

ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ И РАБОТА ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА НАНОСТРУКТУР МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

С.Л. Граневский¹, Н.В. Далакова², А.З. Кашиежев³, В.К. Кумыков³, В.А. Созаев¹

¹Северо–Кавказский горно-металлургический институт, Владикавказ, Россия

E-mail: sozaevv@kbsu.ru;

²Физико–технический институт низких температур им. Б.И. Веркина
НАН Украины, Харьков, Украина;

³Кабардино–Балкарский государственный университет, Нальчик, Россия

Дается обзор работ, в которых метод функционала электронной плотности применяется для оценки поверхностных свойств наноструктур металлических сплавов. Приводятся данные по влиянию диэлектрических покрытий и внешнего электрического поля на поверхностную энергию и работу выхода электрона (РВЭ) низкоразмерных металлических систем.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в связи с разработкой наносистем, способов матричной изоляции нанообъектов, элементной базы микро– и наноэлектроники, капиллярных аккумуляторов энергии разрабатываются теории поверхностных свойств металлических систем с пониженной размерностью, в том числе и в рамках метода функционала электронной плотности (МФЭП) [1–5]. Этот метод ранее использовался в основном к щелочным металлам и сплавам [6–13].

Предпринимаются попытки распространить МФЭП на сплавы с разновалентными компонентами, одним из которых является щелочной металл (например, Al–Li-сплавы). Разновалентность компонентов, различие их кристаллических решеток приводит к некоторым трудностям моделирования.

Экспериментальные методы изучения поверхности литийсодержащих сплавов затруднительны, так как легкие элементы сложно детектировать, поэтому возрастает роль теоретических оценок поверхностных свойств подобных сплавов. Надо отметить, что литийсодержащие сплавы важны для практического применения в качестве катодных материалов мощных лазеров, как «потеющие» сплавы перспективны в качестве первой стенки в реакторах управляемого термоядерного синтеза, также применимы как катализаторы, конструкционные материалы в авиакосмической технике. В этой связи следует упомянуть работу [14], где эффект поверхностной сегрегации лития в сплавах Cu–Li использовался при создании наконечников полевых эмиттеров типа Спиндта, которые могут найти широкое применение в дисплеях полевой эмиссии, высокочастотных и других вакуумных микроэлектронных устройствах.

В качестве катодных материалов могут найти также сплавы, содержащие цезий, барий и другие щелочные и щелочно-земельные металлы.

Оценка поверхностных свойств и, в частности РВЭ таких сплавов, представляет большой интерес.

1. О МЕТОДЕ ФУНКЦИОНАЛА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

МФЭП [1–5] позволяет на основе квантово–статистических самосогласованных расчетов с использованием микроскопических характеристик

веществ выявлять роль различных факторов в формировании поверхностных энергетических характеристик металлических систем. В основе МФЭП лежит гипотеза [1] о том, что «для любой электронной системы (со взаимодействием или без него) электронная плотность основного состояния однозначно определяет эту систему», что позволяет в рамках МФЭП рассмотреть физические величины в реальном трехмерном пространстве, повысить точность и уменьшить время вычислений, получить более ясное и полное представление о природе многочастичных систем.

В рамках МФЭП вначале изучались поверхностные свойства чистых металлов. При этом метод постоянно совершенствовался. В частности, уточнялись градиентные поправки, учитывались дискретность положительного заряда (что позволило получить ориентационные зависимости поверхностной энергии (ПЭ) и РВЭ полубесконечных металлов), релаксация ионных плоскостей, влияние внешних электрических полей на ПЭ и РВЭ металлов и т.д. Впоследствии метод был распространен на расчеты ПЭ жидких металлов. В работах [6–8] МФЭП впервые использовался для расчета поверхностных характеристик полубесконечных сплавов. При этом ПЭ и РВЭ полубесконечных сплавов щелочных металлов впервые рассчитывались с учетом поверхностной сегрегации [8].

Неупорядоченный полубесконечный сплав A_xB_{1-x} рассматривается в приближении виртуального кристалла [8].

При моделировании межфазной границы учитывается то, что вследствие эффекта поверхностной сегрегации поверхностная концентрация x_s и плотность положительного заряда n_s в поверхностном слое отличаются от таковых в объеме сплава [7].

