

01,13

Работа выхода электрона и поверхностная энергия ОЦК- и ГЦК-модификаций 4d- и 5d-металлов

© Л.П. Арефьева¹, И.Г. Шебзухова²

¹ Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия

² Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик, Россия

E-mail: Ludmilochka529@mail.ru

(Поступила в Редакцию 17 декабря 2015 г.
В окончательной редакции 22 января 2016 г.)

В рамках электронно-статистического метода разработана методика оценки работы выхода электрона металлических монокристаллов и ее анизотропии. Проведены расчеты поверхностной энергии и работы выхода электрона граней аллотропных модификаций 4d- и 5d-металлов. Оценено изменение работы выхода при аллотропных переходах, а также определена периодическая зависимость величины работы выхода. Показано, что предложенная методика расчета дает результаты, коррелирующие с экспериментальными данными для поликристаллов.

1. Введение

Работа выхода электрона (РВЭ) является фундаментальной характеристикой поверхности материалов. В обзоре [1] Халас проследил эволюцию понятия „работа выхода электрона“ и изучение ее природы начиная с 1895 г. и до наших дней.

Количество теоретических и экспериментальных исследований влияния различных факторов на величину и поведение РВЭ металлических поли- и монокристаллов увеличивается с каждым годом [1–26].

Большое внимание уделяется изучению влияния адсорбции металлов разных групп на РВЭ и поверхностную проводимость металлических поверхностей [5–12]. Адсорбция металлов различных подгрупп заметно изменяет величину РВЭ металлической поверхности.

Особое место занимают исследования структурных, температурных и размерных зависимостей РВЭ [13–19]. Установлено, что при увеличении температуры РВЭ чистой металлической поверхности должна увеличиваться [13,14], а при увеличении толщины тонкой пленки РВЭ может уменьшаться на 50% и более.

Существует несколько теоретических методов расчета РВЭ поли- и монокристаллов [1–5,8,9,15,16]. Например, метод функционала электронной плотности позволяет оценить РВЭ металлов разных групп на различных границах контакта [15,16]. При этом теория содержит два подгоночных параметра и существенно зависит от выбора длины Толмена [27].

Различные методы измерения РВЭ используются для контроля качества состояния поверхностей при внешнем воздействии [20–22].

Существует небольшое число работ [23–26], посвященных связи РВЭ и поверхностной энергии поли- и монокристаллов. Однако данный вопрос имеет большое практическое значение для предсказания поведения ма-

териалов различной природы, особенно наноструктурированных материалов, в тех или иных условиях.

Одним из фундаментальных вопросов физики и материаловедения является предсказание физических и химических свойств материалов исходя из периодического закона и корреляции свойств.

В связи с изложенным в работе ставилась цель электронно-статистическим методом оценить ориентационную и температурную зависимости РВЭ 4d- и 5d-металлов, а также рассмотреть периодическую зависимость РВЭ от атомного номера и влияние аллотропных превращений на величину РВЭ граней.

2. Расчет работы выхода электрона

Полную энергию полубесконечного кристалла можно записать как функцию числа N_p положительных ионов и N_{pz} валентных электронов $E_1(N_p, N_{pz})$. Если теперь удалить один электрон, то полная энергия системы будет $E_2(N_p, N_{pz} - 1)$. Переход системы от E_1 к E_2 зависит от условий удаления электрона из металла (адиабатические, изотермические и т.д.). В случае адиабатической φ_s и изотермической φ_T работы выхода имеем

$$\varphi_s = - \left(\frac{\partial E}{\partial z} \right)_{\bar{R},s}, \quad \varphi_T = - \left(\frac{\partial E}{\partial z} \right)_{\bar{R},T}, \quad (1)$$

где E и \bar{R} — энергия и радиус элементарной s -сферы — равновесной ячейки Вигнера–Зейтца, s — энтропия системы, T — абсолютная температура. Связь между φ_s и φ_T устанавливается при помощи известных термодинамических соотношений

$$\varphi_T = \varphi_s - T \left(\frac{\partial \varphi_s}{\partial T} \right). \quad (2)$$

