

05;11;12

## О влиянии деформации и диэлектрического покрытия на работу выхода электронов из металла

© В.В. Погосов, А.В. Бабич

Запорожский национальный технический университет,  
69063 Запорожье, Украина  
e-mail: vpogosov@zntu.edu.ua

(Поступило в Редакцию 25 сентября 2007 г.)

Поверхностное напряжение, работа выхода электронов и контактная разность потенциалов упруго деформированных граней кристаллов Al, Au, Cu и Zn вычислены в модели стабильного желе с помощью самосогласованного метода Кона–Шэма. Расчеты демонстрируют уменьшение/увеличение работы выхода электронов и увеличение/уменьшение контактной разности потенциалов при одноосном растяжении/сжатии поверхности металлического кристалла. Диэлектрическое покрытие приводит к отрицательному/положительному изменению работы выхода/контактной разности потенциалов. Показано, что измерения методом Кельвина контактной разности потенциалов деформированной грани соответствуют не изменению работы выхода электронов, а изменению значения одноэлектронного эффективного потенциала на плоскости мнимого изображения за поверхностью. Рассчитанные значения находятся в согласии с результатами экспериментов для поликристаллов и вычислений из первых принципов.

PACS: 8.35.Gy, 73.30.+y, 61.70.Bv, 36.40.+d

### Введение

К настоящему времени накопился определенный объем экспериментальных и теоретических исследований эмиссионных характеристик, зависимости работы выхода контактной разности потенциалов от деформации и диэлектрического покрытия металлических образцов (см. работы [1–13] и ссылки в них).

Измерения, основанные на методе Кельвина, показывают зависимость вольта-потенциала  $\phi$  от деформации поверхности металлических образцов. По этой зависимости можно судить о параметрах напряженного состояния металла: величине остаточных механических напряжений, дислокационной структуре и коррозионной устойчивости. Химическая активность, определяемая величиной поверхностной энергии или напряжения, также чувствительна к ее деформации [10,11]. Поэтому построение теории этих величин представляет собой первостепенную важность для моделирования адсорбции и десорбции.

В связи с перспективным развитием нанотехнологий, например, формирования нанокластеров на металлических пленках с диэлектрическим покрытием и создания на этой основе молекулярных транзисторов [14], а также диагностикой таких структур, проблема взаимозависимости поверхностного напряжения, работы выхода и измеряемой контактной разности потенциалов является актуальной.

В недавних работах [7–11] проведены прямые измерения  $\phi$  в процессе одноосной, двухосной или изгибной деформации плоских алюминиевых, медных, стальных, цинковых и никелевых образцов (ссылки на ранние эксперименты были приведены в [4]). Работа выхода подсчитывалась (как это принято в методе Кельвина) по

выражению

$$\phi = \frac{W - W_{\perp}}{-e}, \quad (1)$$

где  $e$  — элементарный положительный заряд,  $W_{\perp}$  — работа выхода электронов из зонда [10,11].

Несмотря на то что подобные измерения проводятся давно, до сих пор не существует однозначного ответа о взаимоотношении контактной разности потенциалов и работы выхода (см., например, [15]). Ответы на некоторые вопросы, включая и анизотропию работы выхода, которой посвящены многочисленные расчеты в рамках метода функционала плотности, даны в [4,14].

В основу анализа положена идея о том, что возникновение выделенного направления в случае упругой деформации эквивалентно созданию искусственной анизотропии в образце. При этом изменяются плотность упаковки атомных плоскостей, расстояние между ними и концентрация электронного газа. Следовательно, необходимо использовать модель, с одной стороны, учитывающую дискретность и структуру кристаллической решетки, а с другой — обладающую достаточной простотой по типу желеобразных моделей. Для этих целей в работах [4,16] модернизирована модель стабильного желе [17] для вычисления поверхностной энергии, напряжения и работы выхода упруго деформированного ограниченного металлического образца.

В модели „обычного“ желе успешно рассчитываются объемный модуль сжатия  $B$  и удельная поверхностная энергия  $\gamma$  только для  $r_{s0} \approx 4a_0$  (Na). Артефактом обычного (нестабильного) желе является результат:  $\gamma < 0$  для  $r_{s0} \leq 2a_0$  и  $B < 0$  для  $r_{s0} \geq 5a_0$ ,  $a_0$  — боровский радиус. Эти трудности устранены в модели стабильного желе [17].

Зависимость работы выхода от диэлектрического покрытия вычислялась прямым вариационным методом в ранних работах (см. ссылки в [18]) и методом Кона–Шэма для нанопроволочек Na в модели „обычного“ желе [19].

Целью настоящей работы является расчет энергетических характеристик упруго деформированной металлической поверхности, покрытой диэлектриком, а так же интерпретация соответствующих недавних экспериментов.

## 1. Ненапряженная поверхность

В рамках метода функционала плотности полная энергия ограниченного металлического кристалла является функционалом неоднородной электронной концентрации  $n(\mathbf{r})$ ,  $n(\mathbf{r}) \rightarrow n_0$  в объеме металла,  $\bar{n}_0 = 3/4\pi r_{s0}^3$ ,  $r_0 = Z^{1/3} r_{s0}$ ;  $r_0$  и  $r_{s0}$  являются соответственно средними расстояниями между ионами и электронами в объеме ненапряженного металла,  $Z$  — валентность.

В псевдопотенциальном приближении полная энергия может быть записана в виде суммы

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s = E_{\text{ex}} + E_{\text{cor}} + E_H + E_{\text{ps}} + E_M, \quad (2)$$

где  $T_s$  — кинетическая энергия невзаимодействующих электронов,  $E_{\text{ex}}$  — обменная энергия,  $E_{\text{cor}}$  — корреляционная энергия,  $E_H$  — энергия (электростатическая) Хартри,  $E_{\text{ps}}$  — псевдопотенциальная поправка и  $E_M$  — энергия Маделунга. Сумма первых четырех слагаемых в (2) соответствует энергии „обычного“ желе  $E_J$ .

