

01; 05.2; 11

© 1993

НЕЛИНЕЙНЫЙ ОТКЛИК МЕТАЛЛА  
НА ВНЕШНЕЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ

С.Е. Ефимовский

В работе [1] в рамках метода функционала плотности был исследован линейный отклик поверхности металла на внешнее электрическое поле. В результате численных самосогласованных расчетов было показано, что электронная граница „желе<sup>2</sup>-металла  $\alpha$ “, определяющая начало отсчета потенциала однородного поля  $U(\mathbf{z}) \cong F(\mathbf{z}-a)$ , проходит на некотором положительном расстоянии от края ионного остова (положительный фон металла описывался функцией  $n^+(\mathbf{z}) = n_0 \theta(-z)$ , где  $n_0$  – плотность электронного газа в глубине металла,  $\mathbf{z}$  – координата, нормальная к поверхности,  $\theta(\mathbf{z})$  – ступенчатая функция Хевисайда). Было также показано, что электронная граница совпадает с плоскостью „изображения“ для точечного заряда, определяя энергию взаимодействия заряда с индуцированной плотностью металла:

$$E = -\frac{q^2}{4(z-a)}$$

В настоящей работе предпринята попытка описать простой модельной функцией плотности нелинейный отклик поверхности на внешнее возмущение, что приводит к „расщеплению“ единой граничной плоскости на две – для заряда и для внешнего поля.

Электронная плотность металла моделировалась семейством функций, зависящих от одного вариационного параметра  $\gamma_0$ , и удовлетворяющих при  $F=0$  условию электронейтральности:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (n^+(z) - n_{\gamma_0}(z)) dz = 0.$$

Возмущение внешним полем описывалось путем смещения „профиля“ функции на величину  $z_0 = -\frac{F}{4\pi n_0}$ , что автоматически обеспечивает для возмущенной плотности выполнение уравнения Пуассона:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (n^+(z) - n_{\gamma}(z - z_0)) dz = \frac{F}{4\pi}$$

Значение вариационного параметра  $\gamma = \gamma(F)$  выбиралось из условия минимума поверхностной энергии  $E_S$ , которая рассчитывалась с использованием энергетического функционала:

$$E[n] = \int \psi(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \\ + \int \left( \frac{3}{10} (3\pi^2 n)^{2/3} + \epsilon_{xc}(n) \right) n(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{(\nabla n)^2}{n} d\vec{r} + T_4.$$

Здесь  $\psi(\vec{r})$  — потенциал внешнего поля, выражение для плотности обменно-корреляционной энергии  $\epsilon_{xc}$  и градиентной поправки  $T_4$  четвертого порядка для кинетической энергии получены в [2] и [3] соответственно; все величины выражены в атомных единицах. Электронная граница  $\alpha$  металла определяется „центром тяжести“ наведенного заряда:

$$\alpha = \frac{4\pi \int_{-\infty}^{\infty} (n_{\gamma}(z-z_0) - n_{\gamma_0}(z)) z dz}{-F}.$$

Разлагая  $n_{\gamma}(z-z_0)$  по степеням  $F$  с сохранением членов второго порядка малости и обозначая штрихом производные по параметру  $\gamma_0$ , получаем:

$$\alpha(F) = c\varphi' - \alpha F,$$

где

(1)

$$c = \frac{\varphi' - \varphi'(0)}{4\pi E_S''},$$

$$\varphi = 4\pi \int_{-\infty}^{\infty} z (n_{\gamma_0}(z) - n^+(z)) dz,$$

$$\varphi(0) = 4\pi \int_{-\infty}^{\infty} z (n_{\gamma_0}(z) - n^+(z)) dz,$$

$$\alpha = \frac{1}{8\pi n_0} + \frac{c^2 \varphi''}{2}.$$

В качестве конкретных примеров было проанализировано два вида функций: функция Смита [4]

$$n_{\gamma}(z) = \begin{cases} n_0(1 - 0.5 \exp(\gamma(z - z_0))), & z < z_0 \\ 0.5 n_0 \exp(-\gamma(z - z_0)), & z \geq z_0 \end{cases} \quad (2)$$

и функция Аппельбаума-Хаманна [5]:

$$n_{\gamma} = 0.5 n_0 (1 - \operatorname{th} \gamma (z - z_0)). \quad (3)$$

Критерием адекватности используемых распределений служило сравнение  $\alpha(0)$  с самосогласованными расчетами [1]. При этом в тестовых расчетах, как с включением поправки  $T_4$ , так и без нее для корректности сопоставления в качестве  $\varepsilon_{xc}$  вместо выражения [2] использовалась поправка Вигнера, как и в [1].

