

УДК 539.22:548

## **АНИЗОТРОПИЯ РАБОТЫ ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА ОЦК МОДИФИКАЦИЙ 4d – И 5d – МЕТАЛЛОВ**

Л.П. Арефьева<sup>1</sup>, И.Г. Шебзухова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГАОУ ВПО «Северо-Кавказский федеральный университет»

355009, Ставрополь, ул. Пушкина, 1

<sup>2</sup>ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет»

360004, КБР, Нальчик, ул. Чернышевского, 175

*Ludmilochka529@mail.ru*

**Аннотация:** В рамках модифицированного электронно-статистического метода предложена методика расчета анизотропии работы выхода электрона металлических монокристаллов. Проведены расчеты поверхностной энергии и работы выхода электрона граней аллотропных модификаций с ОЦК структурой 4d – и 5d – металлов. Показано, что предложенная методика расчета дает результаты, коррелирующие с экспериментальными данными для поликристаллов.

*Ключевые слова:* анизотропия, работа выхода электрона, поверхностная энергия, переходные металлы, температурная зависимость, аллотропные модификации.

### **1. Введение**

Работа выхода электрона (РВЭ) является фундаментальной характеристикой поверхности материалов. В обзоре «100 лет работе выхода» С. Халас проследил эволюцию понятия «работа выхода электрона» и изучение ее природы, начиная с пионерских работ Герца, Ленарда, Эйнштейна, Ричардсона и до наших дней.

Количество теоретических и экспериментальных исследований влияния адсорбции, температуры, размера объекта и структуры на величину и поведение РВЭ металлических поли- и монокристаллов увеличивается с каждым годом [1-17]. Большое внимание уделяется изучению влияния адсорбции металлов разных групп на РВЭ и поверхностную проводимость металлических поверхностей [5-12]. Адсорбция металлов различных подгрупп заметно изменяет величину РВЭ металлической поверхности. Особое место занимают исследования структурных, температурных и размерных зависимостей РВЭ [10, 13-19]. Установлено, что при увеличении температуры РВЭ чистой металлической поверхности должна увеличиваться [13, 14], а при увеличении толщины тонкой пленки РВЭ может уменьшаться на 50% и более [10, 17-19].

Существует несколько теоретических методов расчета РВЭ поли- и монокристаллов [1, 5, 15]. Например, метод функционала электронной плотности позволяет оценить РВЭ металлов разных групп на различных границах контакта [15]. При этом теория содержит два подгоночных параметра и существенно зависит от выбора длины Толмена. Различные методы измерения РВЭ используются для контроля качества состояния поверхностей при внешнем воздействии [20,21].

Существует небольшое число работ [14-17], посвященных связи РВЭ и поверхностной энергией (ПЭ) монокристаллов. Установление подобных корреляций физико-химических и физических свойств поверхностей является актуальной задачей современной науки о материалах.

В связи с вышеизложенным, в работе ставилась цель с помощью модифицированного электронно-статистического метода оценить ориентационную и температурную зависимости РВЭ 4d- и 5d- металлов с ОЦК структурой.

## 2. Расчет работы выхода электрона

При температуре абсолютного нуля получим выражение для РВЭ грани [18]:

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

Здесь  $E_0$  – энергия ячейки Вигнера-Зейтца в объеме полубесконечного кристалла,  $\bar{R}$  – радиус элементарной  $s$ - сферы – равновесной ячейки Вигнера-Зейтца,  $n_v = f_v / \beta a^3$  – число частиц в 1 м<sup>3</sup> металла,  $f_v$  – число частиц в элементарной ячейке кристаллической решетки, равное для ОЦК решетки – 2,  $\beta = 1$  для кубических структур,  $a$  – постоянная решетки,  $\tau$  – эффективная толщина поверхностного слоя. В (1) первое слагаемое есть некоторая постоянная величина, независящая от кристаллографической грани, второе определяет ориентационную зависимость РВЭ. Производную во втором слагаемом можно найти с помощью формулы, полученной ранее, для удельной свободной ПЭ граней металлических монокристаллов [19].