Средняя энергия на один электрон в объеме стабильного желе  $\bar{\epsilon}_{SJ} = E[\bar{n}]/N$ , где  $N$  — полное число свободных электронов, определенное валентностью и концентрацией атомов,

$$\bar{\epsilon}_{SJ} = \bar{\epsilon}_J + \bar{w}_R + \bar{\epsilon}_M, \quad (3)$$

$$\bar{\epsilon}_J = \bar{\epsilon}_s + \bar{\epsilon}_{\text{ex}} + \bar{\epsilon}_{\text{cor}} = \frac{\hbar^2}{m} \frac{3}{10} \bar{k}_F^2 + \frac{3e^2}{4\pi} \bar{k}_F + \bar{\epsilon}_{\text{cor}}, \quad (4)$$

$\bar{k}_F = (3\pi^2 \bar{n}_0)^{1/3}$ ,  $w_R = 2\pi e^2 \bar{n}_0 r_c^2$  — усредненная по ячейке Вигнера–Зейтца (радиуса  $r_0$ ) разница между псевдопотенциалом иона и электростатическим потенциалом однородного положительно заряженного фона,  $r_c$  — радиус ионного остова псевдопотенциала Ашкрофта,  $\bar{\epsilon}_M = -9c^2 Z/10r_0$ . Для определения корреляционной энергии популярным является выражение [20–22]

$$\epsilon_{\text{cor}}[n(\mathbf{r})] = \frac{0.1423}{1 + 0.8293n(\mathbf{r})^{-1/6} + 0.2068n(\mathbf{r})^{-1/3}}, \quad (5)$$

записанное в атомных единицах Хартри ( $\hbar = m = e = 1$ ).

Из вариационного принципа следует уравнение Эйлера–Лагранжа для электронной жидкости в поле ионов

$$\mu = v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (6)$$

$$v_{\text{eff}} = e\varphi(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} + \langle \delta v \rangle_{\text{face}} \theta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (7)$$

где  $\mu$  и  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  — химический потенциал электронов и эффективный одноэлектронный потенциал (имеющий размерность энергии) соответственно;  $E_{xc} \equiv E_{\text{ex}} + E_{\text{cor}}$ ,  $\theta$  — ступенчатая функция Хевисайда,  $\mathbf{r}'$  — радиус-вектор поверхности. Пространственное распределение электростатического (хартриевского) потенциала  $\phi(\mathbf{r})$  определяется решением уравнения Пуассона

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi e}{\epsilon(\mathbf{r})} [n(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r})] \quad (8)$$

с граничным условием  $\phi(\mathbf{r}) \rightarrow 0$  при удалении от металла. Функция  $\epsilon(\mathbf{r})$  равна единице внутри металла и равна  $\epsilon$  вне металла,  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная покрытия. Распределение ионного заряда моделируется ступенчатой функцией  $\rho(\mathbf{r}) = \bar{n}_0 \theta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ .

Независимый от координат член  $\langle \delta v \rangle_{\text{face}}$  (7) представляет собой разницу между потенциалом ионной решетки и электростатическим потенциалом положительно заряженного фона, усредненного по ячейке Вигнера–Зейтца. Этот член позволяет различить различие грани кристалла [4,16,17]:

$$\langle \delta v \rangle_{\text{face}} = \langle \delta v \rangle_{WS} - \left( \frac{\bar{\epsilon}_M}{3} + \frac{\pi \bar{n}_0}{6} d_0^2 \right), \quad (9)$$

$$\langle \delta v \rangle_{WS} = n_0 \frac{d}{dn_0} (\bar{\epsilon}_M + \bar{w}_R), \quad (10)$$

где  $d_0$  — расстояние между атомными плоскостями, параллельными исследуемой поверхности. Из условия стабильности в объеме  $d\bar{\epsilon}_{SJ}/d\bar{n}_0 = 0$  следует соотношение

$$\langle \delta v \rangle_{WS} = -\bar{n}_0 \frac{d}{d\bar{n}_0} (\bar{\epsilon}_s + \bar{\epsilon}_{\text{ex}} + \bar{\epsilon}_{\text{cor}}). \quad (11)$$

В методе Кона–Шэма профиль электронного распределения  $n(\mathbf{r})$  выражается посредством функций  $\psi_i$ ,

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (12)$$

которые удовлетворяют одноэлектронным волновым уравнениям

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + v_{\text{eff}(\text{face})}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (13)$$

Система уравнений Кона–Шэма (13), (7) и (12) должна быть решена самосогласованно совместно с уравнением Пуассона (8), тогда кинетическая энергия электронов (2) может быть вычислена следующим образом:

$$T_s[n] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) v_{\text{eff}}(\mathbf{r}). \quad (14)$$

Как правило, полубесконечный металл описывается электронным профилем  $n(\mathbf{r})$  и эффективным потенциалом  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ , которые изменяются только в направлении, перпендикулярном исследуемой грани поверхности. Общепринятый подход предполагает использование периодических граничных условий в  $x$ - и  $y$ -направлениях. Таким образом, предполагается наличие кристаллографических плоскостей, перпендикулярных только  $z$ -направлению. В этом случае система уравнений (8), (12) и (13) сводится к

$$\phi(z) = \phi(\infty) - 4\pi e \int_z^\infty dz' \int_{z'}^\infty dz'' \frac{[n(z'') - \rho(z'')]}{\epsilon(z'')}, \quad (15)$$

$$n(z) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{\bar{k}_F} dk (\bar{k}_F^2 - k^2) |\psi_k(z)|^2, \quad (16)$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + v_{\text{eff}}[z, n] \right] \psi_k(z) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \psi_k(z). \quad (17)$$

Здесь эффективный потенциал записывается в приближении локальной плотности

$$v_{\text{eff}}[z, n(z)] = e\phi(z) + v_{xc}(z) + \langle \delta v \rangle_{\text{face}} \theta(-z). \quad (18)$$

Волновые числа изменяются в интервале  $(0, k_F)$ . Для самосогласованного решения системы уравнений (8), (12) и (13) по нахождению  $n(z)$  и  $\phi(z)$  используется итерационная процедура (см. Приложение А).