Значения  $\alpha(0)$  для  $r_s = 2$  ( $\frac{3}{4\pi r_s^3} = n_0$ ) представлены в таблице.

$T_2$		$T_2 + T_4$		[1]
Ф-ия (2)	Ф-ия (3)	Ф-ия (2)	Ф-ия (3)	
1.84	1.55	1.75	1.43	1.6 ± 0.05

Все последующие расчеты производились для функции (3) и без учета поправки  $T_4$ , так как такой подход обеспечивает результаты, наиболее близкие к [1].

В итоге с использованием указанного энергетического функционала для функции (3) получаем:

$$E_s = \frac{n_0}{72} \gamma_0 + \frac{g(n_0)}{\gamma_0} + \frac{0.472 n_0^2}{\gamma_0^3},$$

$$\varphi = \frac{\pi^3 n_0}{6 \gamma_0^3},$$

где для величины  $g(n_0)$  найдем интерполяционное выражение

$$g(n_0) = -1.089 n_0^{5/3} + 0.166 n_0^{4/3} + 7.48 \cdot 10^{-3} n_0 - 3.36 \cdot 10^{-4} n_0^{2/3}.$$

С учетом сделанных приближений для  $r_s = 1.5$ , что моделировало подложку тугоплавких металлов, значение „поляризуемости“  $\propto$  электронной границы оказалось равным  $4.8 \cdot 10^{-4} \text{ нм}^2/\text{В}$ .

Как следует из (1), сдвиг электронной границы зависит от направления поля. Это отражается на величине снижения шоттковского барьера, что необходимо учитывать при десорбции ионов в

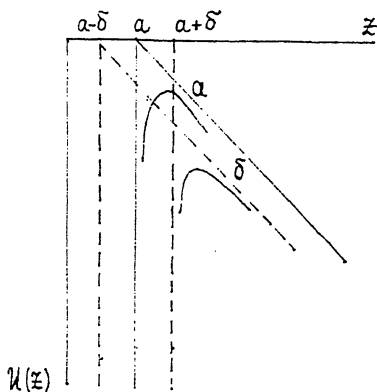


Диаграмма потенциальной энергии  $U(z)$  иона при десорбции полем: а - в приближении линейного отклика, б - с учетом нелинейности отклика.  $z = a - \delta$  - положение электронной границы металла для отсчета потенциала однородного поля,  $z = a + \delta$  - положение эффективной плоскости „изображения“ для иона,

сильных электрических полях. Принимая во внимание, что сдвиг  $\delta = -\alpha F$  плоскости „изображения“ для

иона происходит в сторону вакуума, а для однородного поля - в сторону металла, можно рассчитать снижение активационного барьера  $Q$  для десорбируемого иона.

С учетом того, что в точке  $z$ , соответствующей „седлу“ Шоттки, эффективное поле, действующее на поверхность со стороны

иона  $\frac{q}{4(z-a-\delta)^2}$ , равно внешнему полю  $F$ , получаем

$$-Q = -\frac{q^2}{4(z-a-\delta)^2} - Fq(z-a+\delta).$$

В итоге  $Q = q^{3/2} \sqrt{F} + 2\alpha F^2 q$ .

Полученная положительная поправка находится в соответствии с экспериментально наблюдаемой тенденцией занижения энергии адсорбции, измеряемой в полевых экспериментах [5] и рассчитанных на основе модели Мюллера. Кроме того, смещение максимума потенциального барьера (см. рисунок) в сторону вакуума и отступление шоттковской зависимости от корневой позволяют ослабить возражения, выдвигаемые некоторыми авторами [6] в адрес модели Мюллера.

Автор выражает благодарность Н.Д. Потехиной за сделанные замечания к работе.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] L a n g N.D., K s h n W. // Phys. Rev. 1973. V. B7. P. 3541-3550.
- [2] G u n n a r s s o n O., L u n d q v i s t B.I. // Phys. Rev. 1976. V. B13. P. 4274-4298.
- [3] H o d g e s C.H. // Can. J. Phys. 1973. V. 51. P. 1428-1437.
- [4] П а р т е н с к и й М.Б. // Поверхность. 1982. № 10. С. 15-32.

[5] К у ч к а р о в Х.О. Автореф. канд. дис. физ.-мат. наук. Л.: ЛГУ, 1979. С. 167.

[6] F o r b e s R.G. // Surf. Sci. 1978. V. 70. P. 239-254.

Физико-технический  
институт им. А.Ф. Иоффе  
РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию  
1 апреля 1993 г.