При температуре абсолютного нуля из (2) следует

$$\varphi_T = \varphi_s = \varphi = - \left(\frac{\partial E}{\partial z} \right)_{\bar{R}}. \quad (3)$$

Энергию, приходящуюся на один атом в поверхностном слое, можно представить в виде

$$E = E_0 + f_\omega(hkl)/(n_V \tau). \quad (4)$$

Здесь E_0 — энергия ячейки Вигнера–Зейтца в объеме полубесконечного кристалла; второе слагаемое — поверхностная энергия, отнесенная к одной частице; $n_V = f_V/(\beta a^3)$ — число частиц в 1 м^3 металла, f_V — число частиц в элементарной ячейке кристаллической решетки, равное для ОЦК-решетки 2, а для ГЦК-решетки — 4; β — численный коэффициент, равный для кубических структур единице; a — постоянная решетки.

С учетом соотношения (4) из (3) при температуре абсолютного нуля получим выражение для работы выхода электрона грани [28]

$$\varphi(hkl) = - \left(\frac{\partial E_0}{\partial z} \right)_{\bar{R}} - \frac{1}{n_V \tau} \left(\frac{\partial f_\omega(hkl)}{\partial z} \right)_{\bar{R}}. \quad (5)$$

В (5) первое слагаемое есть некоторая постоянная величина, не зависящая от кристаллографической грани, второе определяет ориентационную зависимость РВЭ. Производную во втором слагаемом можно найти с помощью формулы, полученной ранее для удельной свободной поверхностной энергии (ПЭ) граней металлических монокристаллов [29]. Принимая во внимание то, что полная энергия кристалла в расчете на один атом равна сумме кулоновской потенциальной энергии взаимодействия положительных ионов с электронным газом и нулевой кинетической энергии вырожденных электронов [29], получим формулу, связывающую $f_\omega(hkl)$ с $\varphi(hkl)$, в виде

$$\varphi(hkl) + \frac{B}{z} a^2 f_\omega(hkl) = \text{const}, \quad (6)$$

где B — постоянная, зависящая только от типа структуры решетки металла и учитывающая изменение межплоскостных расстояний в поверхностном слое по сравнению с аналогичными величинами в объеме металла, а также термическое расширение металла.

Считая поверхностный слой моноатомным и полагая эффективную толщину τ равной радиусу элементарной s -сферы, для константы B в случае ОЦК- и ГЦК-решеток получим значения 2.84 и 1.79 соответственно.

Для количественной проверки (6) было использовано выражение для разности РВЭ различных граней кристалла

$$\Delta\varphi_{\text{theor}} = -B a^2 \Delta f_\omega / z, \quad (7)$$

где $\Delta\varphi$ и Δf_ω — соответственно разности РВЭ и свободной ПЭ двух различных граней. Это соотношение сравнивается с экспериментальными данными $\Delta\varphi_{\text{exp}}$.

Предложенное выражение хорошо отражает ориентационную зависимость РВЭ металлов. Для оценки анизотропии РВЭ формулу (6) можно преобразовать

$$\varphi(hkl) = \varphi_0 (1 - f_\omega(hkl)/f_0). \quad (8)$$

Здесь $\varphi_0 = \text{const} = \bar{\varphi} + \frac{B}{z} a^2 \bar{f}_\omega$, $\bar{\varphi}$ — ричардсоновская РВЭ из поликристаллического образца, \bar{f}_ω — поверхностное натяжение жидкого металла при T_m , $f_0 = \varphi_0 z / (B a^2)$.

3. Анализ полученных результатов

3.1. Работа выхода электрона граней с малыми индексами Миллера металлических кристаллов. В расчетах ПЭ и РВЭ выбор числа свободных электронов z на атом проводился на основании выводов работы [30]: переходные металлы кристаллизуются в ОЦК-решетку, имея два s -электрона в основном состоянии, и в ГЦК-решетку, имея один s -электрон в основном состоянии. По выражению (7) рассчитаны значения $\Delta\varphi_{\text{theor}}$ в области температур от комнатной до температуры плавления и в интервалах существования аллотропных фаз $4d$ - и $5d$ -металлов с ГЦК- и ОЦК-структурами (см. таблицу).

