

К расчету температурной зависимости работы выхода адсорбционной системы

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 2 июля 2002 г.)

В рамках гамильтониана Андерсона–Ньюнса рассмотрено влияние температуры на адсорбционную систему. Учитывались как статические, связанные с тепловым расширением, эффекты, так и рост с температурой амплитуды колебаний атомов субстрата и адсорбата. Для малых покрытий в линейном по температуре приближении получены аналитические выражения для изменения работы выхода системы в зависимости от температуры. Результаты теории сопоставлены с экспериментальными данными по адсорбции атомов европия на поверхности (100) вольфрама.

Несмотря на почтенный возраст постановки задачи [1,2], вопрос о влиянии температуры T на работу выхода адсорбционной системы ϕ до сих пор изучен довольно слабо, о чем свидетельствует, например, отсутствие каких-либо систематизированных данных в справочнике [3]. Исследование зависимости $\phi(T)$ усложняется тем обстоятельством, что температура влияет как на электронную, так и на фононную подсистему, приводя зачастую к структурным фазовым переходам в подложке и/или в адсорбированной пленке. К аналогичным переходам приводит и увеличение поверхностной концентрации адатомов (степени покрытия) Θ . Таким образом, характер зависимости $\phi(\Theta, T)$ для различных значений Θ может сильно изменяться.

Для понимания природы экспериментально наблюдаемой зависимости $\phi(\Theta, T)$ необходима соответствующая теория. В работе [4] с микроскопической точки зрения было рассмотрено влияние температуры на дипольные моменты адатомов. Оценки, сделанные для атомов Ni, Pd, Cu, Au и Ag, адсорбированных на W(110) и W(211), показали, что дипольный момент адатомов с увеличением T возрастает, что находится в соответствии с экспериментальными данными [5]. В настоящей работе для анализа зависимости $\phi(\Theta, T)$ использована модель, предложенная в [4].

1. Общие соотношения

Работу выхода адсорбционной системы $\phi(\Theta, T)$ можно представить в виде [6,7]

$$\begin{aligned} \phi(\Theta, T) &= \phi_s(T) + \Delta\phi_a(\Theta, T), \\ \Delta\phi_a(\Theta, T) &= -\Phi(T)Z(\Theta, T)\Theta, \\ \Phi(T) &= 4\pi e^2 N_{ML}l(T), \end{aligned} \quad (1)$$

где ϕ_s — работа выхода чистого субстрата; $\Delta\phi_a$ — изменение работы выхода, вызванное адсорбцией; N_{ML} — концентрация адатомов в монослое, соответствующая степени покрытия $\Theta = 1$; $2l$ — плечо поверхностного диполя, образованного адсорбированным ионом и его изображением в подложке; e — заряд позитрона.

Когда речь идет об электроположительной адсорбции, адатом отдает часть своих электронов подложке, причем в электронном обмене участвует одна внешняя одноэлектронная орбиталь адатома $|a\rangle$ с числом заполнения n , заряд $Z = 1 - n$. Если же, наоборот, в результате адсорбции происходит переход электрона с подложки на адатом (на уровень сродства к электрону), то $Z = -n$ [8,9] (электроотрицательная адсорбция).

Для дальнейшего анализа воспользуемся упрощенным (без учета корреляции) гамильтонианом Андерсона–Ньюнса H_0 [10,11], описывающим адсорбцию изолированного атома,

$$H_0 = \sum_k \varepsilon_k c_k^\dagger c_k + \varepsilon_a c_a^\dagger c_a + V \sum_k (c_k^\dagger c_a + \text{h.c.}), \quad (2)$$

где ε_k — закон дисперсии для электронов субстрата; ε_a — энергия орбитали адатома $|a\rangle$, „работающей“ на адсорбцию; V — матричный элемент взаимодействия состояния адатома $|a\rangle$ с состоянием электрона подложки $|k\rangle$ (для простоты мы считаем его постоянным); $c_k^\dagger(c_k)$ — операторы рождения (уничтожения) электрона в состоянии $|k\rangle$; $c_a^\dagger(c_a)$ — то же для состояния $|a\rangle$. Теперь учтем диполь-дипольное взаимодействие адсорбированных ионов, вводя некоторое самосогласованное электрическое поле (см. подробнее [6,7]). Тогда можно показать, что выражение для заряда адатома имеет вид

$$n(\Theta, T) = \frac{1}{\pi} \text{arccctg} \frac{\Omega_0 - \xi(T)\Theta^{3/2}Z(\Theta, T)}{\Gamma(T)},$$

$$\begin{aligned} Z(\Theta, T) &= 1 - n(\Theta, T), \quad \xi(T) = 2e^2 l(T)^2 N_{ML}^{3/2} A_0, \\ \Omega_0 &= -I_a + \phi_s(0), \end{aligned} \quad (3)$$

