

01

## К вопросу о влиянии вакансий на характеристики металла. Работа выхода и поверхностная энергия

© В.В. Погосов

Запорожский национальный технический университет,  
Запорожье, Украина

E-mail: vpogosov@zntu.edu.ua

(Поступила в Редакцию 4 сентября 2018 г.)

В рамках метода функционала плотности предложен простой метод определения зависимости работы выхода электронов и удельной поверхностной энергии металла от относительной концентрации внутренних вакансий  $c_v$ . Сохраняя стиль модели стабильного желе, в одномерный функционал в качестве „zero-point energy“ вводится рассчитанный вначале объемный сдвиг дна зоны проводимости  $\epsilon^{(0)} \propto c_v$  в конкретном однородном металле. С использованием величины  $c_v$  в качестве малого параметра, найдены линейные поправки к указанным величинам. При этом коэффициенты разложения выражаются через характеристики бездефектного металла. Вычисления для Na и Al проведены методом Кона–Шема. В термодинамическом пределе построены температурные зависимости характеристик Al.

DOI: 10.21883/FTT.2019.02.47117.249

### 1. Введение

Характеристики металла чувствительны к наличию дефектов [1–3]. Влияние тепловых вакансий на удельное сопротивление  $\rho$  металла определяется из экспериментов по остаточному сопротивлению. Полагая аддитивными вклады в рассеяние электронов на различных дефектах малых концентраций (правило Маттиссена) [1], и основываясь на термодинамическом определении концентрации вакансий, зависимость электрического сопротивления от концентрации вакансий можно представить в виде

$$\rho(c_v) = \rho^0(1 + \alpha_\rho c_v), \quad (1)$$

где  $\rho^0$  — значение сопротивления при комнатной температуре. Используя известные величины  $\rho^0 = 4.70 \cdot 10^{-8}$  и  $2.82 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$  [2], имеем интервалы экспериментальных значений коэффициента  $\alpha_\rho = 40$ –44 и 39–100 для Na и Al соответственно. Зависимость (1) наряду с температурной зависимостью сопротивления наиболее интересна вблизи точки плавления, где понятие вакансии еще является вполне определенным для кристаллического состояния, а концентрации вакансий максимальны. После плавления, по-видимому, следует говорить о „квазивакансиях“, концентрация которых продолжает увеличиваться с ростом температуры [4].

Вакансия в металле для электронов представляет собой потенциальный „бугор“, а для позитронов — яму. Расчеты фаз рассеяния электронных волн на моновакансии в различных приближениях проводились неоднократно. В частности, методом Кона–Шема в модели стабильного желе нами также найдены фазы рассеяния электронов на уединенной вакансии [5]. Это дало возможность оценить вакансионный вклад в электрическое сопротивление:  $\alpha_\rho = 39$  и 29 для Na и Al соответственно.

Рассчитанные фазы рассеяния позволяют определить также смещения дна зон проводимости  $\epsilon^{(0)}$  электронов [5] и позитронов [6], обусловленные наличием системы некоррелированных и упорядоченных в сверхрешетку вакансий в однородном металле (без учета поверхности). Величину  $\epsilon^{(0)}$  можно охарактеризовать как начало отсчета энергии электронов в дефектном металле. В [7,8] предложен подход, в котором дополнительно учитывается решение вариационной задачи для неоднородного металла с однородным объемом пониженной плотности вследствие наличия вакансий. На основании интуитивных соображений эффективная работа выхода электронов  $W_{\text{eff}}$  из металла представлялась в виде суммы

$$W_{\text{eff}} = W + \delta W_v^{\text{bulk}}, \quad (2)$$

где  $W$  — рассчитываемая методом функционала плотности характеристика, состоящая из объемной компоненты и поверхностного дипольного барьера, а

$$\delta W_v^{\text{bulk}} = -\epsilon^{(0)}.$$

По измерениям температурной зависимости работы выхода электронов, поверхностной энергии металла и энергии образования вакансии зависимости вида (1) для этих величин до сих пор не приводились. Зависимость именно от величины  $c_v$  дает информацию о взаимодействии вакансий, а также представляет интерес для неравновесных ситуаций. В ранних экспериментах с металлическими системами [9] наблюдалось самопроизвольное упорядочивание вакансий, что явно указывает на проявление корреляций между ними. Например, для простой кубической сверхрешетки и концентраций  $c_v \geq 10^{-3}$  каждая из вакансий испытывает существенное воздействие со стороны поля „хвостов“ фридлевских осцилляций электронной плотности от ближайших вакансий-соседей [5]. В кластерах-многогранниках с