Как показывают данные таблицы, расчеты разности РВЭ по выражению (7) согласуются с экспериментальными данными в пределах 22% для $\varphi(100) - \varphi(110)$ и 5% для $\varphi(110) - \varphi(111)$. Большое отклонение наблюдается в случае $\varphi(100) - \varphi(111)$.

3.2. Анизотропия работы выхода электрона. Поверхностная энергия и РВЭ являются двумя важнейшими фундаментальными свойствами металлических поверхностей. В настоящей работе мы выбрали d -переходные металлы в качестве примера для изучения корреляции ориентационной зависимости ПЭ и РВЭ монокристаллов. На рис. 1 и 2 показана зависимость РВЭ четырех граней (100), (110), (111) и (112) от ПЭ на примере $4d$ - и $5d$ -металлов с ОКЦ- и ГЦК-структурами. Грани с меньшей ПЭ обладают большей РВЭ. Следовательно, выражения (6) и (8) правильно передают экспериментально обнаруженную в [32] корреляцию между ПЭ и РВЭ гладких граней металлических кристаллов. Другими словами, чем стабильнее грань, тем труднее электрону покинуть ее поверхность.

Как показано на рис. 3 и 4, с увеличением температуры ПЭ граней уменьшается, а РВЭ, наоборот, увеличивается. Анизотропия РВЭ с ростом температуры практически не изменяется. Также видно, что ход ориентационной зависимости РВЭ, полученный по формуле (8), качественно совпадает с известными экспериментальными данными [31] (см. таблицу и рис. 4).

С использованием справочных данных [31] для РВЭ граней (100), (110), (111), (112), (114), (116) кристаллов молибдена и вольфрама проведена оценка погрешности расчета по выражению (7). Отклонение рассчитанных величин от экспериментальных данных составляет порядка 15–20%. Точность оценки зависит от точности

Работа выхода электрона граней с малыми индексами Миллера аллотропных фаз 4d- и 5d-металлов с ОЦК- и ГЦК-структурами

Металл	T, K	$\Delta\varphi_{\text{theor}}, \text{eV}$			$\Delta\varphi_{\text{exp}}, \text{eV}$ [1,31]		
		(100) – (110)	(100) – (111)	(110) – (111)	(100) – (110)	(100) – (111)	(110) – (111)
ОЦК-структура							
β -Y	1752	-0.305	0.354	0.659			
	1773	-0.303	0.355	0.658			
β -Zr	1135	-0.367	0.407	0.773			
	2128	-0.355	0.390	0.755			
Nb	293	-0.443	0.435	0.879	-0.67	0.12	0.79
	2742	-0.411	0.410	0.821			
Mo	293	-0.470	0.453	0.924	-0.60	0.21	0.81
	2890	-0.440	0.431	0.871	-0.65	0.07	0.72
γ -La	1134	-0.282	0.333	0.616			
	1190	-0.281	0.334	0.615			
β -Hf	2050	-0.358	0.4177	0.781			
	2222	-0.357	0.412	0.769			
Ta	293	-0.499	0.491	0.990			
	3270	-0.476	0.476	0.952			
W	293	-0.538	0.520	1.057	-0.66	0.29	0.95
	3660	-0.504	0.504	0.998	-0.70	0.20	0.90
ГЦК-структура							
Rh	293	0.371	-0.196	-0.567			
	2236	0.352	-0.185	-0.537			
Pd	293	0.340	-0.179	-0.519			
	1827	0.322	-0.168	-0.490			
Ag	293	0.293	-0.151	-0.444	0.368	-0.13	0.498
	1235.08	0.276	-0.148	-0.424			
β -La	583	0.268	-0.126	-0.395			
	1134	0.255	-0.120	-0.375			
Ir	293	0.499	-0.237	-0.686	0.52	-1.43	-0.95
	2720	0.423	-0.222	-0.644			
Pt	293	0.414	-0.218	-0.632			
	2045	0.394	-0.206	-0.600			
Au	293	0.363	-0.190	-0.553			
	1337.58	0.345	-0.179	-0.523			

