-1.28	3.02	0.60	-0.42
Ga (<i>fcc</i>)	2.04	-1.76	3.80	0.64	-0.46
(<i>bcc</i>)	2.00	-2.18	4.22	0.72	-0.52
In (<i>fcc</i>)	1.99	-0.99	2.98	0.67	-0.33
(<i>bcc</i>)	1.99	-1.23	3.22	0.73	-0.38
Tl	2.41	-0.87	3.28	0.79	-0.27

можем далее найти кулоновскую составляющую C из соотношения (1), воспользовавшись экспериментальными данными по энергиям ионизации и работам выхода. Вычисленный таким образом коэффициент D формально содержит все поправки, связанные как с обменно-корреляционным взаимодействием, так и с неоднородностью электронного газа (т. е. наличием поверхности).¹

Экспериментальные значения энергии перехода Σ и результаты расчета кинетического K и кулоновского C вкладов, их соотношение и значения коэффициента D приведены в табл. 1–3. Данные по потенциалам ионизации и работам выхода (для поликристаллов) взяты из справочника [10], расстояния между ближайшими соседями приведены в [11]. Значения заполнения s -зон Z_s выбирались так же, как и в работах [8,9,12]. Так, для щелочных металлов $Z_s = 1$, для металлов второй группы $Z_s = 2$, для переходных металлов и лантаноидов $Z_s = 1.5$. В металлах группы алюминия внешним является один p -электрон (здесь мы используем ту же оценку, что и для s -электронов, положив $Z_s = 1$).

Расчет показывает, что параметры e^2/d и \hbar^2/md^2 задают естественную шкалу энергий, так как коэффициенты D и B принимают значения порядка единицы. Для групп металлов одинаковой природы отличие кулоновских коэффициентов D не слишком значительно, в особенности в рядах переходных металлов. Для щелочных

¹ Включение поправки на неоднородность электронного газа в кулоновскую составляющую C , строго говоря, неправомерно, так как эта поправка должна быть пропорциональна d^{-2} , а не d^{-1} . Мы, однако, полагаем, что подобная операция не вносит существенной ошибки в наши расчеты.

Таблица 2. То же, что в табл. 1, но для переходных металлов ($Z_s = 1.5$)

Металл	Σ, eV	K, eV	C, eV	D	K/C
Sc	3.26	0.36	2.90	0.66	0.12
Ti	2.87	0.45	2.42	0.49	0.19
V	2.62	0.07	2.55	0.46	0.03
Cr	2.19	0.08	2.11	0.37	0.04
Mn (<i>fcc</i>)	3.60	0.34	3.26	0.51	0.10
(<i>bcc</i>)	3.60	0.10	3.50	0.55	0.03
Fe	3.59	0.08	3.51	0.60	0.02
Co	3.45	0.60	2.85	0.49	0.21
Ni	3.14	0.61	2.53	0.44	0.24
Cu	3.33	0.58	2.75	0.49	0.21
Y	2.92	0.30	2.62	0.65	0.11
Zr	2.73	0.38	2.35	0.52	0.16
Nb	2.77	0.06	2.71	0.54	0.02
Mo	2.79	0.06	2.73	0.51	0.02
Tc	—	0.51	—	—	—
Ru	2.77	0.54	2.23	0.41	0.24
Rh	2.71	0.52	2.19	0.41	0.24
Pd	3.54	0.50	3.04	0.58	0.16
Ag	3.27	0.45	2.82	0.57	0.16
Lu	2.10	0.32	1.78	0.42	0.18
Hf	3.27	0.39	2.88	0.63	0.14
Ta	3.77	0.06	3.71	0.74	0.02
W	3.44	0.06	3.38	0.64	0.02
Re	2.88	0.50	2.38	0.45	0.21
Os	4.03	0.46	3.57	0.66	0.13
Ir	3.78	0.51	3.27	0.61	0.16
Pt	3.64	0.49	3.15	0.61	0.16
Au	4.13	0.46	3.67	0.73	0.13

Таблица 3. То же, что в табл. 1, но для лантаноидов ($Z_s = 1.5$)