Принимая во внимание, что полная энергия кристалла в расчете на один атом равна сумме кулоновской потенциальной энергии взаимодействия положительных ионов с электронным газом и нулевой кинетической энергии вырожденных электронов [19], получим формулу, связывающую  $f_\omega(hkl)$  с  $\varphi(hkl)$ , в виде

$$\varphi(hkl) + (B/z) a^2 f_\omega(hkl) = const, \quad (2)$$

где  $B$  – постоянная, зависящая только от типа структуры решетки металла. Считая поверхностный слой моноатомным, и, полагая эффективную толщину  $\tau = \bar{R}$ , мы рассчитали значения константы  $B$  для каждого рассматриваемого металла. Для количественной проверки (2) было использовано выражение для разности РВЭ различных граней кристалла

$$\Delta\varphi = -Ba^2 \Delta f_\omega / z, \quad (3)$$

где  $\Delta\varphi$  и  $\Delta f_\omega$  соответственно разности РВЭ и свободной ПЭ двух различных граней. Это соотношение сравнивается с экспериментальными

данными  $\Delta\varphi_{\text{exp}}$ . Предложенное выражение хорошо отражает ориентационную зависимость РВЭ металлов. Для оценки анизотропии РВЭ формулу (2) можно преобразовать в виде:

$$\varphi(hkl) = \varphi_0 (1 - f_\omega(hkl)/f_0) \quad (4)$$

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

Для оценки РВЭ поликристалла применим формулу

$$\bar{\varphi}_{\text{theor}} = \frac{1}{26} \sum_{i=1}^3 g_i \varphi_i, \quad (5)$$

где  $g_i$  – статистический вес граней,  $\varphi_i \equiv \varphi(hkl)$ .

### 3. Анализ полученных результатов

В расчетах ПЭ и РВЭ число свободных электронов  $z$  на атом выбирали в соответствии с выводами работы [20]: переходные металлы кристаллизуются в ОЦК решетку, имея 2  $s$ -электрона в основном состоянии. Мы выбрали  $d$  переходные металлы с ОЦК структурами, как пример для изучения корреляции ориентационной зависимости ПЭ и РВЭ монокристаллов.

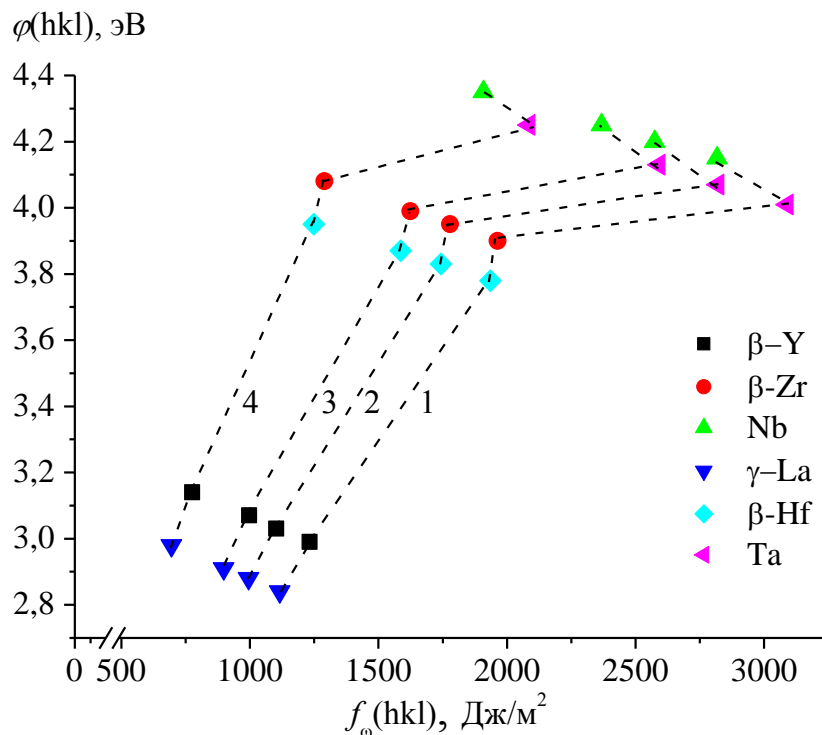


Рис. 1. Зависимость РВЭ от ПЭ граней аллотропных фаз 4d- и 5d- металлов с ОЦК структурой (1 – (110), 2 – (100), 3 – (112), 4 – (111)).

На рис. 1 приведена зависимость РВЭ четырех граней (100), (110), (111) и (112) от ПЭ граней. Грани с меньшей ПЭ обладают большей РВЭ. Следовательно, выражения (2), (3) и (4) правильно передают экспериментально обнаруженную в [22, 23] корреляцию между ПЭ и РВЭ гладких граней металлических кристаллов. Показано, что чем стабильнее грань, тем труднее электрону покинуть ее поверхность. По формуле (5) получены значения РВЭ поликристаллов (см. Таблицу 1). Как показано в Таблице 1, точность вычисления превышает 97%, что позволяет применять данную методику для оценки РВЭ моно- и поликристаллов.