Удельная поверхностная энергия в модели стабильного желе определяется выражением

$$\gamma_{SJ} = \gamma_J + \langle \delta v \rangle_{WS} \int_{-\infty}^0 dz [n(z) - \bar{n}_0]. \quad (19)$$

Компоненты обычного желе имеют вид

$$\gamma_s = \frac{\hbar^2}{2m\pi^2 a_0^2} \int_0^{\bar{k}_F} dk k \left[ \frac{\pi}{4} - \delta(k) \right] - \int_{-\infty}^{\infty} dz n(z) [v_{\text{eff}(\text{face})}(z) - \bar{v}_{\text{eff}(\text{face})} \theta(-z)], \quad (20)$$

$$\gamma_{xc} = \int_{-\infty}^{\infty} dz [n(z) \epsilon_{xc}(n(z)) - \bar{n}_0 \bar{\epsilon}_{xc} \theta(-z)], \quad (21)$$

$$\gamma_H = \frac{e}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dz \phi(z) [n(z) - \bar{n}_0 \theta(-z)], \quad (22)$$

где  $\delta$  — фазовый сдвиг асимптотики волновой функции

$$\psi_k(z) \rightarrow \sin[kz - \delta(k)]$$

в пределе  $z \rightarrow -\infty$ ,  $\bar{v}_{\text{eff}(\text{face})}$  — объемное значение эффективного потенциала.

Полагая значение электростатического потенциала, далеко за пределами металла равным нулю,  $\phi(+\infty) = 0$ , можно вычислить работу выхода электронов в  $z$ -направлении:

$$W_{\text{face}} \equiv -\mu = -\bar{v}_{\text{eff}} - \bar{\epsilon}_F. \quad (23)$$

Объемное значение эффективного потенциала  $\bar{v}_{\text{eff}(\text{face})} < 0$  дает полную высоту барьера на границе грань металла–вакуум и  $\bar{\epsilon}_F = \hbar^2 \bar{k}_F^2 / 2m > 0$  — энергия Ферми, отсчитанная от плоского дна зоны проводимости.

## 2. Модель деформированного металла

Представим себе гипотетический кристалл, имеющий форму прямоугольного параллелепипеда (рис. 1). Предположим, что в недеформированном состоянии все его грани эквивалентны. При одноосной деформации четыре его боковые грани остаются эквивалентными друг другу, но становятся неэквивалентными двум торцам (или основаниям).

Для деформированного металла будем подразумевать эквивалентность  $y$ - и  $z$ -направлений. Деформация вдоль оси  $x$  индуцирует искусственную однородную анизотропию образца. При этом создается иллюзия того, что значения работы выхода из ограниченного образца будут различаться для  $x$ - и  $z$ -направлений. Проблема вычислений устраняется с помощью неравенства для площадей

$$A_x \ll A_z = A_y. \quad (24)$$

Условие (24) означает, что боковые грани слабо возмущены перетекающими между гранями электронами, которые обеспечивают эквипотенциальность поверхности [4,14] (см. также обсуждение в [23]). Поэтому измерение работы выхода на этих гранях близко к измерению, выполненному для полубесконечного образца.

На основании высказанных соображений с помощью выражений (19) и (23) можно рассчитать характеристики наибольших граней (верхней или нижней на рис. 1) однородно деформированного металлического кристалла.

Будем считать деформацию  $u_{xx}$  заданной и рассматривать поликристалл как совокупность некоторого числа простых кристаллитов. Тогда задача качественно может

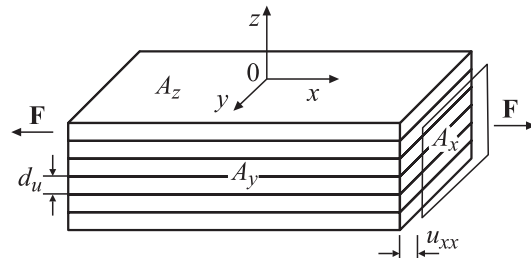


Рис. 1. Качественная схема упругого одноосного растяжения образца под действием силы  $F$ .

быть сведена к расчету растяжения или сжатия отдельного монокристалла.

Выразим вначале среднюю электронную плотность в металле через деформацию. Для этого рассмотрим недеформированную, например, кубическую, ячейку с ребром  $a_0$  и объемом

$$\Omega_0 = a_0^3 \equiv 4\pi r_0^3/3. \quad (25)$$

Для ячейки, деформированной вдоль оси  $x$ , можно записать

$$\Omega = a_x a_y^2 \equiv 4\pi a b^2/3, \quad (26)$$

где  $a_x$  и  $a_y = a_z$  — стороны элементарного параллелепипеда,  $a$  и  $b$  — длины полуосей эквивалентного сфероида, полученного вращением вокруг оси  $x$ . Исходя из элементарных соображений  $a_x = a_0(1 + u_{xx})$  и

$$a_z = a_0(1 + u_{zz}) = a_0(1 - \nu u_{xx}), \quad (27)$$

где  $\nu$  — коэффициент Пуассона для поликристалла,  $\Omega/\Omega_0 = 1 + u_{xx} + u_{yy} + u_{zz}$ .

Из (25)–(27) следует

$$a = r_0(1 + u_{xx}), \quad b = r_0(1 - \nu u_{xx}). \quad (28)$$

Расстояние между плоскостями решетки, перпендикулярными к осям  $y$  и  $z$ ,

$$d_u = d_0(1 - \nu u_{xx}), \quad (29)$$

где  $d_0$  — значение для недеформированной решетки (рис. 1). Из соотношений (25)–(28) следует, что средняя концентрация

$$\bar{n} = \bar{n}_0 \Omega_0/\Omega = \bar{n}_0 [1 - (1 - 2\nu)u_{xx}] + O(u_{xx}^2) \quad (30)$$

или электронный параметр

$$r_{su} = r_s [1 + (1 - 2\nu)u_{xx}]^{1/3}. \quad (31)$$

Для простоты предполагается, что форма ионов не зависит от деформации и остается сферической, так что  $\bar{w}_R = 2\pi e^2 \bar{n} r_c^2$ . Радиус остова псевдопотенциала может быть найден из условия механического равновесия, которое определяется механическим напряжением в объеме ячейки. Для этого следует учесть, что внутреннее давление в объеме металлического образца  $P = -dE/d\Omega = \bar{n}^2 d\epsilon_J/d\bar{n}$  может быть выражено через измеряемые при деформации величины

$$P = -Y u_{xx} (1 - 2\nu), \quad (32)$$

где  $Y$  — модуль Юнга. Тогда в объеме средняя энергия на один электрон записывается в виде

$$\epsilon_{SJ} = \epsilon_J(\bar{n}) + \epsilon_M + \bar{w}_R + P/\bar{n} \quad (33)$$