числом атомов  $N \geq 100$  при поверхностном плавлении (предплавлении) наблюдается диффузия вакансий вдоль ребер [10,11], а с повышением температуры возможна также диффузия поверхностных вакансий в объем [12]. Наличие даже одной внутренней вакансии при  $N = 100$  приводит к аномально высокому значению  $c_v = 10^{-2}$ , а сам кластер становится вакансионной элементарной ячейкой.

Целью данной работы является адаптация популярной модели стабильного желе [13,14]) бездефектного металла для металла, содержащего вакансии, а также обоснование и построение последовательной процедуры нахождения вакансионной зависимости вида (1) для работы выхода электронов и поверхностной энергии, сохраняя при этом стиль модели стабильного желе.

## 2. Бездефектный металл

В модели стабильного желе (SJ) энергия большого сферического бездефектного металлического кластера, содержащего  $N$  атомов и находящегося в вакууме, записывается в виде функционала неоднородной электронной концентрации  $n(r)$ :

$$E_N[n(r)] = \frac{e}{2} \int dr \phi(r) [n(r) - n_+(r)] + G_N[n(r)] - \tilde{\epsilon} \int dr n_+(r) + \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} \int dr \theta(r - R_N) n(r), \quad (3)$$

где  $e$  — единичный положительный заряд,  $\phi(x)$  — электростатический потенциал в модели обычного желе ( $J$ ) [15]; распределение отрицательных  $n(r)$  и положительных

$$n_+(r) = \bar{n} \theta(r - R_N) \quad (4)$$

зарядов является одномерным;  $\theta(x) = \{1, x \leq 0; 0, x > 0\}$  — единичная ступенчатая функция Хевисайда,

$$\bar{n} = \left( \frac{4}{3} \pi r_s^3 \right)^{-1} \quad (5)$$

— концентрация электронов в объеме. Здесь  $r_s$  — среднее расстояние между электронами однородного (бездефектного) металла, а радиус кластера в капельной модели (Liquid Drop Model)

$$R_N = N^{1/3} r_0, \quad (6)$$

где  $r_0 = Z^{1/3} r_s$  — радиус ячейки Вигнера–Зейтца,  $Z$  — валентность металла.

В выражении (3) функционалу полной энергии  $E_N[n]$  соответствует энергия  $\epsilon = \epsilon_J + \epsilon_M + \bar{\omega}_R$ , приходящаяся на один электрон, а универсальному функционалу  $G_N[n]$  — энергия обычного желе  $\epsilon_J$ , равная сумме кинетической ( $\epsilon_i$ ) и обменно-корреляционной ( $\epsilon_{xc}$ ) энергий [16];  $\tilde{\epsilon} = 3Ze^2/5r_0$  — энергия самоотталкивания положительно заряженного фона в каждой ячейке Вигнера–Зейтца

$$\langle \delta v \rangle_{\text{WS}} = \tilde{\epsilon} + \epsilon_M + \bar{\omega}_R \quad (7)$$

— разница между псевдопотенциалом ионной решетки и электростатическим потенциалом положительно заряженного фона, усредненная по объему ячейки

$$\epsilon_M = -9Ze^2/10r_0 \quad (8)$$

— средняя энергия Маделунга или электростатическая энергия системы точечных ионов, погруженных в однородный отрицательно заряженный фон концентрации  $\bar{n}$ ;

$$\bar{\omega}_R = 2\pi e^2 \bar{n} r_c^2 \quad (9)$$

— средняя величина некулоновской части псевдопотенциала Ашкрофта,  $r_c$  — радиус кора [13]. Величина  $r_c$  находится из условия

$$P = 0 \quad (10)$$

для давления  $P$  в металле при  $R_N \rightarrow \infty$  и равновесных (экспериментальных) значениях  $r_s^0$  (см. табл. 1 в [25]).

Здесь и далее чертой сверху обозначены значения величин в объеме однородного металла. Все характеристики бездефектного кластера определяются в результате минимизации одномерного функционала (3).