Таблица 1. Работа выхода электрона поликристаллов аллотропных модификаций 4d – и 5d – металлов с ОЦК структурами.

Металл	$T, K$	$\bar{\varphi}, eV [1]$	$\bar{\varphi}_{theor}, eV$	$\frac{\bar{\varphi}_{theor}}{\bar{\varphi}} \cdot 100\%$
$\beta$ -Y	1752	3,10	3,08	99,3
$\beta$ -Zr	1135	4,05	4,02	99,2
Nb	293	4,30	4,28	99,2
Mo	293	4,60	4,47	97,1
$\gamma$ -La	1134	2,96	2,92	98,7
$\beta$ -Hf	2050	3,90	3,88	99,5
Ta	293	4,25	4,19	98,5
W	293	4,55	4,44	97,6

Анизотропия РВЭ с ростом температуры практически не изменяется (см. рис. 2). Также видно, что ход ориентационной зависимости РВЭ, полученный по формуле (5), качественно совпадает с известными экспериментальными данными [21] (см. Таблицу.1).

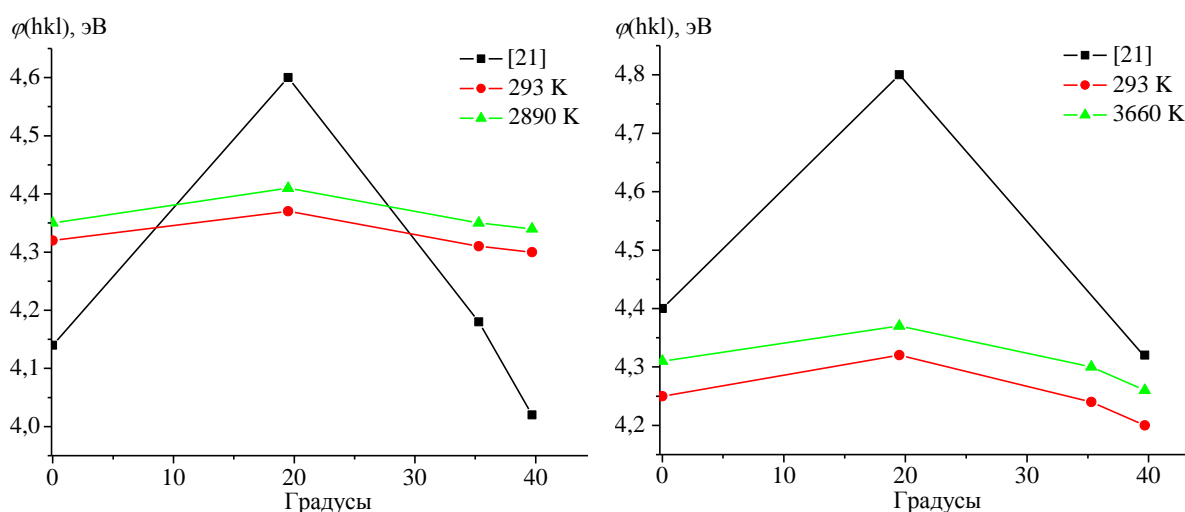


Рис 2. Анизотропия РВЭ монокристаллов (левый рисунок) молибдена и (правый рисунок) вольфрама для  $[1\bar{1}0]$  зоны плоскостей.

Используя справочные данные из [21] для РВЭ граней (100), (110), (111), (112), (114), (116) кристаллов молибдена и вольфрама проведена оценка погрешности расчета по выражению (5). Отклонение полученных абсолютных величин от экспериментальных данных имеет небольшой разброс и составляет порядка 1,3–16,1% для вольфрама и 1,6–8,0% у молибдена.

Работа выхода электрона граней с увеличением температуры увеличивается, тогда как ПЭ граней – уменьшается. При оценке влияния температуры на РВЭ граней были учтены температурные зависимости параметра кристаллической решетки, температурного коэффициента линейного расширения, теплоемкости при постоянном объеме. Полученные зависимости РВЭ граней кристаллов ниобия от температуры в интервале от 0 К до 2743 К (температура плавления) имеют нелинейный вид.

По выражению (4) рассчитаны значения  $\Delta\varphi_{theor}$  в интервале температур от комнатной до температуры плавления и в интервалах существования аллотропных фазы 4d– и 5d– металлы с ОЦК структурами. Оценки разности РВЭ по выражению (4) дают большое отклонение от экспериментальных данных за счет наложения погрешностей расчета отдельных граней.

