

01 Метод определения работы выхода электронов и позитронов из металла, содержащего вакансии

© В.В. Погосов

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

(Поступила в Редакцию 10 октября 2016 г.)

Предлагается метод, в котором комбинируются самосогласованные решения для моновакансии в металле без учета внешней поверхности и решение в модели стабильного желе для металла с однородным объемом и плоской поверхностью, но пониженной плотностью вследствие наличия сверхрешетки пустот-вакансий относительной концентрации c_v . При использовании c_v в качестве малого параметра все энергетические характеристики раскладываются в функциональный ряд. Нулевые члены разложения относятся к бездефектному металлу, а линейные по c_v поправки выражены через его характеристики. Получены точные формулы, позволяющие учесть влияние вакансий на работу выхода электронов и позитронов. Вычисления характеристик при различных температурах для Al и Na проведены методом Кона–Шема. Дан краткий очерк применения метода для сферических кластеров.

DOI: 10.21883/FTT.2017.06.44475.374

1. Теория плавления Френкеля предполагает скачкообразное увеличение концентрации вакансий в тройной точке, а также уменьшение энергии образования вакансий с ростом их концентрации [1]. Равновесная концентрация вакансий вычисляется из термодинамических соображений при наличии энергии образования вакансии, величина которой может быть извлечена из данных позитронной аннигиляционной спектроскопии. В точке плавления относительная концентрация вакансий в металлах составляет доли процента. Несмотря на столь малые концентрации, вакансии оказывают большое влияние на свойства твердых тел. В случае радиационных повреждений в металлах концентрация вакансий может составлять десятки процентов.

Экспериментально установлено, что температура плавления свободных кластеров уменьшается с уменьшением их размеров. Этот факт стимулирует повышенный интерес к рассмотрению фазового перехода из твердого в жидкое состояние как конфигурационного возбуждения пустот-вакансий в кластерах [2].

Трансляционная симметрия решетки твердого тела лежит в основе расчета работы выхода. Поэтому чтобы учесть влияние вакансий на работу выхода, приходится предполагать их периодическое расположение в виде „сверхрешетки“ в металле (см. рисунок). Только в этом случае можно говорить о вакансионном сдвиге дна зон электронной и позитронной проводимости.

Сложность заключается в том, что объем металла вследствие наличия вакансий является неоднородным, поэтому методом функционала плотности в модели желе потребуется решать трехмерную задачу. В одномерной задаче невозможно одновременно описать набор сферически-симметричных вакансий и плоскую внешнюю поверхность металла.

Можно предложить подход, в котором комбинируются решения для моновакансии в металле без учета внешней

поверхности и решение для металла с однородным объемом, но пониженной плотностью вследствие наличия сверхрешетки вакансий. В этом случае эффективная работа выхода электронов W_{eff}^e и позитронов W_{eff}^p из металла может быть представлена в виде суммы

$$W_{\text{eff}}^{e,p} = W^{e,p} + \delta W_v^{e,p}, \quad (1)$$

где $W^{e,p}$ — традиционно рассчитываемая методом функционала плотности характеристика, состоящая из объемной компоненты и поверхностного дипольного барьера.

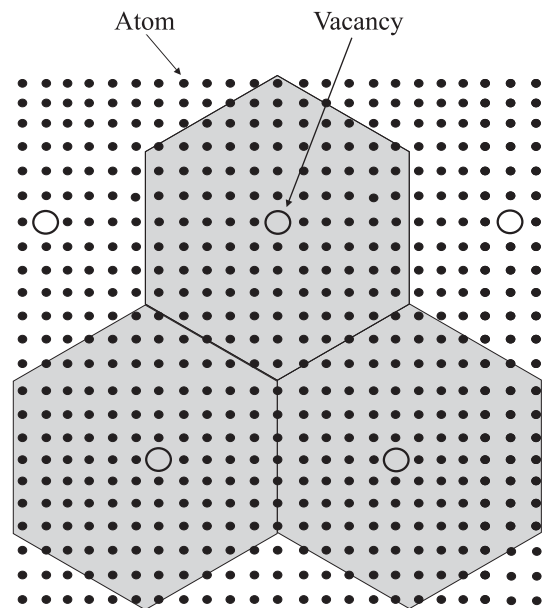


Иллюстрация сверхрешетки вакансий ($c_v \sim 10^{-3}$). В модели элементарная ячейка-многогранник вакансионной сверхрешетки заменяется на сферическую ячейку того же объема.