Входными данными модели являются  $r_s$  и  $Z$ . Напомним, что величина  $\langle \delta v \rangle_{\text{WS}}$  сильно отличается для различных металлов. Например,  $\langle \delta v \rangle_{\text{WS}} = -0.06$  и  $-2.49$  eV для Na и Al соответственно.

## 3. Внутренние вакансии в металле

Руководствуясь механизмом „выдувания“ вакансий, будем считать, что число атомов в образце не зависит от наличия вакансий; концентрация атомов в межвакансионном объеме такая же, как и в отсутствии вакансий [7,8], а вакансии распределены в виде сверхрешетки.

Энергия сферы, содержащей  $N$  атомов, а также  $N_v$  вакансий, „центры“ которых определяются радиус-векторами  $\mathbf{R}_i$ , записывается в виде функционала

$$E_{N,v}[n(\mathbf{r})] = \frac{e}{2} \int d\mathbf{r} \phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_i) [n(\mathbf{r}, \mathbf{R}_i) - n_+(\mathbf{r}, \mathbf{R}_i)] + G[n(\mathbf{r}, \mathbf{R}_i)] - \tilde{\epsilon} \int d\mathbf{r} n_+(\mathbf{r}, \mathbf{R}_i) + \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} \int d\mathbf{r} [\theta(r - R_{N,v}) - \theta(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i| - r_0)] n(\mathbf{r}, \mathbf{R}_i), \quad (11)$$

$$i = 1, 2, \dots, N_v.$$

Радиус сферы  $R_{N,v} > R_i$  определяется из условия

$$\frac{4}{3} \pi R_{N,v}^3 = (N + N_v) \frac{4}{3} \pi r_0^3; \quad R_{N,v} = R_N (1 + c_v)^{1/3}, \quad c_v = N_v/N \ll 1. \quad (12)$$

Сохраняя стиль модели SJ, пространственное распределение зарядов в выражении (11), соответствующее дефектному кластеру, можно записать в виде

$$n_+(\mathbf{r}, \mathbf{R}_i) = \bar{n} \theta(r - R_{N,v}) + \delta n_+(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i),$$

$$\delta n_+(\mathbf{r}, \mathbf{R}_i) = -\bar{n}\theta(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i| - r_0),$$

$$n(\mathbf{r}, \mathbf{R}_i) = n(r - R_{N,v}) + \delta n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i). \quad (13)$$

Только для вакансии, находящейся в центре сферы, распределение электронов является не трехмерным, а одномерным  $\delta n = \delta n(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)$ . Распределение зарядов удовлетворяет условиям нормировок

$$\int d\mathbf{r} n(r - R_{N,v}) = Z(N + N_v),$$

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r} \delta n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) &= \int d\mathbf{r} \delta n_+(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \\ &= -\frac{4}{3} \pi r_0^3 \bar{n} N_v = -ZN_v. \end{aligned} \quad (14)$$

В отличие от функционала (3), функционал (11) является трехмерным, что делает численное решение оптимизационной задачи весьма трудоемким.

#### 4. Однородный псевдометалл

При построении функционала SJ в [13] использовано усреднение электрон-ионного псевдопотенциального взаимодействия по обычной ячейке Вигнера–Зейтца радиусом  $r_0$  (приближение среднего поля). Поступим аналогично и в случае наличия вакансий.

Вакансионный вклад представим в виде суммы

$$\varepsilon^{(0)} = T_0 + \langle \delta v_{\text{eff},v} \rangle_v, \quad (15)$$

где  $T_0$  — энергия основного состояния электрона в сверхячейке радиуса

$$R_v = r_0 c_v^{-1/3},$$

вычисляемая в приближении потенциала нулевого радиуса, а  $\langle \delta v_{\text{eff},v} \rangle_v$  — усредненный по объему такой ячейки вклад потенциальной энергии от электрон-вакансионного потенциала (рис. 1) [5]. Теперь величина  $\varepsilon^{(0)}$  может быть включена в функционал наряду со стабилизационным потенциалом  $\langle \delta v \rangle_{\text{WS}}$ .