(в дальнейшем индекс SJ опускаем). В линейном приближении энергия Маделунга хорошо аппроксимируется выражением  $\epsilon_M(\bar{n}) = -0.9e^2 Z/r_{0u}$  [4,14]. Используя (33) и замены  $d_0 \rightarrow d_u$ ,  $\bar{n}_0 \rightarrow \bar{n}$ ,  $r_0 \rightarrow r_{0u}$  в выражениях предыдущего раздела, можно рассчитать работу выхода электронов для верхней грани по (23) и компоненту поверхностного напряжения.

$$\tau_{xx} = \gamma + d\gamma/du_{xx}. \quad (34)$$

### 3. Результаты вычислений и их обсуждение

В качестве теста вначале вычислялись характеристики чистых и недеформированных поверхностей поликристаллических металлов. Для этого в формулах предыдущих разделов нужно сделать замену  $\langle \delta v \rangle_{\text{face}} \rightarrow \langle \delta v \rangle_{WS}$  и  $\epsilon(z) \rightarrow 1$ . Результаты хорошо согласуются с вычислениями в [17].

Величина  $\langle \delta v \rangle_{\text{face}}$ , включенная в эффективный потенциал, позволила построить профили электронных концентраций для плоскостей с разными индексами, которые использовались для расчета наблюдаемых величин. Все вычисления были выполнены для наибольших по площади (верхних) граней монокристаллов (см. рис. 1). При этом использовался „поликристаллический“ коэффициент Пуассона (см. таблицу).

Как видно из таблицы, наибольшая поверхностная энергия и наименьшая работа выхода соответствует грани (110) ГЦК решетки. Сравнение наших расчетных значений:  $\gamma = 0.926, 0.912, 0.893, 0.739 \text{ J/m}^2$  и  $W = 4.30, 4.28, 4.26, 4.10 \text{ eV}$  с экспериментальными значениями:  $\gamma = 1.160, 1.134, 1.351, 0.772 \text{ J/m}^2$  [24–26] и  $W = 4.25(4.28), 4.30(5.10), 4.40(4.65), 3.62 \text{ eV}$  [27,28] для поликристаллов Al, Au, Cu и Zn соответственно является удовлетворительным. *Ab initio* вычисления в [13] дают  $\gamma_{\text{face}} = 1.114, 1.343, 1.372 \text{ J/m}^2$  и  $W = 5.65, 5.56, 5.42 \text{ eV}$  для Au(111), (100) и (110) соответственно (см. также табл. 1 в [13]).

Вычисления для деформаций  $-0.04 \leq u_{xx} \leq +0.04$  демонстрируют почти линейные изменения поверхностных характеристик. Положительная/отрицательная деформация  $u_{xx}$  означает уменьшение/возрастание средней концентрации электронов  $\bar{n}$ , растяжение/сжатие верхней грани образца, т.е. уменьшение/возрастание плотности упаковки атомов и межплоскостного расстояния в направлении, перпендикулярном оси  $z$ .

Для четкого понимания полученных результатов вычисления также выполнены для „идеального“ металла,  $\nu = 1/2$ . В этом случае при деформации объем элементарной ячейки остается постоянным, изменяется только ее форма, а следовательно, изменяется только  $\bar{v}_{\text{eff}}$  (23). Случай ( $\nu = 1/2$ ) лучше соответствует классическому определению поверхностного напряжения (см. например, [29]). Это связано с тем, что в идеальном металле, подвергнутом деформации, изменяется только поверхностная структура, а объемная концентрация электронов остается неизменной.

В процессе деформации наблюдается почти линейный рост поверхностной энергии. Это значит, что величина  $d\gamma/du_{xx}$  положительна и для  $u_{xx} > 0$ , и для  $u_{xx} < 0$ . Уравнение (34) дает величину поверхностного напряжения  $\tau_{xx}$  несколько большую, чем  $\gamma(u_{xx} = 0)$ . Для  $u_{xx} > 0$  значения  $\tau_{xx}$  также несколько больше, чем для  $u_{xx} < 0$ . В таблице приведены усредненные по данному диапазону деформаций значения  $d\gamma/du_{xx}$ .

Расчетные значения удельной поверхностной энергии  $\gamma_{\text{face}}$  [J/m<sup>2</sup>], работы выхода  $W_{\text{face}}$  [eV] недеформированных поверхностей Al ( $Z = 3$ ), Au ( $Z = 1/Z = 3$ ), Cu ( $Z = 2$ ) и Zn ( $Z = 2$ ), а также производной  $d\gamma/du_{xx}$  [J/m<sup>2</sup>]

	Грань	$\gamma_{\text{face}}$	$W_{\text{face}}$	$Y$	$\nu$	$d\gamma/du_{xx}$
Al	(100)	1.104	3.806	62.5	0.34	0.82
	(110)	1.696	3.643	71.4		0.77
	(111)	0.941	4.117	75.1		0.43
Au	(100)	0.395/1.067	3.318/3.816	43.5	0.42	-/0.61
	(110)	0.440/1.645	3.148/3.629	81.3		-/0.58
	(111)	0.383/0.922	3.478/4.165	115		-/0.20
Cu	(100)	0.980	3.855	65.8	0.35	0.29
	(110)	1.295	3.648	131.0		0.32
	(111)	0.900	4.123	194.0		0.31
Zn	(0001)	1.075	3.500	145.0	0.33	0.44

Примечание. Значения модуля Юнга  $Y$  (GPa) и коэффициента Пуассона  $\nu$  взяты из [24].

Расчитанное для Al(111) значение поверхностного напряжения (34)  $\tau = 1.376 \text{ J/m}^2$  хорошо согласуется с результатами *ab initio* вычислений: 1.441 [30] и 1.249 J/m<sup>2</sup> [31] и гораздо меньше значений, полученных в [32,33]. Например, в [33] значение  $d\gamma/du_{xx}$  для трехвалентного золота гораздо выше, чем  $\gamma$ . Вычисления, проведенные в [13], дают значительно большие значения  $\tau = 3.317, 2.723, 2.020 \text{ J/m}^2$  для Au(111), (100) и (110) соответственно (см. также табл. 1 в [13]), что не слишком отличается от результатов [34–36]. Заметим, что при расчете  $\tau_{zz}$  и  $\tau_{yy}$  для образца, растянутого вдоль оси  $x$ , нужно использовать  $d\gamma/du_{xx}$  для  $u_{xx} < 0$ , тогда как для сжатого образца — для  $u_{xx} > 0$ . Причина в том, что растяжение вдоль направления  $x$  приводит к сжатию образца в ортогональных направлениях.