В рамках метода Кона–Шема и модели стабильного желе в работах [3,4] самосогласованно решена задача о рассеянии электронов и позитронов на моновакансии в металлах. Вычисленные фазы рассеяния и представление системы вакансий как „сверхрешетки“ в металле позволили найти сдвиг энергии основного состояния электронов и позитронов в объеме металла. Величина $\delta W_v^{e,p}$ в (1) — это вакансионный вклад в объемную компоненту работы выхода.

Целью настоящей работы является разработка метода определения вакансионной зависимости работы выхода электронов и позитронов методом функционала плотности.

2. Запишем большой термодинамический потенциал $\Omega[n]$ системы металл–вакуум с давлением P и объемом V в виде функционала неоднородной электронной концентрации $n(r)$

$$\begin{aligned} \Omega[n] = & G[n] - \mu \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) + \frac{e}{2} \int d\mathbf{r} \phi(\mathbf{r}) [n(\mathbf{r} - \rho\mathbf{r})] \\ & - \Delta\bar{\varepsilon} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) + \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} \\ & \times \int d\mathbf{r} \theta(\mathbf{r} - \mathbf{R}) [n(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r})] = PV. \end{aligned} \quad (2)$$

Первое слагаемое (2) — $G[n]$ — представляет собой универсальный функционал, соответствующий модели обычного желе с энергией $\varepsilon_J = \varepsilon_t + \varepsilon_{xc}$ (ε_t и ε_{xc} — кинетическая и обменно-корреляционная энергия электронного газа на один электрон), приходящейся на один электрон; μ — химический потенциал электронов; третье слагаемое учитывает электростатическое взаимодействие в неоднородном металле (e — единичный положительный заряд); последние два члена учитывают структуру ионной подсистемы [5]. Распределение положительного заряда $\rho(\mathbf{r})$ задается однородным внутри металла и равным нулю вне его. Координата \mathbf{R} соответствует границе металл–вакуум; θ — единичная ступенчатая функция.

Обозначим чертой сверху значения величин в объеме однородного металла. Энергия на один электрон в объеме состоит из компоненты обычного желе, энергии Маделунга и псевдопотенциальной поправки

$$\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_J + \Delta\bar{\varepsilon}, \quad \Delta\bar{\varepsilon} = \varepsilon_M(\bar{n}) + \bar{w}_R(\bar{n}, r_c),$$

$$\langle \delta v \rangle_{\text{WS}} = \bar{n} \frac{\partial \Delta\bar{\varepsilon}}{\partial \bar{n}} = \bar{\varepsilon} + \varepsilon_M + \bar{w}_R, \quad \bar{w}_R = 2\pi e^2 \bar{n} r_c^2,$$

$$\varepsilon_M(\bar{n}) = -\frac{9Ze^2}{10r_0}, \quad \bar{\varepsilon} = -\frac{2}{3} \varepsilon_M, \quad (3)$$

где \bar{w}_R — усредненная по ячейке Вигнера–Зейтца (радиуса $r_0 = Z^{1/3} r_s$) разница между псевдопотенциалом иона и электростатическим потенциалом однородного положительно заряженного фона, r_c — радиус псевдопотенциала Ашкрофта, $\varepsilon_M(\bar{n})$ — энергия Маделунга точечных

ионов с валентностью Z , погруженных в однородный отрицательно заряженный фон, $\bar{\varepsilon}$ — собственная электростатическая энергия однородного отрицательного фона внутри ячейки. Концентрация электронов удовлетворяет условию $4/3\pi r_s^3 \bar{n} = 1$.