где Ω_0 — положение уровня адатома относительно уровня Ферми подложки в случае электроположительной адсорбции (I_a — энергия ионизации адсорбируемого атома, $\phi_s(0)$ — работа выхода подложки при начальной („нулевой“) температуре), ξ — константа диполь-дипольного взаимодействия, $\Gamma = \pi V^2 \rho_s$ — полуширина квазиуровня адатома (ρ_s — плотность состояний субстрата, для простоты полагаемая константой),

$A_0 \approx 10$ — коэффициент, слабо зависящий от геометрии адсорбированного слоя [6,12], множитель π^{-1} учитывает, что в адсорбции участвует лишь один электрон. В выражениях (2), (3) пренебрегаем зависимостью l и Γ от Θ , но учитываем их зависимость от T . Отметим, что $\Gamma \propto \exp(-2\gamma l)$, где γ — характерная обратная длина спада матричного элемента V с увеличением расстояния адатом–подложка [13].

2. Температурная зависимость работы выхода

Введем температурный коэффициент работы выхода адсорбционной системы $\kappa \equiv d\phi(\Theta, T)/dT$. Тогда имеем

$$\kappa = \kappa_s + \kappa_a, \quad \kappa_s = d\phi_s(T)/dT, \quad \kappa_a = d\Delta\phi_a(\Theta, T)/dT,$$

$$\kappa_a = -\Theta \left[Z(\Theta, T) \frac{d\Phi(T)}{dT} + \Phi(T) \frac{dZ(\Theta, T)}{dT} \right]. \quad (4)$$

В первом приближении по Θ , соответствующему набору невзаимодействующих адатомов, получим

$$(\kappa_a)_{\Theta \rightarrow 0} = -\Theta \left[Z(0, T) \frac{d\Phi(T)}{dT} + \Phi(T) \frac{dZ(0, T)}{dT} \right]. \quad (5)$$

Отметим, что при выводе уравнений (4), (5) предполагалось, что термодесорбция адатомов отсутствует, т.е. Θ с ростом T не меняется.

В соответствии с подходом [4] разобьем вклады температурных эффектов в κ на статический, вызываемый тепловым расширением компонентов адсорбционной системы (постоянной решетки подложки и длины адсорбционной связи), и динамический, связанный с колебаниями атомов подложки и адатомов. В математическом отношении первый представляет собой $\alpha(\partial\phi/\partial a)_T$, второй — $(\partial\phi/\partial T)_a$, где α — соответствующий коэффициент теплового расширения, a — характерная длина связи.

Статический вклад найдем, положив постоянную решетки подложки равной

$$a = a_0(1 + \alpha_s T), \quad (6)$$

где $\alpha_s = a_0^{-1}(da/dT)$ — коэффициент линейного теплового расширения субстрата, a_0 — расстояние между ближайшими соседями в объеме субстрата при „нулевой температуре“. (Здесь и далее индекс 0 указывает на то, что параметр соответствует начальной температуре). Аналогичное выражение запишем для длины адсорбционной связи

$$l = l_0(1 + \alpha_a T), \quad (7)$$

где l_0 — длина адсорбционной связи (т.е. половина длины поверхностного диполя, или расстояние от центра адатома до плоскости изображения) при нулевой температуре, $\alpha_a = l_0^{-1}(dl/dT)$ — „коэффициент линейного расширения“ адсорбционной связи.

Второй, динамический, вклад представим в виде

$$\tilde{a}(t) = a + A_s \cos \omega_s t, \quad \tilde{l}(t) = l + A_a \cos \omega_a t, \quad (8)$$

где $A_s(A_a)$ — амплитуда колебаний атомов субстрата (адатома) относительно нового положения равновесия, $\omega_s(\omega_a)$ — характерная частота колебаний атома субстрата (адатома). Для адсорбата рассматриваются только нормальные по отношению к поверхности подложки колебания.

Подчеркнем, что подобное аддитивное представление реакции системы на изменение температуры соответствует так называемому квазигармоническому приближению теории решетки (см., например, [14]).