В соответствии с этим заменим (11) функционалом с одномерными распределениями зарядов, как и в выражении (3):

$$\begin{aligned} E_{N,v}[n(r)] &= \frac{e}{2} \int d\mathbf{r} \phi(r)[n(r) - n_+(r)] + G[n(r)] \\ &- \tilde{\varepsilon} \int d\mathbf{r} n_+(r) + [\langle \delta v \rangle_{\text{WS}} + \varepsilon^{(0)}] \int d\mathbf{r} \theta(r - R_{N,v})n(r). \end{aligned} \quad (16)$$

Для функционала (16) можно предложить аббревиатуру „SJ + v“.

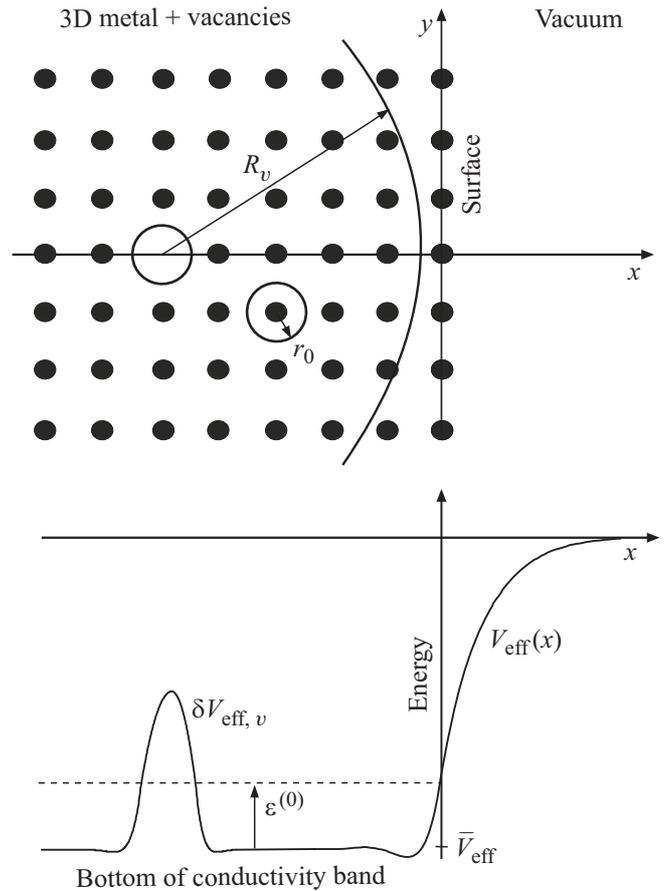


Рис. 1. Профиль ионной решетки с приповерхностной вакансией и энергетическая диаграмма электронов.

Выражения (3) и (4) отличаются не только наличием „zero-point energy“  $\varepsilon^{(0)}$  в (16), но также и средней плотностью вещества в металле при одном и том же  $N$  (сравнить (6) и (12)). Входными данными модели SJ + v (16) являются  $r_s$ ,  $Z$  и  $c_v$  ( $\varepsilon^{(0)} \propto c_v$ ). Для такого псевдометалла величина радиуса кора псевдопотенциала  $r_c$  должна быть зависящей от  $c_v$ .

Для полубесконечного металла [ $R_{N,v}, N \rightarrow \infty$ ; ось  $x = r - R_{N,v}$  перпендикулярна поверхности раздела металл ( $x \leq 0$ ) — вакуум ( $x > 0$ )] равновесный профиль электронов  $n(x)$  находится в результате совместного решения системы уравнений Кона–Шема с эффективным потенциалом (рис. 1)

$$v_{\text{eff}}(x) = e\phi(x) + v_{\text{xc}}(x) + [\langle \delta v \rangle_{\text{WS}} + \varepsilon^{(0)}] \theta(x) \quad (17)$$

и уравнения Пуассона.

В соответствии с (12) и условием электронейтральности для такого псевдометалла концентрация зарядов в объеме металла „в среднем“ понижена. При  $x \rightarrow -\infty$

$$n(x) \rightarrow \bar{n} = \bar{n}_+ = \frac{Z\bar{n}_a}{1 + c_v}, \quad (18)$$

где  $n_a$  — концентрация атомов (ионов).