Вследствие механического равновесия металла с вакуумом давление в его объеме $P = -\bar{n}^2 (\partial \bar{\varepsilon} / \partial \bar{n}) = 0$. Отсюда следуют соотношения

$$\frac{d\bar{\varepsilon}_J}{d\bar{n}} = -\frac{\partial \Delta\bar{\varepsilon}}{\partial \bar{n}}, \quad \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} = -\bar{n} \frac{d\bar{\varepsilon}_J}{d\bar{n}}. \quad (4)$$

Из первого соотношения в (4) находится равновесное значение $r_c(\bar{n})$ [5].

Для полубесконечного металла (ось x перпендикулярна поверхности раздела металл ($x \leq 0$)–вакуум ($x > 0$)) равновесное распределение $n(x)$ удовлетворяет уравнению Эйлера

$$\mu(x) = e\phi(x) + \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} \theta(-x) + \frac{\delta G}{\delta n(x)} = \text{const}, \quad (5)$$

а электростатический потенциал $\phi(x)$ — уравнению Пуассона

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \phi}{dx^2} &= -4\pi e [n(x) - \rho(x)], \\ \rho(x) &= \bar{n} \theta(-x), \quad \phi(+\infty) = 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Из условия $\mu(x) = \text{const}$ следует равнозначность выбора координаты в (5). Удобно принять $x \rightarrow -\infty$, когда градиентные члены стремятся к нулю. Тогда работа выхода электронов может быть найдена как

$$W^e = -\mu(-\infty) \equiv -\bar{\mu}. \quad (7)$$

Сравним случаи сплошного металла и металла, содержащего вакансии. Механизм образования вакансий здесь не важен. Это может быть механизм Шоттки или механизм „выдувания“ вакансий, предложенный в [6]. Важно, что число атомов в образце настолько велико, что в межвакансионном объеме плотность вещества такая же, как и в сплошном образце.

Проведем усреднение концентраций зарядов по вакансионной ячейке сверхрешетки (см. рисунок). В результате этого условие электронейтральности в объеме „нового“ (бездефектного) металла имеет вид

$$\bar{n} = \bar{\rho} = \frac{Z\bar{n}_a}{1 + c_v}, \quad (8)$$

где n_a — концентрация атомов, c_v — относительная концентрация вакансий (безразмерный малый параметр).

Проводя разложение в ряд по малым c_v в условии (8) и ограничиваясь линейными по c_v слагаемыми, запишем

$$\bar{n} = \bar{n}^0 + \bar{n}^1 c_v, \quad \bar{n}^1 = -\bar{n}^0, \quad (9)$$

где \bar{n}^0 — концентрация электронов сплошного металла ($c_v = 0$).

Величины (в eV), выделенные с помощью расчетов методом Кона–Шема для бездефектного металла в модели стабильного желе [7], вакансионные вклады в работу выхода электронов $W^{1,e}$ (16) и позитронов $W^{1,p}$ (18), а также $W_{\text{eff}}^{1,e,p}$ (19), рассчитанные для различных температур (a_0 — боровский радиус)

Металл	r_s^0, a_0	T, K	$-e\bar{n}^0(\bar{\phi}^0)'$	B^0/\bar{n}^0	$\bar{n}^0(\bar{\epsilon}_J^0)'$	$-W^{1,e}/c_v$	$-W_{\text{eff}}^{1,e}/c_v$	$-\bar{n}^0(\bar{\epsilon}_{\text{cor}}^0)'$	$-W^{1,p}/c_v$	$-W_{\text{eff}}^{1,p}/c_v$
Al	2.055	0	3.0353	5.6588	2.5421	5.1656		1.4490	1.5863	
	2.070	300	2.9907	5.4195	2.4882	4.9172	17.8	1.4404	1.5503	7.05
	2.078	466	2.9678	5.2893	2.4602	4.7817		1.4359	1.5319	
Na	2.101	933*	2.9026	4.9476	2.3814	4.4264		1.4230	1.4796	
	3.906	0	0.8281	2.0227	0.0925	1.2871		0.7494	0.0787	
	3.959	186	0.8056	1.8636	0.0723	1.1303	5.23	0.7351	0.0705	0.08
	3.990	293	0.7725	1.7725	0.0611	1.0682		0.7267	0.0458	
	4.012	371*	0.7838	1.7201	0.0532	0.9895		0.7209	0.0629	

* Температура плавления T_m .