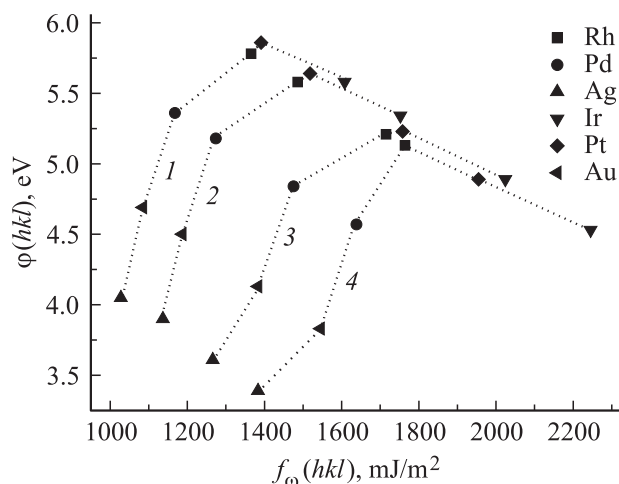


Рис. 1. Зависимость работы выхода электрона от поверхностной энергии граней аллотропных фаз 4d- и 5d-металлов с ГЦК-структурой. 1 — (111), 2 — (100), 3 — (110), 4 — (112).

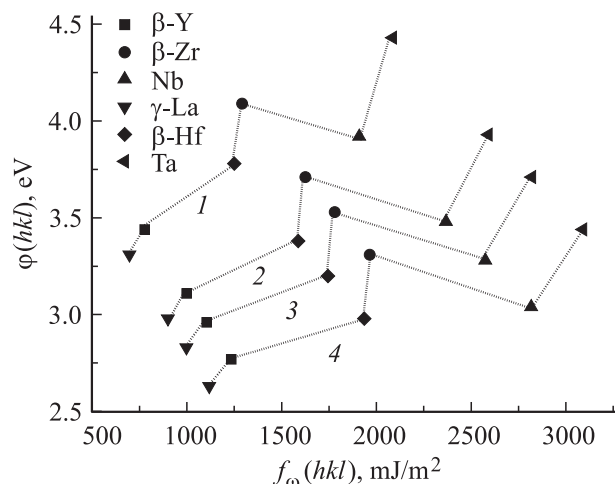


Рис. 2. Зависимость работы выхода электрона от поверхностной энергии граней аллотропных фаз 4d- и 5d-металлов с ОЦК-структурой. 1 — (110), 2 — (100), 3 — (112), 4 — (111).

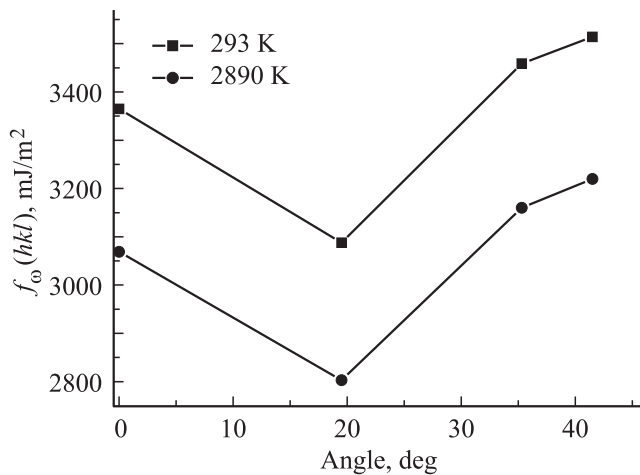


Рис. 3. Анизотропия ПЭ монокристалла молибдена для $[1\bar{1}0]$ -зоны плоскостей.