Рассчитанные методом Кона–Шема величины для бездефектного металла — составляющие формул (29)–(32), а также „вакансионные“ коэффициенты  $\alpha_W$  и  $\alpha_\sigma$

Металл	$r_s^0, a_0$	$W^0, \text{eV}$	$\frac{\Delta W}{\Delta \bar{n}} \bar{n}^0, \text{eV}$	$\frac{\varepsilon^{(0)}}{c_v}, \text{eV}$	$\alpha_W$	$\sigma^0, \text{erg/cm}^2$	$\frac{\Delta \sigma}{\Delta \bar{n}} \bar{n}^0, \text{erg/cm}^2$	$\alpha_\sigma$
Na	3.99	2.93	0.63	4.10	-1.61	171	169	-3.77
Al	2.07	4.30	0.56	13.3	-3.22	926	592	-9.77

После того как вычислены точные профили распределений электронов и потенциалов рассчитывается работа выхода

$$W = -\bar{v}_{\text{eff}} - \bar{\varepsilon}_F, \quad \bar{\varepsilon}_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \bar{n})^{2/3} \quad (19)$$

и удельная поверхностная энергия

$$\sigma = \sigma_J + \left[ \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} + \varepsilon^{(0)} \right] \int_{-\infty}^0 dx [n(x) - \bar{n}], \quad (20)$$

где  $\sigma_J$  — функционал, соответствующий обычному желе, содержащий кинетическую, обменно-корреляционную энергию и электростатическую компоненту. В этот функционал следует подставлять точные электронные профили, соответствующие минимуму функционала (16).

Можно предложить аналитический метод решение задачи, не выполняя непосредственно минимизацию функционала (16).

## 5. Аналитический подход

В соответствии с теорией возмущения, когда наличие вакансий рассматривается как малое возмущение, ограничиваясь приближением среднего поля, достаточно воспользоваться результатом минимизации функционала (3) и профилями электронов и потенциалов бездефектного металла. Применение такой процедуры справедливо при вычислении только линейных по  $c_v$  поправок к его характеристикам.

Представим  $\bar{n}_+$  и  $\bar{n}$  в виде

$$\begin{aligned} \bar{n}_+(c_v) &= \bar{n}_+^0 + \bar{n}_+^1 c_v + O(c_v^2), \\ \bar{n}(c_v) &= \bar{n}^0 + \bar{n}^1 c_v + O(c_v^2), \end{aligned} \quad (21)$$

где  $\bar{n}^0$  — концентрация электронов бездефектного металла [совпадает с (5)].

Из разложения по малым  $c_v$  в (18), используя (21), получим тривиальные равенства

$$\begin{aligned} \bar{n}_+^0 &= \bar{n}^0, \\ \bar{n}_+^1 &= \bar{n}^1 = -\bar{n}^0. \end{aligned} \quad (22)$$

В псевдопотенциальном описании металла представим также

$$r_c(c_v) = r_c^0 + r_c^1 c_v, \quad (23)$$

где  $r_c^0$  соответствует бездефектному металлу. Величину  $r_c^1$  несложно определить из уравнения для внутреннего давления в металле  $P = -\bar{n}^2 d\varepsilon/d\bar{n}$ . Разложим  $P$  по

степеням  $c_v$

$$P(c_v) = P^0 + \left[ \frac{\partial P^0}{\partial \bar{n}^0} \bar{n}^1 + \frac{\partial P^0}{\partial \bar{n}_+^0} \bar{n}_+^1 + \frac{\partial P^0}{\partial r_c^0} r_c^1 \right] c_v + O(c_v^2), \quad (24)$$

где  $\bar{n}^1, \bar{n}_+^1$  определяются (22). Используя условие отсутствия металлического пара  $P^0 = 0$ ,

$$P(c_v) = 0, \quad (25)$$

определение объемного модуля сжатия  $B$ , а также выражения

$$\frac{dP}{d\bar{n}_a} = \frac{\partial P}{\partial \bar{n}} \frac{d\bar{n}}{d\bar{n}_a} + \frac{\partial P}{\partial \bar{n}_+} \frac{d\bar{n}_+}{d\bar{n}_a} = \frac{B}{\bar{n}},$$

получаем

$$\frac{\partial P^0}{\partial r_c^0} r_c^1 = B^0. \quad (26)$$

С другой стороны, используя (9), имеем

$$\frac{\partial P}{\partial r_c} = -4\pi e^2 \bar{n}^2 r_c, \quad (27)$$

что приводит к

$$r_c^1 = \frac{-B^0}{4\pi e^2 (\bar{n}^0)^2 r_c^0}. \quad (28)$$

Для Al  $r_c^1 \approx -0.05 a_0$ , где  $a_0$  — борковский радиус.