Как следует из рис. 2, химический потенциал  $\mu$  возрастает (работа выхода  $W \equiv -\mu$  убывает) линейно с ростом  $u_{xx}$ . Относительные изменения этой величины составляют примерно 1% для плоскостей (111), (100) и 0.1% для (110). То же соответствует и случаю  $\nu = 1/2$ . Оказалось, что доминирующей причиной уменьшения  $W$  с ростом  $u_{xx}$  является изменение  $\langle \delta \rangle_{\text{face}}$ . В целом при

растяжении  $\Delta W \equiv W(u_{xx}) - W(0)$  определяется отрицательными изменениями в величине электростатической  $e\bar{\phi}$ , обменно-корреляционной  $\bar{v}_{xc}$  компонент эффективного потенциала  $\bar{v}_{\text{eff}} = e\bar{\phi} + \bar{v}_{xc} + \langle \delta v \rangle_{\text{face}}$  и положительным изменением значения  $\langle \delta v \rangle_{\text{face}}$ . Доминирующую роль играет изменение  $\langle \delta v \rangle_{\text{face}}$ , в то время как изменение энергии Ферми незаметно. Проведем сравнение с экспериментами в [8,9]. Из рис. 5 в [8] следует, что изменение работы выхода для поликристаллической поверхности Cu при одноосном растяжении/сжатии составляет  $-0.04 / +0.02 \text{ eV}$  на границе упругой и пластической области. Наш результат  $-0.03 / +0.03 \text{ eV}$  по знаку и величине согласуется с экспериментальными значениями [8,9]. Получено хорошее согласие и для Al [9].

Результаты вычислений [13] в диапазоне  $u_{xx} = \{-0.04, +0.04\}$  дали изменение химического потенциала электронов  $\Delta\mu = 0.08, 0.05$  и  $0.15 \text{ eV}$  для Au(100), (110) и (111) соответственно, что согласуется по знаку с нашими результатами, но превышает их примерно в 2 раза. Напомним, что  $\Delta\mu$  и  $\Delta W$  разного знака.

Исходя из реалистических толщин диэлектрических покрытий или окислов на металлической поверхности и быстрого убывания электронного распределения вне металла можно пренебречь эффектом толщины этого покрытия, минимальная толщина которого должна быть гораздо больше моноатомного слоя диэлектрика. Поэтому толщина диэлектрика предполагается бесконечно большой. В нашей модели предполагается также, что покрытие обладает такими же упругими свойствами, как и металл. В недавней публикации [37] указано на то, что вода ( $\epsilon = 81$ ) в каналах нанометровых размеров ведет себя почти как твердое тело.

Эффект диэлектрического покрытия на поверхности сводится к „вытягиванию“ хвоста электронного распределения и эффективного потенциала за поверхность металла (рис. 3). На границе металла и покрытия виден скачок производной электростатического потенциала  $d\phi/dz$ , который исчезает, если диэлектрическая

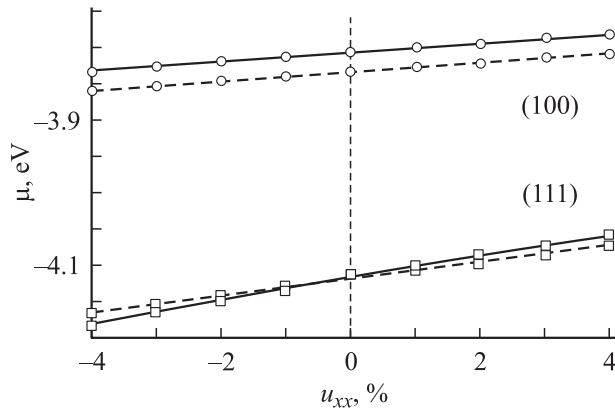
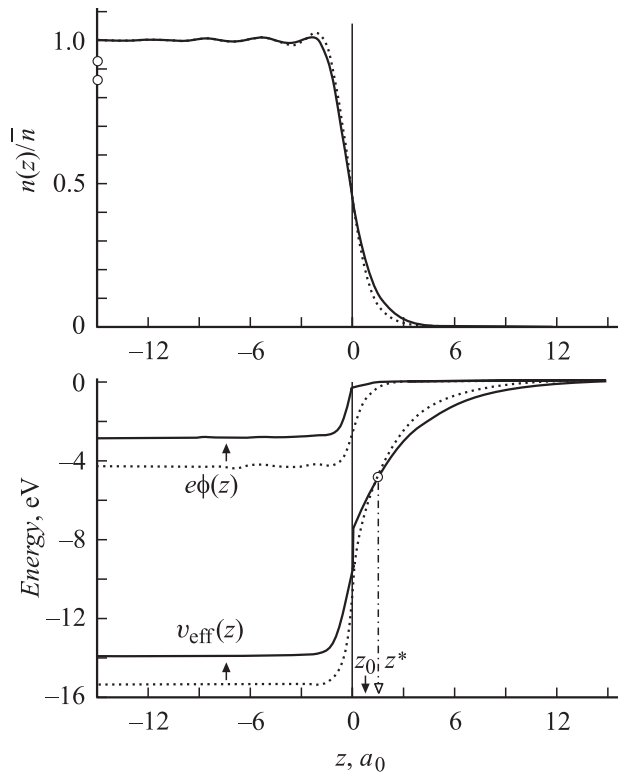


Рис. 2. Зависимость химического потенциала от одноосной деформации: Al — сплошные линии, Cu — пунктир.