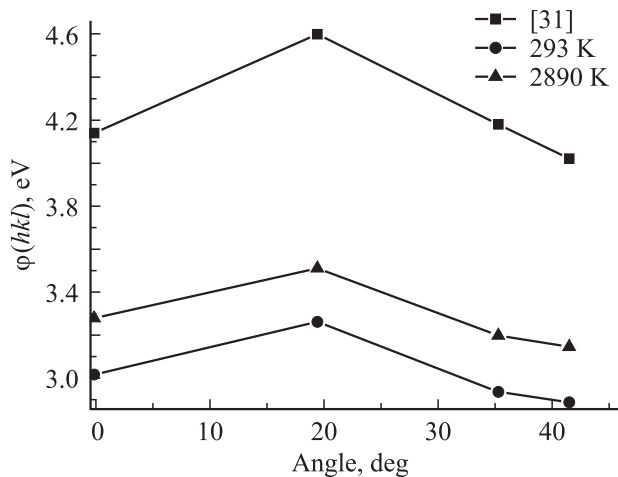


Рис. 4. Анизотропия РВЭ монокристалла молибдена для $[1\bar{1}0]$ -зоны плоскостей.

использованных экспериментальных данных для поверхностного натяжения жидкого металла и РВЭ поликристаллической поверхности.

3.3. Работа выхода электрона аллотропных модификаций. Изменение кристаллической структуры металла приводит к изменению величины РВЭ и ПЭ. Влияние полиморфных превращений на анизотропию ПЭ металлов разных групп подробно рассматривалось в работах [28,33]. Изменение РВЭ граней при аллотропном переходе, вызванном повышением температуры, показано на рис. 5 на примере ГЦК–ОЦК-перехода в лантане.

Для каждой аллотропной фазы наблюдается небольшое линейное увеличение РВЭ при повышении температуры. При переходе из ГЦК- в ОЦК-модификацию РВЭ лантана резко понижается, что соответствует представлениям о зависимости величины РВЭ от плотности упаковки структуры.

3.4. Зависимость работы выхода электрона от атомного номера. Построена зависимость РВЭ от атомного номера элемента. На рис. 6 приведены экспериментальные значения РВЭ поликристаллических образцов [1,31] и теоретические значения РВЭ наиболее плотно упакованных граней монокристаллов $4d$ - и $5d$ -металлов.

В зависимости величины РВЭ металлов от атомного номера наблюдается определенная периодичность (рис. 6). Максимумы соответствуют d -металлам с ГЦК-структурой (родий, палладий и иридий, платина). На участках кривой в области ниобия и рения наблюдаются локальные минимумы.

Также на расчетной кривой приведены два значения РВЭ для лантана, соответствующие аллотропным модификациям с ГЦК- и ОЦК-структурами. Наблюдаемое отличие величины РВЭ для β -La от значения для поликристалла объясняется тем, что в [31] приведены данные для поликристалла γ -La.

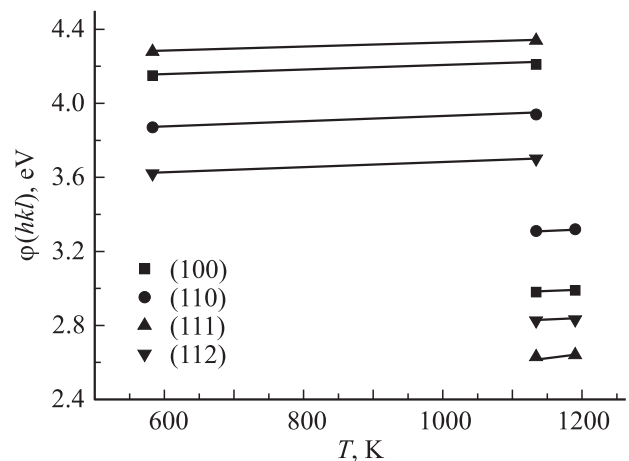


Рис. 5. Влияние аллотропных превращений на РВЭ граней лантана.