Средняя электронная плотность n_s в адсорбционном слое толщиной D оценивалась следующим образом:

$$n_s = \frac{\bar{Z}}{\Omega_s} = \frac{x_s Z_A + (1-x_s) Z_B}{x_s \Omega_A + (1-x_s) \Omega_B}, \quad (1)$$

где x_s – концентрация компонента A в адсорбционном слое; Ω_A , Ω_B , – объемы ячеек Вигнера-Зейтца

(ВЗ) компонентов; Z_A, Z_B – валентности компонентов A и B ; \bar{Z} – среднее число свободных электронов в расчете на один атом сплава; $\bar{\Omega}_s$ – средний объем ячейки ВЗ сплава.

С учетом поверхностной сегрегации оценивалась вначале анизотропия ПЭ и РВЭ полубесконечных сплавов, а затем размерные эффекты поверхностных свойств бинарных сплавов щелочных металлов.

В последние годы предпринимались попытки развить МФЭП с целью учета специфических особенностей низкоразмерных систем: зависимости уровня Ферми от размеров, стабильности микрообъектов и эффекта самосжатия микрообъектов [9–11].

В работах [12,13] предпринималась попытка оценить влияние диэлектрических покрытий на ПЭ и РВЭ как полубесконечных, так и низкоразмерных систем.

2. РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПЭ И РВЭ НАНОСТРУКТУР МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Вследствие эффекта поверхностной сегрегации в пленке толщиной L в микрочастице или нити сплава радиусом R_0 (рис. 1), как и в полубесконечном сплаве, образуется сегрегационный слой толщиной D , плотность положительного заряда n_s в котором отличается от плотности положительного заряда n_0 в центре микрообъектов, граничащих с субмонослойным диэлектрическим покрытием толщиной H и с диэлектрической проницаемостью ε , зависящей от степени покрытия θ .

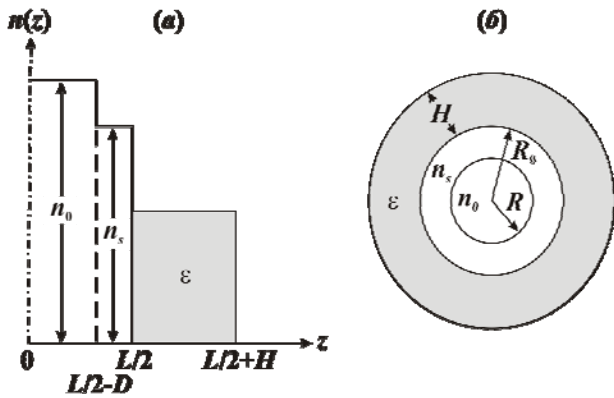


Рис. 1. Модель межфазной границы в системе пленка сплава – диэлектрическая пленка (а) и микрочастица (нить) – диэлектрическое покрытие (б)

Функцию $n_+(\xi)$, характеризующую ступенчатое распределение плотности положительного заряда на межфазной границе, представим в виде:

$$n_+(\xi) = \begin{cases} n_0, & 0 < \xi < \xi_{in}, \\ n_s, & \xi_{in} < \xi < \xi_0, \\ 0, & \xi > \xi_0, \end{cases} \quad (2)$$

где $n_s = \bar{Z}_s / (4\pi r_{ss}^3 / 3)$ – плотность положительного заряда в сегрегационном слое толщиной $\delta = \xi_0 - \xi_{in}$, $r_{ss} = [x_s r_{sA}^3 + (1 - x_s) r_{sB}^3]^{1/3}$ – радиус ячейки ВЗ в по-

верхностном слое с концентрацией x_s ; ξ_{in} – радиус внутренней области микрообъекта.

Плотность положительного заряда в центре микрообъекта n_0 находится из условия сохранения числа частиц и выражается формулой:

$$n_0 = (\xi_0 / \xi_{in})^{\alpha+1} (\bar{n} - n_s) + n_s, \quad (3)$$

где $\bar{n} = \bar{Z} / (4\pi r_s^3 / 3)$ – электронная плотность полубесконечного сплава, $r_s = [x r_{sA}^3 + (1 - x) r_{sB}^3]^{1/3}$ – средний радиус ячейки ВЗ сплава с концентрацией x ; r_{sA}, r_{sB} – радиусы ячеек ВЗ чистых компонентов A и B соответственно.