2.1. Субстрат. Начнем с расчета коэффициента κ_s . Как показано в [15], работу выхода металла можно представить в виде

$$\begin{aligned} \phi_s &= I_s - \Sigma, \quad \Sigma = C + K, \\ C &= D \frac{e^2}{a}, \quad K = B \frac{\hbar^2}{ma^2}. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь I_s — энергия ионизации атомов субстрата, Σ — энергия перехода, представляющая собой сумму кулоновской C и кинетической K составляющих, \hbar — постоянная Планка, m — масса электрона, D и B — безразмерные коэффициенты.

Легко показать, что статический вклад в κ_s имеет вид

$$\kappa_s^{\text{st}} = (C + 2K)\alpha_s. \quad (10)$$

Для нахождения динамического вклада в соответствии с [4] разложим выражения для C и K до второго порядка по параметру A_s/a , усредним результаты разложения по периоду колебаний атомов субстрата $T_s = 2\pi/\omega_s$ и, приравнявая A_s^2 к среднему квадратичному смещению в дебаевском приближении для высоких температур [14]

$$\langle \delta_s^2 \rangle = (9\hbar^2 T / M_s T_D^2 k_B), \quad (11)$$

где M_s — масса атома подложки (рассматривается моноатомная подложка), T_D — температура Дебая, k_B — постоянная Больцмана, получим окончательно

$$\kappa_s^{\text{dyn}} = \frac{9}{2} (C + 3K)\alpha_s^*, \quad \alpha_s^* = \hbar^2 / a_0^2 M_s T_D^2 k_B. \quad (12)$$

Отметим, что и статическая, и динамическая составляющие температурного коэффициента работы выхода субстрата κ_s положительны. Следовательно, работа выхода субстрата увеличивается с температурой.

2.2. Адсорбат. Перейдем к оценке κ_a . Из выражений (7), (8) сразу же следует, что температурное изменение параметра Φ связано только с тепловым расширением адсорбционной связи, так как среднее значение $\langle l \rangle$ за период колебаний $T_a = 2\pi/\omega_a$ равно l , тогда как линейное тепловое расширение приводит к выражению

$$(d\Phi/dT)^{\text{st}} = \Phi_0 \alpha_a. \quad (13)$$

Как показано в [4], коэффициент α_a может быть оценен по формуле

$$\alpha_a = \frac{3}{4}(k_B/E_{\text{ads}}), \quad (14)$$

где E_{ads} — энергия адсорбции адатома.

Перейдем теперь к оценке температурной зависимости заряда изолированного адатома. Воспользовавшись выражениями (3), (5) и (7), получим

$$(dZ/dT)^{\text{st}} = 2\rho_0\Omega_0\gamma l_0\alpha_a, \quad (15)$$

$$\rho_0 = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_0}{\Omega_0^2 + \Gamma_0^2}.$$

Здесь ρ_0 — плотность состояний изолированного адатома на уровне Ферми. Таким образом, статический вклад имеет вид

$$\chi_a^{\text{st}} = \Theta\Phi_0\alpha_a(Z_0 + 2\rho_0\Omega_0\gamma l_0). \quad (16)$$

Поскольку энергия Ω_0 может быть как положительной, так и отрицательной, и коэффициент χ_a^{st} может быть больше или меньше нуля.

Для нахождения динамического вклада вычислим заряд адатома во втором порядке по параметру A_a/l , усредним по периоду и приравняем A_a/l к среднему квадратичному смещению адатома $\langle\delta_a^2\rangle$. Как и в работе [4] (см. также [16]), будем оценивать $\langle\delta_a^2\rangle$ по энергии адсорбции адатома E_{ads} , полагая, что

$$\langle\delta_a^2\rangle = (9k_B T/E_{\text{ads}})l_0^2. \quad (17)$$

Тогда получим выражение для динамического вклада

$$\chi_a^{\text{dyn}} = -\frac{3}{2}\Theta\Phi_0\rho_0\Omega_0(2\gamma l_0)^2(k_B/E_{\text{ads}})\left(\frac{\Gamma_0^2 - \Omega_0^2}{\Gamma_0^2 + \Omega_0^2}\right). \quad (18)$$

Легко видеть, что выражение (18) может быть как положительным, так и отрицательным и должно оцениваться для конкретной адсорбционной системы.

Необходимо отметить еще одно обстоятельство. С увеличением температуры число заполнения адатома $n = 1 - Z$ увеличивается вследствие температурного расплывания распределения Ферми–Дирака. При этом изменение $n(T)$ можно оценить по формуле [17]

$$n(T) = n_0 + \Delta n(T),$$

$$\Delta n(T) = \frac{\pi^2}{3}(k_B T)^2\rho_0 \frac{\Omega_0}{\Omega_0^2 + \Gamma_0^2}. \quad (19)$$

Поскольку эффект расплывания ферми-дираковской ступеньки пропорционален T^2 , здесь мы им пренебрегаем.