**Рис. 3.** Результаты самосогласованных вычислений профилей электронного распределения  $n(z)$ , одноэлектронного эффективного  $v_{\text{eff}}(z)$  и электростатического  $\phi(z)$  потенциалов для грани Cu(111), покрытой диэлектриком:  $\epsilon = 10$  (сплошные линии) и  $\epsilon = 1$  (пунктир). Вертикальная штрихпунктирная линия отображает положение плоскости  $z = z^*$ , на которой изменение потенциала, вследствие нанесения покрытия, равно нулю. Слева и справа от этой плоскости  $\Delta v_{\text{eff}}(z) \equiv v_{\text{eff}}(z, \epsilon = 10) - v_{\text{eff}}(z, \epsilon = 1)$  разного знака. Условно показано положение „image plane“  $z = z_0 < z^*$ .

постоянная покрытия равна единице. Расчеты выполнены для  $\epsilon = 1, \dots, 5, 10$  и  $80$ . При этом, как и в [19] для нити Na в диэлектрике, с увеличением  $\epsilon$  уменьшается глубина потенциальной ямы (снижается  $|v_{\text{eff}}|$ ), в которой находятся электроны в металле. Вследствие этого увеличивается химический потенциал (уменьшается работа выхода электронов) (рис. 4). Зависимость  $W(\epsilon) = -\mu(\epsilon)$  стремится к насыщению. Вычисления особенно трудоемки для плоскости (110) ГЦК и (0001) гексагональной решетки из-за наименьшего значения межплоскостного расстояния  $d_0$ , от которого зависит стабилизационный потенциал  $\langle \delta v \rangle_{\text{face}}$ .

Деформационный градиент работы выхода при наличии диэлектрического покрытия фактически не зависит от  $\epsilon$ . Эффект покрытия с увеличением  $\epsilon$  сводится к сдвигу вверх по шкале энергии всех кривых  $\mu(u_{xx})$  на рис. 2.

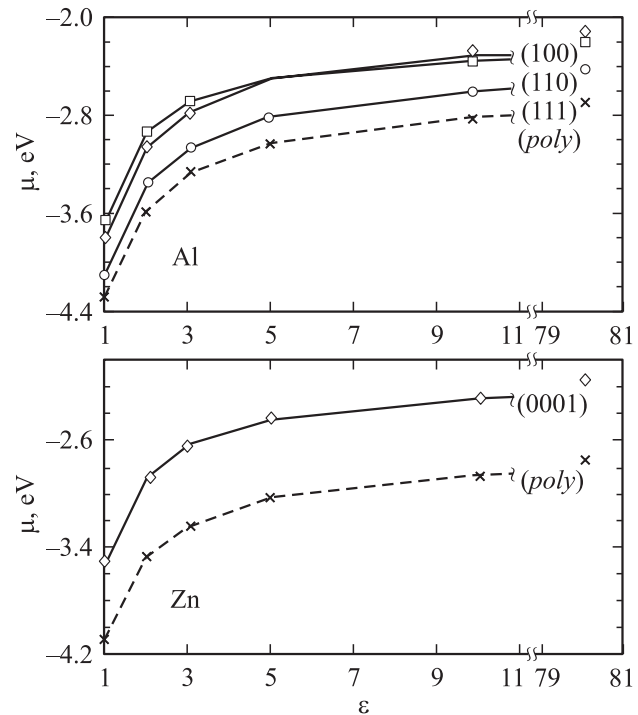
Полученные результаты находятся в качественном согласии с экспериментами, в которых наблюдалось понижение работы выхода вследствие наличия пассивного

диэлектрика: Kг на поверхности W(112) [38] (см. также рис. 6.1 в [2]), парафин и полиэтилен на Al или Zn [10]. Однако если происходит реакция окисления поверхности (цинк во влажном воздухе), изменению вольт-потенциала (рис. 1 в [10]) демонстрирует повышение работы выхода в соответствии с формулой (1) метода Кельвина. Смена влажного воздуха сухим в эксперименте [10] приводит к противоположному изменению вольт-потенциала. Можно сделать предположение, что помимо окисления поверхности, пары воды приносят отрицательный заряд. Этот заряд вначале частично стекает в металл, а после образования окисла остается в тонком слое воды на поверхности. Этот заряд затем удаляется сухим воздухом вместе с водой. Наличие такого нескомпенсированного заряда, по-видимому, и проявляется в измерениях более отрицательным вольт-потенциалом и ростом работы выхода.

Следуя определению (1), изменение вольт-потенциала вследствие какого-либо возмущения поверхности (зарядка, деформация или покрытие диэлектриком) определяется как

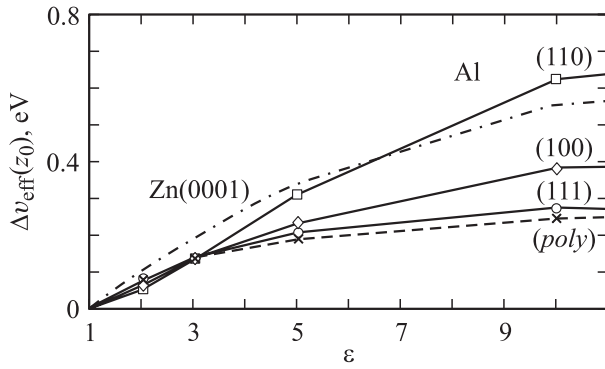
$$-e\Delta\phi = \Delta W. \quad (35)$$

В работах [4,16] сделан вывод, что методом Кельвина фиксируются изменения потенциала поверхности вследствие деформации, поэтому трактовка измерений вольт-потенциала должна строиться не на изменении работы выхода, а на анализе изменения эффективно-го потенциала  $\bar{v}_{\text{eff}}$  вблизи поверхности под влиянием



**Рис. 4.** Зависимости химического потенциала электронов от диэлектрической постоянной  $\epsilon$  покрытия, рассчитанные для некоторых граней монокристаллов и поверхности поликристаллов (poly).





**Рис. 5.** Изменения эффективного потенциала  $\Delta v_{\text{eff}}(z_0) \equiv v_{\text{eff}}(z_0, \varepsilon) - v_{\text{eff}}(z_0, \varepsilon = 1)$  на плоскости мнимого изображения в зависимости от  $\varepsilon$  диэлектрика.