Распределение электронного заряда задается пробной функцией

$$n_-(\xi) = n_0 \begin{cases} 1 - \exp(-\beta \xi_G) \operatorname{ch}(\beta \xi), & \xi < \xi_G, \\ \operatorname{sh}(\beta \xi_G) \exp(-\beta \xi), & \xi > \xi_G, \end{cases} \quad (4)$$

где β – вариационный параметр, минимизирующий межфазную энергию σ ; ξ_G – радиус разделяющей поверхности Гиббса, находится из условия сохранения заряда в наноцентре.

Толщина L бесконечно длинной пленки и внешний радиус бесконечно длинной нити задаются, а внешний радиус микрочастицы R_0 находится из уравнения $R_0 = r_s (N_A + N_B)^{1/3}$, где N_A, N_B – число частиц компонентов A и B соответственно. Радиус R внутренней части микрочастицы находится методом последовательных приближений.

Вычисление межфазной энергии в модели однофазного фона проведем по формуле:

$$\sigma_j(\beta, x_s, \varepsilon) = \frac{\gamma}{2\xi_0^2} \int_0^\infty \varphi(\xi) [n_-(\xi) - n_+(\xi)] \xi^\alpha d\xi + \frac{\gamma}{2\xi_0^2} \int_0^\infty \{w[n_-(\xi), \varepsilon] - w[n_+(\xi), \varepsilon]\} \xi^\alpha d\xi. \quad (5)$$

Функцию $\varphi(\xi)$, характеризующую распределение электростатического потенциала на межфазной границе, находим из уравнения Пуассона с учетом граничных условий и условий непрерывности.

В зависимости от геометрии поверхности в уравнении (5) $\alpha=0$ – для пленки, $\alpha=2$ – для микрочастицы, $\alpha=1$ – для нити; $\gamma=2$ – для пленки, $\gamma=1$ – для микрочастицы и нити.

Плотность энергии неоднородного электронного газа, включающую кинетическую и обменно-корреляционные составляющие с градиентными поправками $w[n(\xi), \varepsilon]$ запишем в виде

$$w[n(\xi), \varepsilon] = 0.3(3\pi^2)^{2/3} n^{5/3}(\xi) + \frac{1}{72} \frac{|\nabla n(\xi)|^2}{n(\xi)} - 0.75(3/\pi)^{1/3} n^{4/3}(\xi) - 0.056 \frac{n^{4/3}(\xi)}{0.079 + n^{1/3}(\xi)} + C_{xc}(r_s) \frac{|\nabla n(\xi)|^2}{n^{4/3}(\xi)}. \quad (6)$$

В случае металлической пленки толщиной L с субмонослойным диэлектрическим покрытием тол-

шиной H для вычисления работы выхода электрона, используя правило сумм, можно получить соотношение:

$$\Phi_j = \varphi(L/2 - D) \left(\frac{n_s}{n_0} - 1 \right) - \frac{n_s}{n_0} \varphi(L/2) + \frac{(\varepsilon - 1) 2\pi q_{s1}^2}{\varepsilon n_0} - E(n_0), \quad (7)$$

где $\varphi(L/2 - D)$ и $\varphi(L/2)$ – значения электростатического потенциала в точках с координатами $z=L/2 - D$ и $L/2$.

Для микрочастицы и нити соотношение для оценки РВЭ может быть получено с учетом правила сумм для искривленных поверхностей:

$$\Phi_j = -\varphi(R) - \frac{n_s}{n_0} [\varphi(R_0) - \varphi(R)] + \frac{\gamma}{4\pi n_0} \frac{(\varepsilon + 1) D^2(R_0) \Delta r}{\varepsilon R_0} + \frac{(\varepsilon - 1) D^2(R_0)}{\varepsilon 8\pi n_0} - E(n_0), \quad (8)$$