3. Адсорбция атомов Eu на W(100)

Для апробации полученных результатов рассмотрим экспериментальные данные работы [18], где исследовалась система Eu/W(100) и были измерены температурные зависимости как работы выхода чистой вольфрамовой подложки $\phi_s(T)$, так и всей адсорбционной системы

$\phi(\Theta, T)$ для различных концентраций адатомов европия. Эксперимент показал, что в интервале от комнатной температуры до $T = 1000$ К значение $\phi_s(T)$ увеличивается приблизительно на 0.03 eV, тогда как $\phi(\Theta, T)$ практически не меняется.

Оценим параметры модели и рассчитаем температурные вариации работы выхода чистой подложки и адсорбционной системы.

3.1. Субстрат. Для вольфрама из работы [15] имеем $K = 0.06$ eV и $C = 3.38$ eV, так что $\chi_s^{\text{st}} = (C + 2K)\alpha_s = 3.5$ eV $\cdot \alpha_s$ (см. (10)). По данным [2] температурный коэффициент α_s меняется от $4.6 \cdot 10^{-6}$ K $^{-1}$ при $T = 300$ К до $4.9 \cdot 10^{-6}$ K $^{-1}$ при $T = 1000$ К. Таким образом, для $T = 1000$ К имеем $\chi_s^{\text{st}} = 1.72 \cdot 10^{-5}$ eV \cdot K $^{-1}$.

В соответствии с (12) и [15] получим $\chi_s^{\text{dyn}} = 16$ eV $\cdot \alpha^*$. Для расчета α^* положим $a_0 = 2.74$ Å и $T_D = 400$ К [19]. Тогда получим $\alpha^* = 0.22 \cdot 10^{-6}$ K $^{-1}$, что дает $\chi_s^{\text{dyn}} = 0.35 \cdot 10^{-5}$ eV \cdot K $^{-1}$. Следовательно, $\chi_s = 2.07 \cdot 10^{-5}$ eV \cdot K $^{-1}$. Из эксперимента [20] найдем для $T = 1000$ К значение $\Delta\phi_s/\Delta T \approx 3 \cdot 10^{-5}$ eV \cdot K $^{-1}$. С учетом простоты оценок согласие расчета и эксперимента следует признать вполне удовлетворительным. Более того, если линейно аппроксимировать экспериментальное значение $\phi_s(T)$ от комнатной температуры до 1000 К, получим $\Delta\phi_s/\Delta T \approx 2 \cdot 10^{-5}$ eV \cdot K $^{-1}$, что практически совпадает с нашим результатом.

3.2. Адсорбат. Используя значения энергии ионизации атома европия $I_a = 5.67$ eV, работы выхода грани (100) вольфрама $\phi_s = 4.63$ eV [2] и длины адсорбционной связи $l_0 = r_a = 2.04$ Å (где r_a — атомный радиус Eu [2]), получим $\Omega_0 = -1.04$ eV. Параметр Γ_0 для начала положим равным $|\Omega_0|$, откуда сразу следует, что $\chi_a^{\text{dyn}} = 0$. Тогда $Z_0 = 0.24$, $\rho_0 = 0.15$ eV $^{-1}$. Считаем также, что $\gamma = 1$ Å $^{-1}$ [13].

Поскольку по оценкам работы [18] $N_{\text{ML}} = 10^{15}$ cm $^{-2}$, $\Phi_0 = 36.9$ eV. Оба этих значения представляются нам завышенными. Действительно, расстояние между ближайшими соседями в объеме вольфрама $d(W) = 2.74$ Å значительно меньше, чем в объеме европия $d(\text{Eu}) = 3.96$ Å [21]. Отсюда следует, что в монослое европия степень покрытия вряд ли может сильно превышать значение $d^{-2}(\text{Eu}) = 6.6 \cdot 10^{14}$ cm $^{-2}$. Если последнее принять за монослой, получим $\Phi_0 = 23.6$ eV.

Принимая в соответствии с данными работы [18] значение энергии адсорбции европия на вольфраме равным $E_{\text{ads}} = 3$ eV, получим $\alpha_a = 2.15 \cdot 10^{-5}$ K $^{-1}$. Отметим, что для массивного кристалла европия усредненное значение температурного коэффициента расширения при $T = 500$ К равно $2.02 \cdot 10^{-5}$ K $^{-1}$ [19], что, как и в работе [4], практически совпадает с полученным нами значением α_a . Отметим также совпадение значений α_a и α^* .