По аналогии с работами [7], в которых развит метод определения размерных поправок энергетических характеристик сферических кластеров радиуса R в модели стабильного желе ($1/R$ — размерный малый параметр), представим характеристики металла, содержащего вакансии, в виде

$$\begin{aligned} n(x) &= n^0(x) + n^1(x)c_v + \dots, \\ \rho(x) &= \rho^0(x) + \rho^1(x)c_v + \dots, \\ \phi(x) &= \phi^0(x) + \phi^1(x)c_v + \dots, \\ \mu(x) &= \mu^0(x) + \mu^1(x)c_v + \dots \end{aligned} \quad (10)$$

Это позволяет разложить уравнения (5) и (6) в функциональный ряд. Ограничившись нулевым и первым порядком разложения (верхние индексы 0 и 1 соответственно), имеем

$$\begin{aligned} \mu^0(x) &= e\phi^0(x) + \frac{\partial g^0}{\partial n^0} + \langle \delta v \rangle_{\text{WS}}^0 \theta(-x) + \text{gradient terms}, \\ \mu^1(x) &= e\phi^1(x) + n^1(x) \frac{\partial^2 g^0}{\partial (n^0)^2} \\ &+ \bar{n}^1 \frac{\partial \langle \delta v \rangle_{\text{WS}}^0}{\partial \bar{n}^0} \theta(-x) + \text{gradient terms}, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\frac{d^2 \phi^{0,1}(x)}{dx^2} = -4\pi e [n^{0,1}(x) - \rho^{0,1}(x)], \quad \phi^{0,1}(+\infty) = 0. \quad (12)$$

В (11) $g^0 \equiv n^0(x)\epsilon(n^0(x))$ — объемная плотность энергии в приближении локальной плотности.

При $x = -\infty$ получаем

$$\begin{aligned} \bar{\mu}^0 &= e\bar{\phi}^0(x) + \frac{\partial \bar{g}^0}{\partial \bar{n}^0} + \langle \delta v \rangle_{\text{WS}}^0 = -W^{0,e}, \\ \bar{\mu}^1 &= e\bar{\phi}^1 + \bar{n}^1 \frac{\partial^2 \bar{g}^0}{\partial (\bar{n}^0)^2} + \bar{n}^1 \frac{\partial \langle \delta v \rangle_{\text{WS}}^0}{\partial \bar{n}^0} = e\bar{\phi}^1 \\ &+ \bar{n}^1 [\bar{n}^0(\bar{\epsilon}_{SJ}^0)'' + (\bar{\epsilon}_J^0)'] = -W^{1,e}/c_v. \end{aligned} \quad (13)$$

Интегрирование в (12) дает

$$\bar{\phi}^{0,1} = -4\pi e \int_{-\infty}^{\infty} dx x [n^{0,1}(x) - \rho^{0,1}(x)]. \quad (14)$$

Вследствие того что вакансионный сдвиг электростатического потенциала в объеме $\bar{\phi}^1$ обусловлен только уменьшением в среднем концентрации электронов и ионов в металле по аналогии с самосжатыми кластерами [7], где эффект обратный, вместо (14) запишем

$$\bar{\phi}^1 = \bar{n}^1(\bar{\phi}^0)'. \quad (15)$$

Здесь и далее „штрих“ означает производную по \bar{n}^0 .

Используя выражение для объемного модуля сжатия $B^0 = (\bar{n}^0)^3(\bar{\epsilon}^0)''$, а также формулы (9) и (15), окончательно получим для $W^e = W^{0,e} + W^{1,e}$

$$W^{1,e} = - \left[e\bar{n}^0(\bar{\phi}^0)' + \left(\frac{B^0}{\bar{n}^0} + \bar{n}^0(\bar{\epsilon}_J^0)' \right) \right] c_v. \quad (16)$$

В результате такого подхода вакансионный вклад в работу выхода электрона выражается только через характеристики бездефектного металла.