где $\varphi(R)$ и $\varphi(R_0)$ – значения электростатического потенциала $\varphi(r)$ при $r=R$ и $r=R_0$, которые вычисляются с использованием распределений $\varphi(r)$, $\gamma=2$ – для шара и $\gamma=1$ – для нити; $D(R_0)=4\pi q_{s1}$, $\Delta r \sim 0.1$ нм, R_0 – внешний радиус микрочастицы (нити) сплава, $E(n_0)$ – плотность кинетической, обменной и корреляционной энергии; q_{s1} – плотность заряда на межфазной границе микрообъект-покрытие; $\varepsilon(\theta)$ – диэлектрическая проницаемость субмонослойной диэлектрической пленки, зависящая от степени покрытия θ .

На рис. 2 показана зависимость межфазной энергии σ_j от Φ_j нанонити [15]. Из рисунка 2 видно, что между σ_j и Φ_j существует линейная зависимость. Аналогичные зависимости обнаруживаются для наночастиц и тонких пленок.

На рис. 3 приведена зависимость межфазной энергии от толщины пленки сплава $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$, граничащей с субмонослойным диэлектрическим покрытием [16]. Зависимости $\sigma_j(L)$ хорошо аппроксимируются формулой $\sigma_j(L)/\sigma_{\infty} = 1 + 2\delta/L$, где δ – аналог константы Толмена.

Из этого рисунка видно, что в отсутствие межфазных зарядов $q_1=0$, $q_2=0$ диэлектрическая среда снижает межфазную энергию. Наличие зарядов на межфазных границах приводит к увеличению σ_j .

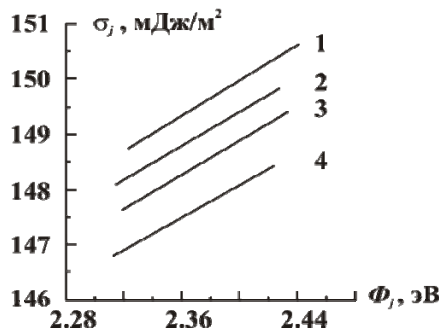


Рис. 2. Зависимость межфазной энергии σ_j нанонити сплава $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$ от работы выхода электрона Φ_j : 1 – $R_0=16.54 a_0$; 2 – $R_0=18.11 a_0$;

3 – $R_0=19.09 a_0$; 4 – $R_0=21.35 a_0$. Радиус нанонити R_0 дается в боровских радиусах a_0

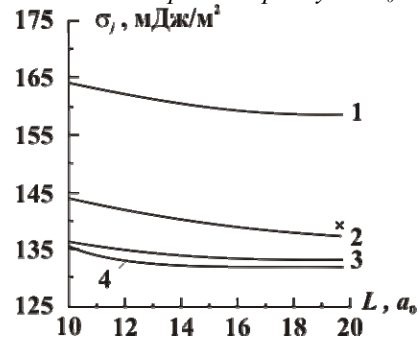


Рис. 3. Зависимость межфазной энергии от толщины пленки сплава $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$ граничащей с диэлектрическим покрытием:

1 – $\varepsilon=3.75$, $q_1=-0.0005$ а.е., $q_2=0.0005$ а.е.;

2 – $\varepsilon=1$, $q_1=0$, $q_2=0$;

3 – $\varepsilon=3.75$, $q_1=0.0005$ а.е., $q_2=-0.0005$ а.е.;

4 – $\varepsilon=3.75$, $q_1=0$, $q_2=0$;

(q_1 и q_2 – плотности межфазного заряда на границах пленка–покрытие и покрытие–вакуум соответственно дается в атомных единицах)

Крестиком отмечено значение ПЭ на границе сплав–вакуум, полученное экспериментально методом лежащей капли при $T=333$ К в вакууме 10^{-7} Па (см. рис. 3).

На рис. 4 показана рассчитанная в рамках МФЭП [23] зависимость РВЭ тонких пленок сплавов свинца со щелочными металлами (10 ат.% Me: Li, Na, K, Rb, Cs) от радиуса сферы ВЗ во внешнем электрическом поле [17]. Как в отсутствие, так и при наличии внешнего поля РВЭ пленок уменьшается при переходе добавки от $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$, т.е. при увеличении радиуса сферы ВЗ r_s атома добавки.