Тогда имеем $\chi_a^{\text{st}} = \chi_a = 2.0 \cdot \Theta \cdot 10^{-4}$ eV \cdot K $^{-1}$, и температурный коэффициент работы выхода адсорбционной системы Eu/W(100) в пределе малых покрытий равен,

таким образом, $\kappa \approx 2(1 + 10\Theta) \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$. Отсюда следует, что при увеличении температуры от комнатной до 1000 К при $\Theta = 0.1$ работа выхода возрастает приблизительно на $\Delta\phi = 0.03 \text{ eV}$, тогда как в эксперименте она практически не меняется. Для того чтобы получить $\Delta\phi = 0$, необходимо и достаточно, чтобы при $\Theta = 0.1$ выполнялось условие

$$\kappa_s + \kappa_a = 0, \quad (20)$$

указывающее на то, что температурные эффекты для подложки и адсорбированного слоя взаимно компенсируются. Поскольку в модели Андерсона–Ньюнса наиболее трудно определяемым параметром является Γ_0 , логично определить его значение из условия (20). Тогда получим $\Gamma_0 \approx 1.30 \text{ eV}$, что представляется вполне разумным.

Итак, в настоящей работе в рамках гамильтониана Андерсона–Ньюнса удалось адекватно описать температурную зависимость работы выхода адсорбционной системы металл/металл в области малых покрытий. Для перехода к более высоким покрытиям необходимо пользоваться формулами (4), не прибегая к упрощенному выражению (5). При этом основное усложнение связано с членом $dZ(\Theta, T)/dT$. Можно показать, что

$$\begin{aligned} & \frac{dZ}{dT} [1 + \Theta^{3/2} \tilde{\rho} \xi] \\ &= \tilde{\rho} \xi \left[\Theta^{3/2} Z \left(\frac{d \ln \Gamma}{dT} - \frac{d \ln \xi}{dT} \right) - \frac{\Omega_0}{\xi} \frac{d \ln \Gamma}{dT} \right], \quad (21) \end{aligned}$$

где

$$\tilde{\rho} \equiv \tilde{\rho}(\Theta, T) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(T)}{\tilde{\Omega}(\Theta, T)^2 + \Gamma(T)^2},$$

$$\tilde{\Omega}(\Theta, T) = \Omega_0 - \Theta^{3/2} \xi(T) Z(\Theta, T).$$

Помимо того, что формулы становятся слишком громоздкими, необходимо в соответствии с (1) проводить самосогласованный расчет заряда адатомов. Поэтому в общем случае необходим численный расчет. Тот же вывод может быть сделан и относительно учета нелинейных по температуре эффектов.

Список литературы

- [1] К. Херринг, М. Никольс. Термоэлектронная эмиссия. ИЛ, М. (1950).
- [2] Л.Н. Добрецов, М.В. Гомоюнова. Эмиссионная электроника. Наука, М. (1966).
- [3] В.С. Фоменко. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. 4-е изд. Наук. думка, Киев (1981).
- [4] S.Yu. Davydov. Surf. Sci. **364**, 477 (1996).
- [5] J. Kolaczkiwicz, E. Bauer. Surf. Sci. **160**, 1 (1985).
- [6] J.P. Muscat, D.M. Newns. J. Phys. C **7**, 2630 (1974).
- [7] С.Ю. Давыдов. ФГТ **19**, 3376 (1977).
- [8] Л.А. Большов, А.П. Напартович, А.Г. Наумовец, А.Г. Федорус. УФН **122**, 125 (1977).
- [9] О.М. Браун. УФЖ **23**, 1233 (1978).
- [10] P.W. Anderson. Phys. Rev. **124**, 41 (1961).

- [11] D.M. Newns. Phys. Rev. **178**, 1123 (1969).
- [12] C.E. Carrol, J.W. May. Surf. Sci. **29**, 60 (1972).
- [13] R. Brako, D.M. Newns. Rep. Prog. Phys. **52**, 655 (1989).
- [14] Х. Бётгер. Принципы динамической теории решетки. Мир, М. (1986).
- [15] С.Ю. Давыдов. ЖТФ **72**, 96 (2002).
- [16] С.Ю. Давыдов. ЖТФ **67**, 109 (1997).
- [17] Р. Кубо. Статистическая механика. Мир, М. (1967).
- [18] М.В. Кузьмин, М.А. Митцев. Письма в ЖТФ **27**, 86 (2001).
- [19] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991).
- [20] Б.К. Медведев, Н.И. Ионов, Ю.И. Беляков. ФГТ **15**, 2620 (1973).
- [21] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978).