Металл	Σ, eV	K, eV	C, eV	D	K/C
La	2.28	0.27	2.01	0.52	0.13
Ce	2.84	0.28	2.56	0.65	0.11
Pr	2.77	0.29	2.48	0.63	0.12
Nd	2.33	0.28	2.05	0.52	0.14
Pm	—	—	—	—	—
Sm (<i>hcp</i>)	2.94	0.29	2.65	0.66	0.11
(<i>bcc</i>)	2.94	0.04	2.90	0.72	0.01
Eu	3.17	0.03	3.14	0.86	0.01
Gd	3.05	0.29	2.76	0.68	0.11
Tb	2.71	0.31	2.40	0.59	0.13
Dy	2.69	0.31	2.38	0.58	0.13
Ho	2.80	0.31	2.49	0.60	0.12
Er	2.86	0.31	2.55	0.61	0.12
Tm	3.06	0.30	2.76	0.68	0.11
Yb	3.88	—	—	—	—
Lu	2.10	0.32	1.79	0.42	0.18

металлов среднее арифметическое значение коэффициентов $\bar{D} \cong 0.91$; для 3*d*-металлов — $\bar{D} \cong 0.51$, для 4*d* — $\bar{D} \cong 0.52$, для 5*d* — $\bar{D} \cong 0.61$, для лантаноидов — $\bar{D} \cong 0.62$; для группы бериллия, где различия между коэффициентами максимальны, $\bar{D} \cong 0.56$; для группы

цинка, где различия также велики, $\bar{D} \cong 0.67$; для группы алюминия $\bar{D} \cong 0.69$. Видно, что и межгрупповой разброс значений \bar{D} не слишком значителен.

Интересно отметить, что отрицательные значения кинетического вклада K получены только для щелочных металлов и металлов группы алюминия, у атомов которых на внешней орбитали находится один электрон. Для всех металлов, кроме бериллия, отношение $\eta \equiv K/C < 1$. В ряду щелочных металлов, металлов групп бериллия и цинка это отношение плавно убывает при переходе от легких элементов к тяжелым (табл. 1). Так как $\eta \propto d^{-1}$, такое поведение объясняется ростом постоянной решетки в том же ряду. Это утверждение справедливо и для металлов группы алюминия: если элементы группы расположить в соответствии с величиной постоянной решетки, то получим ряд Ga–Al–In–Tl. Из табл. 1 следует, что в том же ряду отношение η убывает. У переходных металлов и лантаноидов, имеющих структуры *fcc* и *hcp*, K/C меняется в пределах от 0.10 до 0.24. Для объемно центрированных решеток отношение K/C составляет 0.01–0.03. Столь малые значения K/C для *bcc*-структур объясняются чрезвычайно малым кинетическим вкладом K , так как в данном случае значения $Z_s = 1.5$, принятые в расчете, очень близки к критическому значению $Z_s^* = 1.48$. В случае *d*- и *f*-металлов однозначная связь параметра η с постоянной решетки не просматривается.

От металла к сплаву

В качестве иллюстрации применения полученных результатов рассмотрим бинарные непрерывные твердые растворы замещения M_1 – M_2 . Предположим, что постоянная решетки твердого раствора изменяется с концентрацией по закону Вегарда [13], т. е. линейно,

$$d(x) = xd_1 + (1-x)d_2, \quad (5)$$

где x и $(1-x)$ — концентрации компонентов M_1 и M_2 соответственно.

Тогда эффективную работу выхода сплава $\phi(x)$ можно представить в виде

$$\phi(x) = xI_1 + (1-x)I_2 - \Sigma(x),$$

$$\Sigma(x) = [e^2/d(x)] \cdot [xD_1 + (1-x)D_2]. \quad (6)$$

Легко видеть, что предложенное для $\phi(x)$ выражение нелинейно по концентрации. Наклон концентрационной зависимости работы выхода есть

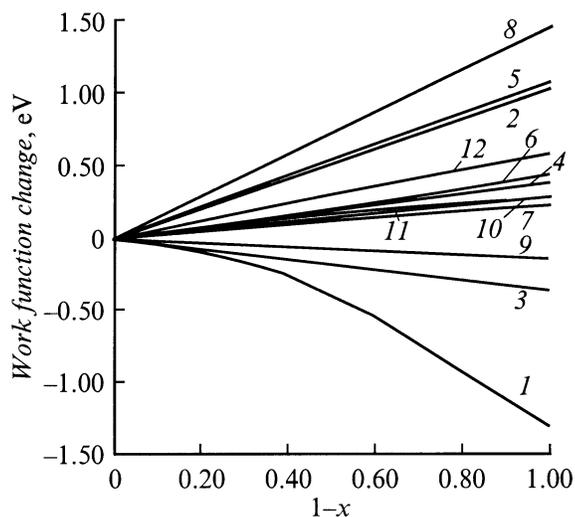
$$\partial\phi(x)/\partial x = I_1 - I_2 - \partial\Sigma(x)/\partial x,$$