По аналогии можно записать выражение для работы выхода позитрона из сплошного металла

$$W^{0,p} = e\bar{\phi}^0 - \bar{\epsilon}_{\text{cor}}^0 - E_0, \quad (17)$$

где первое слагаемое соответствует электростатическому взаимодействию позитрона с металлом, второе представляет вклад позитрон-электронных корреляций в приближении локальной плотности [8], третий член описывает неэлектростатическое позитрон-ионное взаимодействие в каждой из атомных ячеек Вигнера–Зейтца. Вакансионная поправка к работе выхода позитрона также выражается через характеристики металла в отсутствие вакансий

$$W^{1,p} = [e\bar{n}^0(\bar{\phi}^0)' - \bar{n}^0(\bar{\epsilon}_{\text{cor}}^0)'] c_v. \quad (18)$$

3. В приведенных выше точных формулах единственные величины, которые требуют самосогласованных вычислений, — значение электростатического потенциала

в объеме вдали от геометрической границы металла $\bar{\phi}^0$ и его производная $(\bar{\phi}^0)'$. В таблице приведены значения компонент формул в зависимости от температуры. Видно, что вклад от поверхностного барьера $\sim (\bar{\phi}^0)'$ очень значителен и с разным знаком входит в $W^{1,e}$ и $W^{1,p}$, конкурируя в (16) с объемным вкладом (сумма слагаемых в круглых скобках). При нагреве металлов в твердом состоянии изменение рассчитанных величин на одну вакансию составляет проценты.

Для бездефектных Al и Na соответственно $W^{0,e} = 4.30$ eV, $W^{0,p} = -0.59$ eV и $W^{0,e} = 2.93$ eV, $W^{0,p} = 3.61$ eV. Отрицательный знак в $W^{0,p}$ означает, что металл (Al) для позитрона представляет собой потенциальный барьер по отношению к вакууму. Полученная в результате расчета отрицательная по знаку величина работы выхода указывает на то, что фракция свободных позитронов (не локализованных в вакансиях) способна покинуть Al в результате обратной эмиссии за время, меньшее времени жизни в металле.

Далее в соответствии с (1) запишем

$$W_{\text{eff}}^{0,e,p} = W^{0,e,p},$$

$$W_{\text{eff}}^{1,e,p} = W^{1,e,p} + \delta W_v^{e,p}, \quad (19)$$

где

$$\delta W_v^{e,p} = -A^{e,p} c_v. \quad (20)$$

На основе численного решения задачи о рассеянии электронов и позитронов на вакансионном потенциале [3,4] получены значения $A^e = 12.9$ eV, $A^p = 5.5$ eV для Al ($r_s^0 = 2.07a_0$) и $A^e = 4.10$ eV, $A^p = 0.0095$ eV для Na ($r_s^0 = 3.93a_0$). Вакансия для электрона в объеме представляет собой потенциальный бугор, а для позитрона — яму, в которой он может и локализоваться. В случае Na эта яма настолько мелкая, что локализация невыгодна. В целом величины $W^{1,e,p}$ и $W_{\text{eff}}^{1,e,p}$ отрицательны. Почти во всех случаях львиную долю эффекта составляет величина δW_v (см. таблицу).

Используя величину энергии образования вакансии $\varepsilon_v = 0.66$ eV [9] и термодинамическое определение относительной равновесной концентрации вакансий, для Al в точке плавления мы получили значение $c_v(T_m) \approx 10^{-3}$ [10]. Следовательно, вклад равновесных объемных вакансий в работу выхода электронов составляет примерно -0.018 eV, а для позитронов — -0.007 eV. По данным работы [11] величина концентрации должна быть значительно выше, тогда соответственно и эффект от вакансий увеличится во много раз.

Для позитронов влияние вакансий выглядит незначительным. Однако в силу специфики обратной эмиссии свободные позитроны могут рассеиваться не только на пустых вакансиях, но и на вакансиях, содержащих локализованные позитроны. Расчет в [12] показывает, что такие заряженные вакансии вблизи реальной поверхности, где концентрация вакансий повышена, а сами они организованы в двумерную сверхрешетку, создают приповерхностный барьер (~ 1 eV), что делает

невозможным участие низкоэнергетических позитронов в обратной эмиссии.