Неравенство  $r_c(c_v) < r_c^0$  можно прокомментировать следующим образом. Появление вакансий, а затем последующее усреднение плотности вещества приводит к уменьшению внутреннего давления в псевдометалле, который становится как бы разреженным. Давление становится отрицательным ( $P(c_v) < P^0 = 0$ ) и псевдометалл теряет стабильность. В соответствии с (27) давление можно повысить, уменьшив радиус кора. Следовательно, условие (25) выполняется только при отрицательных значениях  $r_c^1$ .

Аналогично сопротивлению (21) представим работу выхода электронов и поверхностную энергию металла, содержащего вакансии, в виде

$$\begin{aligned} W &= W^0 + W^1 c_v \equiv W^0 (1 + \alpha_W c_v), \\ \sigma &= \sigma^0 + \sigma^1 c_v \equiv \sigma^0 (1 + \alpha_\sigma c_v), \end{aligned} \quad (29)$$

где  $\alpha_W = W^1/W^0$  и  $\alpha_\sigma = \sigma^1/\sigma^0$ . Далее, выполняя разложение в (19) по малым  $\bar{n}^1 c_v$  и используя (22), имеем для поправки к работе выхода

$$W^1 c_v = -\frac{dW^0}{d\bar{n}^0} \bar{n}^0 c_v - \varepsilon^{(0)}. \quad (30)$$

Аналогично, для поверхностной энергии (20), получим

$$\sigma^0 = \sigma_J^0 + \langle \delta v \rangle_{WS}^0 \int_{-\infty}^0 dx [n^0(x) - \bar{n}^0], \quad (31)$$

$$\sigma^1 c_v = -\frac{d\sigma^0}{d\bar{n}^0} \bar{n}^0 c_v + \varepsilon^{(0)} \int_{-\infty}^0 dx [n^0(x) - \bar{n}^0]. \quad (32)$$

Выражения (30)–(32) представляют собой результат последовательного нахождения вакансионной зависимости работы выхода и поверхностной энергии в рамках модели SJ + v.

### 6. Вычисления

В таблице приведены рассчитанные характеристики бездефектного металла и коэффициенты первых вакансионных поправок  $\alpha_W$  и  $\alpha_\sigma$  для Na и Al. В формулах (30) и (32) производные рассчитывались численно для функционала (3) в виде отношения изменений  $\Delta W$  и  $\Delta \sigma$  к малым отрицательным по величине  $\Delta \bar{n}$  при  $c_v = 0$ . Таким образом вычисления проводились дважды: для  $r_s^0$  (реального металла) и для значения  $r_s$  (псевдометалла) немного больше  $r_s^0$ . Полагая, что  $r_c^1 c_v \ll r_c^0$ , зависимость  $r_c(c_v)$  не учитывалась. Несмотря на это, знаки производных в таблице отражают как эффект теплового расширения, так и упругой механической деформации металла [17–21], приводящих к понижению в среднем плотности атомов [ $W$  и  $\sigma$  уменьшаются с увеличением  $r_s$  (или уменьшением  $\bar{n}^0$ )].

Разработанный подход является более простым и прозрачным для анализа, чем основанный на правилах сумм и изложенный в [7,8]. Он дает возможность непосредственно работать в версии Кона–Шема, вычислять соответствующие производные в (30) и (32), не используя при этом градиентное разложение функционала и манипуляции с правилами сумм [7,8].

### 7. Равновесные вакансии

Задавая температуру  $T$  и применяя выражения

$$c_v(T) = 1.69 \exp(-\varepsilon_v/k_B T),$$

$$r_s(T) = r_s^0 [1 + \lambda(T - T^0) + c_v/3] \quad (33)$$

для определения  $\bar{n}^0(T)$  (5), на рис. 2 построены температурные зависимости