деформации. Метод Кельвина фиксирует потенциал за геометрической поверхностью тела, на воображаемой плоскости, относительно которой строится электростатическое изображение (image plane), т.е. в координате  $z = z_0$  (см. рис. 3). В отличие от работы выхода  $W$  (в которую  $\langle \delta v \rangle_{\text{face}}$  дает прямой вклад, так как его значение отлично от нуля только внутри образца) эффективный потенциал в точке  $z = z_0$  „ощущает“ деформацию посредством процедуры самосогласования в решении уравнений Кона–Шэма. Поэтому вместо (35) используем

$$\Delta \varphi = \Delta v_{\text{eff}}(z_0, \varepsilon, u_{xx})/e. \quad (36)$$

Для разных граней различных металлов  $z_0 \simeq 1a_0$  [14]. Вычисления  $v_{\text{eff}}(z)$  для Cu(111), выполненные при  $\varepsilon = 1$  и  $u_{xx} = 0, +4\%$ , привели к соотношению

$$\begin{aligned} \Delta v_{\text{eff}}(z = z_0, u_{xx}) &\equiv v_{\text{eff}}(z_0, +4\%) - v_{\text{eff}}(z_0, 0) \\ &= \alpha \Delta v_{\text{eff}}(z = -\infty, u_{xx}), \end{aligned}$$

где  $\alpha \simeq -1.4$ . Вследствие того что изменение энергии Ферми незначительно (см. определение (23))

$$\Delta v_{\text{eff}}(z = -\infty, u_{xx}) \simeq \Delta W.$$

Для Al(111) получено  $\alpha \simeq -3$ . Это означает, что в процессе деформации значение эффективного одноэлектронного потенциала в объеме (положение дна зоны проводимости) и его значение за поверхностью сдвигаются в противоположные стороны по шкале энергий. Таким образом,  $\Delta \varphi$  (рис. 5) и  $\Delta W$  отличаются как по знаку, так и по абсолютной величине.

Как следует из рис. 3, существует такая плоскость  $z = z^*$ , на которой разность  $v_{\text{eff}}(z^*, \varepsilon) - v_{\text{eff}}(z^*, \varepsilon = 1)$  зануляется. Вследствие того что  $z^*$  и  $z_0$  близки друг другу, а реальная поверхность далека от идеальной, в экспериментах по измерению вольт-потенциала возможны противоположные по знаку значения  $\Delta \varphi$ .

Для количественного сравнения с экспериментами полученные значения работы выхода для различных

плоскостей должны быть усреднены, так как поликристаллический образец представлен совокупностью произвольно ориентированных монокристаллов. Качественный ответ при этом не изменится, так как деформационные градиенты имеют один и тот же знак для разных кристаллографических граней металлов.

Наблюдаемое в [10,11] неоднородное распределение вольт-потенциала на поверхности напряженных плоских и изогнутых металлических конечных образцов как бы указывает на неэквипотенциальность поверхности. Эквипотенциальность поверхности в соответствии с классической электродинамикой, по-видимому, обеспечивается на гораздо большем расстоянии, чем зазор между зондом и поверхностью.

## Заключение

Поверхностное напряжение, работа выхода электронов и контактная разность потенциалов упруго деформированных граней кристаллов Al, Cu, Au и Zn вычислены в модели стабильного желе. Расчеты демонстрируют уменьшение/увеличение работы выхода и увеличение/уменьшение контактной разности потенциалов при однородном растяжении/сжатии поверхности металлического кристалла. Результаты соответствуют прямому наблюдению смещения значения контактного потенциала: значение эффективного потенциала вне граней образца смещается в сторону отрицательных/положительных значений, когда приложена растягивающая/сжимающая сила. Результат не зависит от металла и кристаллографического направления: изменение значения работы выхода имеет ту же тенденцию, что и  $\varphi$ , а не наоборот, как это показали вычисления, основанные на прямом вариационном методе и простейших пробных функциях [14].

Диэлектрическое покрытие приводит к уменьшению работы выхода и увеличению контактной разности потенциалов.

Авторы выражают благодарность А.П. Назарову за многочисленные комментарии измерений, переписку, обсуждения результатов данной работы и чтение рукописи.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Украины.

## Приложение А. Процедура самосогласования

Начальное приближение  $n^{(i-1)}(z)$  для решения уравнения (8) выбрано в виде однопараметрической пробной функции [21]. Результат решения имеет простой вид начального приближения для  $\phi^{(i-1)}(z)$ ,  $i$  — номер итерации.

Затем одномерное уравнение Пуассона переписывается в виде

$$\frac{d^2\phi(z)}{dz^2} - q^2\phi(z) = -\frac{4\pi e}{\epsilon(z)} [n(z) - \bar{n}\theta(-z)] - q^2\phi(z). \quad (A1)$$

Слагаемое  $q^2\phi$  введено в качестве возмущения.

Уравнение (A1) решается методом Лагранжа. Решение имеет вид

$$\phi_1^{(i)}(z) = \int_{-\infty}^0 dz' U_1 e^{-q|z-z'|} + C_1 e^{qz} + C_2 e^{-qz}, \quad z \leq 0, \quad (A2)$$

$$\phi_2^{(i)}(z) = \int_0^{\infty} dz' U_2 e^{-q|z-z'|} + C_3 e^{qz} + C_4 e^{-qz}, \quad z \geq 0, \quad (A3)$$

где

$$U_1 = \frac{2\pi e}{q} [n^{(i-1)}(z') - n] + \frac{q}{2} \phi^{(i-1)}(z'), \quad (A4)$$

$$U_2 = \frac{2\pi e}{q} \frac{n^{(i-1)}(z')}{\epsilon} + \frac{q}{2} \phi^{(i-1)}(z'). \quad (A5)$$

Неизвестными остаются константы  $C_{1,2,3,4}$ . Граничные условия

$$\left. \frac{d\phi_1^{(i)}}{dz} \right|_{z=0} = \epsilon \left. \frac{d\phi_2^{(i)}}{dz} \right|_{z=0}, \quad \phi_1^{(i)} \Big|_{z=0} = \phi_2^{(i)} \Big|_{z=0},$$

$$\left. \frac{d\phi_1^{(i)}}{dz} \right|_{z=-\infty} = 0, \quad \left. \frac{d\phi_2^{(i)}}{dz} \right|_{z=+\infty} = 0 \quad (A6)$$

дают систему из четырех уравнений (A6), решение которой имеет вид

$$C_1 = \frac{2\epsilon}{\epsilon + 1} \int_0^b dz' U_2 e^{-qz'} + \int_a^0 dz' U_1 e^{qz'}, \quad (A7)$$

$$C_2 = e^{2qa} \int_a^0 dz' U_1 e^{-qz'}, \quad C_3 = e^{-2qb} \int_0^b dz' U_2 e^{qz'}, \quad (A8)$$

$$C_4 = \frac{2}{\epsilon + 1} \int_a^0 dz' U_1 e^{qz'} + \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} \int_0^b dz' U_2 e^{-qz'}, \quad (A9)$$

где  $a$  и  $b$  — нижний и верхний пределы интегрирования по  $z$ . Результат упрощается, поскольку  $C_2 \rightarrow 0$  при  $a \rightarrow -\infty$  и  $C_3 \rightarrow 0$  при  $b \rightarrow \infty$ . Удобно принять  $q = \bar{k}_F$ .