$$\partial\Sigma(x)/\partial x = d(x)^{-2} [2xD_1d_1 - 2(1-x)D_2d_2$$

$$+ (1-2x)(D_1d_2 + D_2d_1)], \quad (7)$$

а вторая производная равна

$$\partial^2\phi(x)/\partial x^2 = [2/d(x)^2] (d_1 - d_2)(d_1D_2 - d_2D_1). \quad (8)$$



Изменение работы выхода $\Delta\phi$ сплавов $M_{1,x} = -M_{2,(1-x)}$ в функции от концентрации x компоненты M_1 : 1 — Na—K, 2 — Ti—Re, 3 — Rb—Cs, 4 — Zr—Mo, 5 — Zr—Re, 6 — Mo—Rh, 7 — Mo—W, 8 — Hf—Re, 9 — Ta—Nb, 10 — Cd—Bi, 11 — Tl—Pb, 12 — In—Bi. Кривые 10 и 11 практически сливаются.

Из выражения (8), в частности, следует, что с изменением концентрации знак второй производной не меняется, следовательно кривая $\phi(x)$ либо выпуклая, либо вогнутая. С точки зрения настоящей модели всякое немонотонное изменение работы выхода бинарной системы связано с какими-либо химическими превращениями в сплаве. Из (6) и (7) следует также, что чем меньше различаются параметры D и d компонентов сплава, тем ближе зависимость $\phi(x)$ к линейной.

Результаты расчетов для ряда соединений представлены на рисунке. Сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными [6] (см. раздел "Сплавы" и рис. 103–113, там же даны ссылки на оригинальные работы) показывает вполне удовлетворительное согласие, но с учетом того обстоятельства, что значения работ выхода компонентов бинарного сплава, приведенные в [10] и в оригинальных работах, цитированных в [6], иногда расходятся.

Таким образом, в настоящей работе предпринята попытка связать две фундаментальные характеристики: потенциал ионизации I атома и работу выхода металла ϕ . Рассчитав кинетический вклад K в энергию перехода Σ в рамках приближения однородного газа квазисвободных электронов, мы определили, воспользовавшись экспериментальными значениями Σ , кулоновский вклад C , включив в него также поправку на неоднородность. Анализ, проведенный для широкого круга металлов, показал, что коэффициент D , определяющий кулоновский вклад, имеет порядок единицы и мало различается для различных групп металлов. Последнее обстоятельство дает основание утверждать, что рассмотренный подход к описанию работы выхода вполне приемлем.

Работа выполнена в рамках федеральной программы "Поверхностные атомные структуры" (проект № 4.5.99).

Список литературы

- [1] Frenkel J. // Zs. Physik. 1928. Vol. 49. N 1. P. 31–42.
- [2] Tamm J., Blochinzhev D. // Zs. Physik. 1932. Vol. 77. N 7. P. 424–440.
- [3] Wigner E., Bardeen J. // Phys. Rev. 1935. Vol. 48. N 1. P. 84–87.
- [4] Bardeen J. // Phys. Rev. 1936. Vol. 49. N 9. P. 653–663.
- [5] Lang N.D. // Solid State Physics / Ed. H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull. 1973. Vol. 28. P. 225–308.
- [6] Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. 4-е изд. Киев: Наукова думка, 1981. 500 с.
- [7] Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. М.: Мир, 1983. Т. 2. 334 с.
- [8] Wills J.M., Harrison W.A. // Phys. Rev. B. 1983. Vol. 28. N 8. P. 4363–4373.
- [9] Wills J.M., Harrison W.A. // Phys. Rev. B. 1983. Vol. 29. N 10. P. 5486–5490.
- [10] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [11] Куммель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.
- [12] Davydov S.Y., Tikhonov S.K. // Surf. Sci. 1997. Vol. 371. N 1. P. 157–167.
- [13] Ормонт Б.Ф. // Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа, 1968. 488 с.