Внешние поля изменяют РВЭ в зависимости от направления поля, что ранее также было показано для тонких пленок сплавов щелочных металлов [18].

Как видно из рис. 4, внешние поля с напряженностью $E = \pm 2.6 \cdot 10^7$ В/см изменяют РВЭ на 3...4 %.

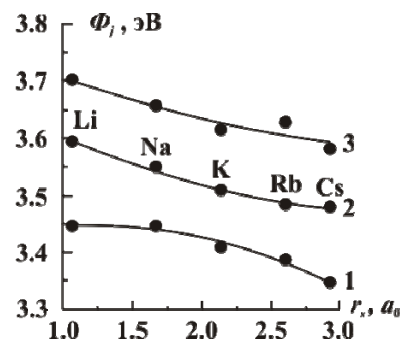


Рис. 4. РВЭ тонких пленок сплавов свинца со щелочными металлами

(10 ат.% Me: Li, Na, K, Rb, Cs) во внешнем электрическом поле с напряженностью:

1 – $E = -2.6 \cdot 10^7$ В/см; 2 – $E = 0$; 3 – $E = 2.6 \cdot 10^7$ В/см

Отметим рекомендуемые по В.С. Фоменко [19] значения РВЭ: чистого свинца 4 эВ, лития 2.

2.38 эВ, натрия 2.35 эВ, калия 2.22 эВ, рубидия 1.6 эВ, цезия 1.81 эВ.

На рис. 5 приводятся оценки РВЭ тонких пленок (толщиной $20 a_0$) алюминий–литиевых сплавов в богатой алюминием концентрационной области [20]. РВЭ сплава возрастает с увеличением концентрации алюминия, приближаясь к данным по РВЭ для чистого алюминия.

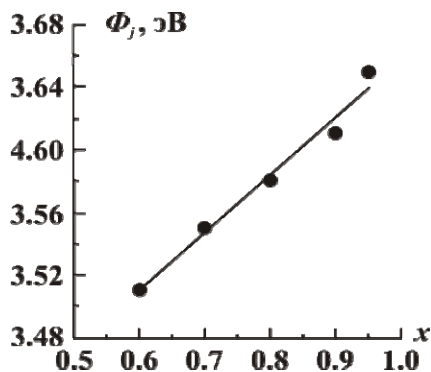


Рис. 5. Концентрационная зависимость РВЭ пленки алюминий–литиевого сплава Al_xLi_{1-x} толщиной $20 a_0$ в богатой алюминием области

Полученные данные представляют интерес при разработке катодных материалов мощных лазеров [21].