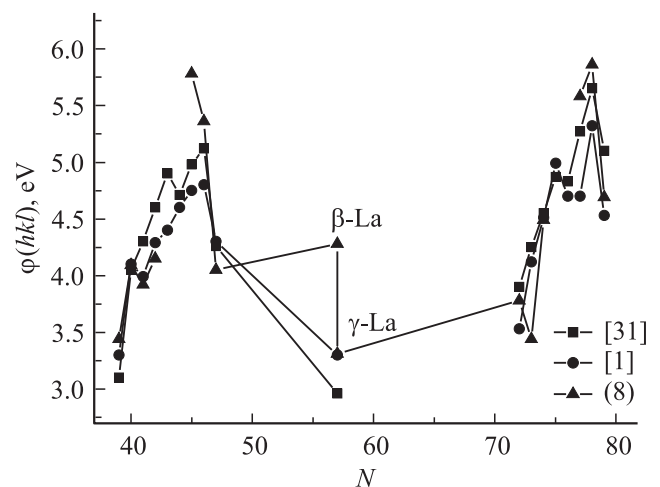


Рис. 6. Зависимость РВЭ поликристаллов от атомного номера по данным [1,31] и зависимость для наиболее плотно упакованной грани монокристалла, рассчитанная по выражению (8).

При сравнении кривых, приведенных на рис. 6, можно сделать вывод, что полученные нами выражения для РВЭ хорошо отражают зависимость от атомного номера элемента и позволяют получить адекватные значения РВЭ поликристаллов и гладких граней монокристаллов.

4. Заключение

В работе рассчитаны ПЭ и РВЭ плотноупакованных граней аллотропных фаз 4d- и 5d-переходных металлов с ОЦК- и ГЦК-структурами.

Полученное в работе выражение, связывающее РВЭ поверхности с ПЭ, позволяет корректно оценивать температурную и ориентационную зависимости РВЭ монокристаллов. При сравнении с экспериментальными данными, которые являются неоднозначными, погрешность расчета составляет порядка 15–20%.

Из теоретического исследования следует, что плотноупакованные грани обладают наименьшей ПЭ и наибольшей РВЭ, что согласуется с известными экспериментальными данными. Соотношения величин РВЭ граней аллотропных фаз выглядят следующим образом: для ОЦК-структур $\varphi(116) < \varphi(111) < \varphi(112) < \varphi(100) < \varphi(110)$, для ГЦК-структур $\varphi(112) < \varphi(110) < \varphi(100) < \varphi(111)$. Данные соотношения справедливы для всех аллотропных модификаций с кубическими структурами 4d- и 5d-металлов.

При переходе из одной аллотропной модификации в другую РВЭ изменяется скачком конечной величины. При переходе к более рыхлой структуре (ГЦК–ОЦК) РВЭ уменьшается. При повышении температуры РВЭ увеличивается линейно в пределах аллотропной модификации.

Зависимость рассчитанной РВЭ монокристаллов от атомного номера хорошо согласуется с аналогичной зависимостью для экспериментальных значений РВЭ граней.

Ввиду отсутствия в большинстве случаев и неоднозначности имеющихся экспериментальных данных для поверхностных энергий граней монокристаллов, тонких пленок и наночастиц металлов на границе с вакуумом выражения (6)–(8) могут применяться для оценки величины ПЭ по данным РВЭ этих поверхностей.