При  $\epsilon = 1$  формулы (A2) и (A3) можно переписать в виде

$$\phi^{(i)}(z) = \int_{-\infty}^{\infty} dz' \left\{ e^{-\bar{k}_F|z-z'|} \frac{2\pi e}{\bar{k}_F} [n^{(i-1)}(z') - \rho(z')] + \frac{\bar{k}_F}{2} \phi^{(i-1)}(z') \right\}. \quad (A10)$$

К выражению (A10) сводится также самосогласованная схема вычисления в [22], использованная при вычислении энергии связи позитрона в вакансии металла.

## Список литературы

- [1] *Smoluchowski R.* // Phys. Rev. 1941. Vol. 60. P. 661.
- [2] *Модинос А.* Авто-, термо- и вторичная эмиссионная спектроскопия. М.: Наука, 1990. 319 с.
- [3] *Фурсей Г.Н.* // СОЖ. 2000. Т. 6. С. 96.
- [4] *Pogosov V.V., Kurbatsky V.P.* // ЖЭТФ. 2001. Т. 119. С. 350.
- [5] *Sanfeld A., Steinchen A.* // Surf. Sci. 2000. Vol. 463. P. 157.
- [6] *Bottlomey D.J., Ogino T.* // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 63. P. 165 142.
- [7] *Li W., Li D.Y.* // Phil. Mag. 2004. Vol. 84. P. 3717.
- [8] *Li W., Wang Y., Li D.Y.* // Phys. Stat. Sol. A. 2004. Vol. 201. P. 2005.
- [9] *Li W., Li D.Y.* // J. Appl. Phys. 2006. Vol. 99. P. 073 502.
- [10] *Назаров А.П., Thierry D.* // Защита металлов. 2006. Т. 42. С. 1.
- [11] *Nazarov A.P., Thierry D.* // Electrochim. Acta. 2007. Vol. 52. P. 6777.
- [12] *Park S., Colombo L., Nishi Y., Cho K.* // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 86. P. 073 118.
- [13] *Umeno Y., Elsässer C., Meyer B., Gumbsch P., Nothacker M., Weissmüller J., Evers F.* // Europhys. Lett. 2007. Vol. 78. P. 13 001.
- [14] *Погосов В.В.* Введение в физику зарядовых и размерных эффектов. Поверхность, кластеры, низкоразмерные системы. М.: Физматлит, 2006. 328 с.
- [15] *Durakiewicz T., Arko A.J., Joyce J.J., Moore D.P., Halas S.* // Surf. Sci. 2001. Vol. 478. P. 72.
- [16] *Kiejna A., Pogosov V.V.* // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62. P. 10 445.
- [17] *Perdew J.P.* // Prog. Surf. Sci. 1995. Vol. 48. P. 245.
- [18] *Ухов В.Ф., Кобелева Р.М., Дедков Г.В., Темроков А.И.* Электронно-статистическая теория металлов и ионных кристаллов. М.: Наука, 1982. 160 с.
- [19] *Смогунов А.Н., Куркина Л.И., Фарберович О.В.* // ФТТ. 2000. Т. 42. С. 1848.
- [20] *Perdew J.P., Zunger A.* // Phys. Rev. B. 1981. Vol. 23. P. 5048.
- [21] *Smith I.R.* // Phys. Rev. 1968. Vol. 181. P. 522.
- [22] *Manninen M., Nieminen R., Hautajärvi P., Arponen J.* // Phys. Rev. B. 1975. Vol. 12. P. 4012.
- [23] *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела. Т. 1. М.: Мир, 1979. С. 358.
- [24] *Таблицы физических величин / Под ред. И.К. Кикоина.* М.: Атомиздат. 1976. 1006 с.
- [25] *Tyson W.R., Miller W.A.* // Surf. Sci. 1977. Vol. 62. P. 267.
- [26] *de Boer F.R., Boom R., Mattens W.C.M., Miedema A.R., Niessen A.K.* Cohesion in Metals. North-Holland, Amsterdam, 1988. 445 p.
- [27] *Фоменко В.С.* Эмиссионные свойства химических элементов и их соединений. Киев: Наукова думка, 1980. 339 с.
- [28] *Michaelson H.B.* // J. Appl. Phys. 1977. Vol. 48. P. 4729.
- [29] *Gammarata R.C.* // Prog. Surf. Sci. 1994. Vol. 46. P. 1.
- [30] *Feibelman P.J.* // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50. P. 1908.
- [31] *Needs R.J., Godfrey M.J.* // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 42. P.,933.
- [32] *Tiller W.A., Ciraci S., Batra I.P.* // Surf. Sci. 1977. Vol. 65. P. 173.



- [33] *Needs R.J., Mansfield M.* // J. Phys.: Cond. Matter. 1989. Vol. 1. P. 7555.
- [34] *Galanakis I., Papanikolaou N., Dederichs P.H.* // Surf. Sci. 2002. Vol. 511. P. 1.
- [35] *Galanakis I., Bihlmayer G., Bellini V., Papanikolaou N., Zeller R., Blügel S., Dederichs P.H.* // Europhys. Lett. 2002. Vol. 58. P.751.
- [36] *Kollar J., Vitos L., Osorio-Guillen J.M., Ahuja R.* // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 68. P. 245 417.
- [37] *Li T.-D., Gao J., Szoszkiewicz R., Labdman U., Riedo E.* // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 75. P. 115 415.
- [38] *Lea C., Gomer R.* // Phys. Rev. Lett. 1970. Vol. 25. P. 804.