ВЫВОДЫ

Приведенные примеры расчетов поверхностных свойств показывают эффективность МФЭП для изучения поверхностных свойств наноструктур металлических сплавов и в том числе с разновалентными компонентами.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Кон. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // *УФН*. 2002, т. 172, № 3, с. 336–348.
2. В.И. Ролдугин. Квантово-размерные металлические коллоидные системы // *Успехи химии*. 2000, т. 69(10), с. 899–923.
3. А.Н. Вакилов, М.В. Мамонова, В.В. Прудников, И.А. Прудникова. *Теоретические методы в физике поверхности*. Омск: ОмГУ, 2001, 123 с.
4. В.Ф. Ухов, Р.М. Кобелева, Г.В. Дедков, А.И. Темроков. *Электронно–статистическая теория металлов и ионных кристаллов*. М.: «Наука», 1982, 160 с.
5. *Теория неоднородного электронного газа* / Под ред. С. Лундквиста, Н. Марча. М.: «Мир», 1984, 400 с.
6. A. Kiejna, K. Wojciechowski. Surface properties of alkali metal alloys // *J. Phys. C. Solid State Phys.* 1983, v. 16, p. 6883–6896.
7. H. Yamauchi. Surface segregation in jellium binary solid solutions // *Phys. Rev.* 1985, v. 31, № 12, p. 7688–7694.
8. Р.М. Дигилов, В.А. Созаев. К теории поверхностной сегрегации сплавов щелочных металлов // *Поверхность*. 1988, в. 7, с. 42–46.
9. A. Kiejna. Response of a stabilized jellium surface to a static electric field // *Surf. Sci.* 1995, № 1–5, p. 6765–6569.
10. A. Kiejna, P. Ziesche. Surface stress of stabilized jellium // *Solid St. Commun.* 1993, v. 88, № 2, p. 143–147.
11. В.В. Погосов. К теории самосжимающихся твердых и жидких металлических кластеров // *ФТТ*. 1995, т. 37, № 9, с. 2807–2813.
12. А.З. Кашежев, А.Х. Мамбетов, В.А. Созаев, Д.В. Яганов. Поверхностные свойства сплавов щелочных металлов // *Поверхность*. 2001, № 12, с. 53–59.
13. Р.М. Дигилов, В.А. Созаев. Индуцированная поверхностная сегрегация в сплавах щелочных металлов // *Поверхность*. 1992, в. 4, с. 22–25.
14. O. Auciello, J.C. Tucek, A.R. Krauss, D.M. Gruen, N. Moldovan, D.C. Mancini. Review of synthesis of low – work function Cu–Li alloy coatings and characterisation of the field emission properties for application to field emission devices // *J. Vac. Sci. Technol. B*. 2001, v. 19, № 3, p. 78–84.
15. В.А. Созаев, Р.А. Чернышова, Д.В. Яганов. Межфазная энергия и энергетический барьер на границе металлическая наноструктура–диэлектрик // *Материалы электронной техники*. 2003, № 4, с. 61–64.
16. К.П. Лошицкая, В.А. Созаев, Р.А. Чернышова. Влияние диэлектрических покрытий на концентрационные зависимости межфазной энергии и работы выхода электрона тонких пленок сплавов щелочных металлов // *Поверхность*. 2005, № 9, с. 104–108.
17. В.З. Канчукоев, А.З. Кашежев, К.П. Лошицкая, В.А. Созаев. Влияние внешнего электрического поля на РВЭ тонких пленок сплавов свинца с щелочными металлами / Труды 6 Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро– и нанотехнологии». Кисловодск, 2006, с. 264–265.
18. В.З. Канчукоев, А.З. Кашежев, А.Х. Мамбетов, В.А. Созаев. Влияние электрического поля на поверхностную энергию и работу выхода электрона тонких пленок сплавов щелочных металлов // *Письма в ЖТФ*. 2001, т. 28, № 12, с. 57–61.
19. В.С. Фоменко. *Эмиссионные свойства материалов*: Справочник. Киев: «Наукова думка», 1981, 362 с.
20. А.З. Кашежев, К.П. Лошицкая, В.А. Созаев. Концентрационная зависимость работы выхода электрона сплавов алюминий–литий // *Вестник КБГУ. Сер. Физические науки*. Нальчик: КБГУ, 2007, № 11, с. 8–9.
21. Г.Г. Бондаренко, А.В. Шишков. Эмиссионные свойства алюминий–литиевого сплава // *Поверхность*. 1995, № 5, с. 35–38.

Статья поступила в редакцию 04.07.2008 г.

ПОВЕРХНЕВА ЕНЕРГІЯ ТА РОБОТА ВИХОДУ ЕЛЕКТРОНА НАНОСТРУКТУР МЕТАЛІЧНИХ СПЛАВІВ

С.Л. Граневський, Н.В. Далакова, А.З. Кашежев, В.К. Кумиков, В.А. Созаєв

Надається огляд робіт, в яких метод функціоналу електронної густини застосовується для оцінки поверхневих властивостей наноструктур металічних сплавів. Приводяться дані з впливу діелектричних покриттів та зовнішнього електричного поля на поверхневу енергію та роботу виходу електрона (РВЕ) низько розмірних металічних систем.

SURFACE ENERGY AND ELECTRON WORK FUNCTION OF METALLIC ALLOY NANOSTRUCTURES

S.L. Granevsky, N.V. Dalakova, A.Z. Kashezhev, V.K. Koumykov, V.A. Sozaev

The review is given of the publications devoted to the use of electron density formalism for estimating surface properties of metallic alloy nanostructures. The data on the influence of dielectric coverings and of applied electric field on the surface energy and electron work function of low-dimensional metallic systems are reported.