Список литературы

- [1] S. Halas. *Mater. Sci. Pol.* **24**, 4, 951 (2006).
- [2] N.D. Lang, W. Kohn. *Phys. Rev. B* **3**, 4, 1215 (1971).
- [3] М.В. Мамонова, В.В. Прудников. *ФММ* **86**, 2, 33 (1998).
- [4] Ю.К. Тимошенко, Н.Р. Кустова. *Конденсированные среды и межфазные границы* **6**, 1, 103 (2004).
- [5] А.В. Матвеев. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* **8**, 89 (2007).
- [6] Д.Г. Аньчков, С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин. *Письма в ЖТФ* **33**, 18, 47 (2007).
- [7] С.В. Лоскутов, М.И. Правда. *Сложные системы и процессы* **2**, 5 (2003).
- [8] А.В. Матвеев. *Вест. Омск. ун-та* **1**, 14 (2008).
- [9] Н.Н. Тюнин, А.В. Матвеев. В сб.: *Актуальные проблемы современной науки. Материалы III Региональной молодежной научно-практической конф. с международным участием.* Изд-во ОмГТУ, Омск (2014). С. 53.
- [10] Р.Х. Хисамов, И.М. Сафаров, Р.Р. Мулюков, Ю.М. Юмагузин. *ФТТ* **55**, 1, 3 (2013)
- [11] M. Akbi, A. Bouchou, N. Zouache. *Appl. Surf. Sci.* **303**, 1, 131 (2014).
- [12] M. Xue, W. Wang, F. Wang, J. Ou, C. Li, W. Li. *J. Alloys Comp.* **577**, 1 (2013).
- [13] Б.Б. Алчагиров, Р.Х. Архестов, Ф.Ф. Дышкова. *ЖТФ* **82**, 11, 76 (2012).
- [14] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **45**, 5, 925 (2003).
- [15] П.К. Коротков, В.А. Созаев, Р.Б. Тхакахов, З.А. Уянаева. *Изв. РАН. Сер. физ.* **73**, 7, 1038 (2009).
- [16] А.З. Кашежев, П.К. Коротков, В.А. Созаев, Р.Б. Тхакахов. *Междунар. науч.-техн. конф. „Микро- и нанотехнологии в электронике“.* КБГУ, Нальчик (2010). С. 66.
- [17] Р.Р. Мулюков, Ю.М. Юмагузин. *ДАН* **399**, 6, 760 (2004).
- [18] М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. *ФТТ* **50**, 2, 355 (2008).
- [19] T. Durakiewicz, A.J. Arko, J.J. Joyce, D.P. Moore, S. Halas. *Surf. Sci.* **478**, 1–2, 72 (2001).
- [20] К.В. Пантелеев, А.И. Свистун, А.Л. Жарин. *Приборы и методы измерений* **2** (9), 107 (2014).
- [21] А.Л. Жарин, О.К. Гусев, А.И. Свистун, А.К. Тявловский. *Изв. Тул. гос. ун-та. Техн. науки.* 5-2, 286 (2011).
- [22] В.С. Олешко. *СТИН* **3**, 6 (2012).
- [23] М.В. Мусохранов, Ф.И. Антонюк, В.В. Калмыков. *Соврем. пробл. науки и образования* **6**, 134 (2014).
- [24] М.В. Мусохранов, Ф.И. Антонюк, В.В. Калмыков. *Наука и образование. Электрон. науч.-техн. изд.* **11**, 45 (2014).
- [25] J. Wang, S.-Q. Wang. *Surf. Sci.* **630**, 216 (2014).
- [26] В.П. Бокарев, Е.С. Горнев, Г.Я. Красников, П.А. Тодуа. *Электрон. техника. Сер. 3. Микроэлектроника.* **1**, 18 (2014).
- [27] R.C. Tolman. *J. Chem. Phys.* **17**, 333 (1949).
- [28] И.Г. Шебзухова, Л.П. Арефьева. *Изв. РАН. Сер. физ.* **79**, 6, 896 (2015).
- [29] И.Г. Шебзухова, Л.П. Арефьева. *Изв. Кабардино-Балкар. гос. ун-та* **1**, 4, 18 (2011).
- [30] Л.М. Шестопалов. *ФТТ* **1**, 1, 233 (1959).
- [31] *Свойства элементов. Справочник / Под ред. М.Е. Дрица.* Металлургия, М. (1985). 672 с.
- [32] Г.Н. Шуппе. *Электронная эмиссия металлических кристаллов.* САГУ, Ташкент (1959). 234 с.
- [33] И.Г. Шебзухова, Л.П. Арефьева, Х.Б. Хоконов. *ФТТ* **51**, 12, 2400 (2009).