4. Кратко рассмотрим применение метода для сферического кластера радиуса R с началом координат в центре ($r = 0$). Распределение вакансий зададим сферически-симметричным и равномерным по координационным слоям. Таким образом, в задаче появляются два независимых малых параметра: $1/R$ и c_v . В квазиклассическом пределе при пренебрежении дискретностью спектра находится величина $\delta W_v^e \sim c_v$. Вклад от самосжатия в δW_v^e положительный и имеет порядок $1/R$ и выше.

По аналогии с методикой работ [7], раскладывая в ряд по малым $1/R$, получаем серию уравнений, например, для $\mu_0(r) + \mu_1(r)/R + \dots$. Переходим к координатам $x = r - R$, берем предел $R, N \rightarrow \infty$, поддерживая условие $c_v = \text{const}$. Координата $x = 0$ соответствует местоположению плоской поверхности. Далее, раскладывая полученные характеристики в другой ряд (по степеням c_v), получаем для электронов в линейных приближениях

$$\bar{\mu}(R, c_v) = \bar{\mu}_0 + \frac{\bar{\mu}_1}{R} + \bar{\mu}^1 c_v + O\left(\frac{1}{R^2}, c_v^2, \frac{c_v}{R^2}\right). \quad (21)$$

Заметим, что $\bar{\mu}_0$ и $\bar{\mu}^0$ совпадают, а $\bar{\mu}_1$ и $\bar{\mu}^1$ имеют разные размерности и выражаются через характеристики бездефектного металла с плоской поверхностью. Окончательным результатом будет асимптотическое выражение для потенциала ионизации кластера

$$IP = -\bar{\mu}_0 - \frac{\bar{\mu}_1}{R} - \bar{\mu}^1 c_v + \delta W_v^e(R, c_v) + \frac{e^2}{2C} \left(1 - \frac{1}{3} c_v\right) + O\left(\frac{1}{R^2}, c_v^2, \frac{c_v}{R^2}\right), \quad (22)$$

где $C = R$ — электрическая емкость сплошного кластера. Число атомов в сплошном и дефектном кластерах одно и то же. Выражение (22) в пределе $R \rightarrow \infty$ переходит в формулы (19).

5. В заключение отметим, что полученные результаты для работы выхода полубесконечного металла справедливы в линейном по c_v приближении, а также в предположении равенства нулю давления в металле. В поправки $\sim c_v^2$ уже войдут производные $dA^{e,p}/d\bar{n}_0$ (см. (20)). Для их вычисления необходимо использовать методику работ [3,4].

Список литературы

- [1] Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Изд-во АН СССР, М.–Л. (1959). 460 с.
- [2] R.S. Berry, В.М. Smirnov. ЖЭТФ **125**, 414 (2004); R.S. Berry, В.М. Smirnov. Phys. Rep. **527**, 205 (2013).
- [3] А.В. Бабич, П.В. Вакула, В.В. Погосов. ФТТ **56**, 841 (2014).
- [4] А.В. Бабич, П.В. Вакула, В.В. Погосов. ФТТ **56**, 1671 (2014).
- [5] J.P. Perdew, H.Q. Tran, E.D. Smith. Phys. Rev. B **42**, 11627 (1990).

- [6] V.V. Pogosov. *Solid State Commun.* **89**, 1017 (1994).
- [7] I.T. Iakubov, V.V. Pogosov. *Physica A* **214**, 287 (1995);
A. Kiejna, V.V. Pogosov. *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 4245 (1996).
- [8] N.D. Drummond, P. Lopez Rios, R.J. Needs, C.J. Pickard. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 207402 (2011).
- [9] Y. Kraftmakher. *Phys. Rep.* **299**, 79 (1998); C. Freysoldt, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer, G. Kresse, A. Janotti, C.G. Van de Walle. *Rev. Mod. Phys.* **86**, 253 (2014).
- [10] М.В. Штремель. Прочность сплавов. Дефекты решетки. *Металлургия, М.* (1982). 278 с.
- [11] E.M. Gullikson, A.P. Mills, jr. *Phys. Rev. B* **35**, 8759 (1987).
- [12] А.В. Бабич, В.В. Погосов, В.И. Рева. *ФТТ* **57**, 2081 (2015).