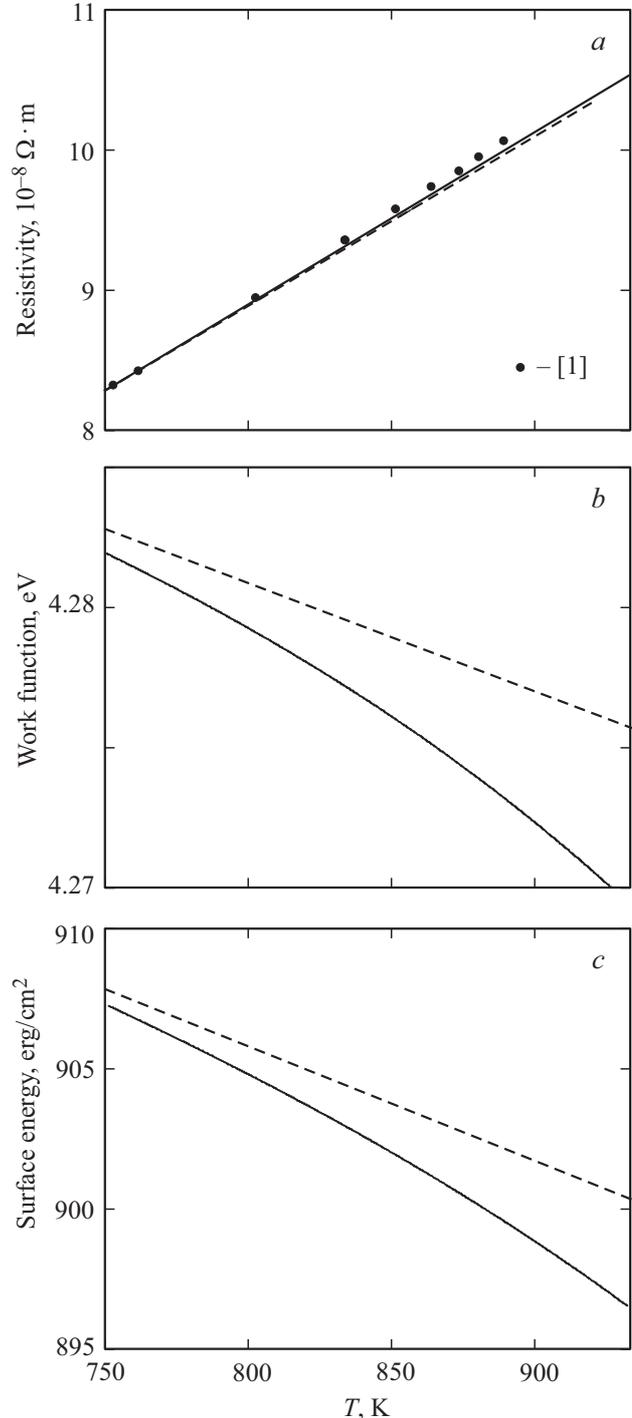
$$\rho(T) = \rho^0 [1 + \beta(T - T^0) + \alpha_\rho c_v], \quad (34)$$

$$W(T) = W^0 \left[ 1 + \frac{dW}{dT} (T - T^0) + \alpha_W c_v \right], \quad (35)$$

$$\sigma(T) = \sigma^0 \left[ 1 + \frac{d\sigma}{dT} (T - T^0) + \alpha_\sigma c_v \right], \quad (36)$$

где  $\lambda = 24 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  и  $\beta = 4.3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  — экспериментальные значения температурных коэффициентов

линейного расширения и электрического сопротивления, энергии образования вакансии  $\varepsilon_v = 0.66 \text{ eV}$  [2], а также расчетное значение коэффициента  $\alpha_\rho = 29$  из [5] для Al.



**Рис. 2.** Рассчитанные для Al по формулам (34)–(36) температурные зависимости: удельного сопротивления  $\rho$  (с  $\alpha_\rho = 29$  из [5]) (a), работы выхода электронов  $W$  (b) и удельной поверхностной энергии  $\sigma$  (c). Точкам (эксперимент [2]) соответствует значение  $\alpha_\rho = 100$  в (34). Штриховые линии — линейные температурные зависимости [в формулах коэффициенты  $\alpha_{\rho,W,\sigma} = 0$ ].

В формулах (35) и (36) производные рассчитывались, с использованием (33) в виде отношения изменений  $\Delta W^0$  и  $\Delta \sigma^0$  к малым положительным по величине  $\Delta T$  при  $c_v = 0$  и  $r_c = r_c(T)$ . Рассчитанные величины имеют спадающую температурную зависимость. Несмотря на достаточно слабые изменения работы выхода на рис. 2, *b*, ее поведение вполне может быть отслежено экспериментально [22,23].

Величины  $\varepsilon^{(0)}$  в (30), (32) и значение  $\alpha_p$  в (34) вычислены в рамках одной теории [5]. Поскольку значение  $\alpha_p$  оказалось заниженным примерно в три раза по сравнению с экспериментом (точки на рис. 2, *a*), можно предположить, что и расчетные значения коэффициентов  $\alpha_w$  и  $\alpha_\sigma$  на рис. 2, *b* и 2, *c* также занижены. Руководствуясь этим можно ожидать, что в экспериментах вакансионные зависимости работы выхода и поверхностной энергии будут проявляться гораздо более значительно, чем представленные на рис. 2.

В результате предложенного подхода вакансионный вклад в работу выхода и поверхностную энергию выражается только через характеристики бездефектного металла. Очевидно, что при поиске вакансионных поправок, линейных по  $c_v$ , функционал (16) соответствует приближению среднего поля, характерного для „желеобразных“ моделей. Идея вакансионной сверхрешетки предполагает наличие межвакансионных корреляций, которые в данной работе не учитывались. Их учет требует дополнительных исследований.

## Список литературы

- [1] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin. Solid State Physics. Holt, Rinehart and Winston, N.Y. (1976). V. 1. 399 с.
- [2] Y. Kraftmakher. Phys. Rep. **299**, 79 (1998).
- [3] C. Freysoldt, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer, G. Kresse, A. Janotti, C.G. Van de Walle. Rev. Mod. Phys. **86**, 253 (2014).
- [4] A.G. Khrapak, S.A. Khrapak. Low Temp. Phys. **39**, 465 (2013).
- [5] А.В. Бабич, П.В. Вакула, В.В. Погосов. ФТТ **56**, 841 (2014).
- [6] А.В. Бабич, П.В. Вакула, В.В. Погосов. ФТТ **56**, 1671 (2014).
- [7] В.В. Погосов. ФТТ **59**, 1051 (2017).
- [8] V.V. Pogosov, V.I. Reva. J. Chem. Phys. **148**, 044105 (2018).
- [9] S. Amelinckx, D. Van Dyck. In: *Encyclopedia of Materials Science and Engineering* / Ed. R.W. Cahn. Pergamon, N.Y. (1988). V. 1. P. 77.
- [10] C. Hock, C. Bartels, S. Straßburg, M. Schmidt, H. Haberland, B. von Issendorff, A. Aguado. Phys. Rev. Lett. **102**, 043401 (2009).
- [11] M. Itoh, V. Kumar, Y. Kawazoe. Phys. Rev. B **73**, 035425 (2006).
- [12] R.S. Berry, B.M. Smirnov. Phys. Rep. **527**, 205 (2013).
- [13] J.P. Perdew, H.Q. Tran, E.D. Smith. Phys. Rev. B **42**, 11627 (1990).
- [14] J.P. Perdew. Prog. Surf. Sci. **48**, 245 (1995).
- [15] J. Bardeen. Phys. Rev. **49**, 653 (1936).
- [16] J.P. Perdew, A. Zunger. Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [17] V.V. Pogosov, V.P. Kurbatsky. J. Exp. Theor. Phys. **92**, 304 (2001).
- [18] C.J. Fall, N. Binggeli, A. Baldereschi. Phys. Rev. Lett. **88**, 156802 (2002).
- [19] A.V. Babich, V.V. Pogosov. Surf. Sci. **603**, 2393 (2009).
- [20] L. Gao, J. Souto-Casares, J.R. Chelikowsky, A.A. Demkov. J. Chem. Phys. **147**, 214301 (2017).
- [21] J.-Y. Lee, M.P.J. Punkkinen, S. Schönecker, Z. Nabi, K. Kádas, V. Zolyomi, Y.M. Koo, Q.-M. Hu, R. Ahuja, B. Johansson, J. Kollaár, L. Vitos, S.K. Kwon. Surf. Sci. **674**, 51 (2018).
- [22] T. Durakiewicz, A.J. Arko, J.J. Joyce, D.P. Moore, S. Halas. Surf. Sci. **478**, 72 (2001).
- [23] H. Kawano. Prog. Surf. Sci. **83**, 1 (2008).

Редактор Т.Н. Василевская