#### **4. Заключение**

В работе рассчитаны ПЭ и РВЭ плотноупакованных граней аллотропных фаз 4d– и 5d– переходных металлов с ОЦК структурами. Полученное выражение, связывающее РВЭ граней кристаллов с ПЭ, позволяет корректно оценивать температурную и ориентационную зависимости РВЭ монокристаллов. При сравнении с экспериментальными данными погрешность расчета составляет порядка 1,3–16%. Плотноупакованные грани обладают наименьшей ПЭ и наибольшей РВЭ, что согласуется с известными экспериментальными данными. Соотношения величин РВЭ граней аллотропных фаз с ОЦК структурой выглядят следующим образом  $\varphi(116) < \varphi(111) < \varphi(112) < \varphi(100) < \varphi(110)$ , что также соответствует [21]. При повышении температуры РВЭ граней нелинейно возрастает во всем температурном интервале вплоть до температуры плавления. Ввиду отсутствия, в большинстве случаев, и неоднозначности имеющихся экспериментальных данных ПЭ граней монокристаллов, тонких пленок и наночастиц металлов выражения (3)–(5) могут применяться для оценки величины ПЭ металлических поверхностей на границе с вакуумом по данным РВЭ этих поверхностей.

**Библиографический список:**

1. **Halas, S.** 100 years of work function / S. Halas // Materials Science Poland: proceedings of 8-th International Conference on Intermolecular and Magnetic Interaction in Matter, Nałęczów 8-10 September 2005. – 2006. – V. 24. – I. 4. – P. 951-968.
2. **Матвеев, А.В.** Влияние адсорбции переходных и щелочных металлов на работу выхода электрона с металлических поверхностей / А.В. Матвеев // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2007. – № 8. – С. 89-94.
3. **Аньчков, Д.Г.** О влиянии адсорбции на поверхностную проводимость и работу выхода / Д.Г. Аньчков, С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин // Письма в журнал технической физики. – 2007. – Т. 33. – Вып. 18. – С. 47-53
4. **Лоскутов, С.В.** Влияние окружающей среды на величину работы выхода электронов, измеряемую методом динамического конденсатора / С.В. Лоскутов, М.И. Правда // Складні системи і процеси. – 2003. – № 2. – С. 20-25.
5. **Хисамов, Р.Х.** Влияние границ зерен на работу выхода электрона нанокристаллического никеля / Р.Х. Хисамов, И.М. Сафаров, Р.Р. Мулюков, Ю.М. Юмагузин // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – Вып. 1. – С. 3-6.
6. **Алчагиров, Б.Б.** Работа выхода электрона сплавов с участием щелочных металлов / А.А. Алчагиров, Р.Х. Архестов, Ф.Ф. Дышекова // Журнал технической физики. – 2012. – Т. 82. – Вып. 11. – С. 76-82.
7. **Давыдов, С.Ю.** К расчету температурной зависимости работы выхода адсорбционной системы / С.Ю. Давыдов // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45. – Вып. 5. – С. 925-928.
8. **Коротков, П.К.** Работа выхода электронов нанонити алюминия на границе с диэлектрической средой / П.К.Коротков, В.А. Созаев, Р.Б. Тхакахов, З.А. Уянаева // Известия РАН. Серия физическая. – 2009. – Т.73. – № 7. – С. 1038-1040.
9. **Мулюков Р.Р.** Работа выхода электронов из нанокристаллического вольфрама / Р.Р. Мулюков, Ю.М. Юмагузин // Доклады академии наук. – 2004. – Т. 399. – № 6. – С. 760-761.
10. **Кузьмин, М.В.** Немонотонные размерные зависимости работы выхода нанопленок иттербия, осаждаемых на поверхность  $Si(111) 7 \times 7$  при комнатной температуре / М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – Вып. 2. – С. 355-359.
11. **Durakiewicz, T.** Thermal work function shifts for polycrystalline metal surfaces / T. Durakiewicz, A.J. Arko, J.J. Joyce, D.P. Moore, S. Halas // Surface Science. – 2001. – V. 478. – I. 1-2. – P. 72-82.
12. **Пантелеев, К.В.** Методы измерений работы выхода электрона для контроля состояния поверхностей в процессе трения / К.В. Пантелеев, А.И. Свистун, А.Л. Жарин // Приборы и методы измерений. – 2014. – № 2 (9). – С. 107-113
13. **Жарин, А.Л.** Контроль трущейся поверхности методами контактной разности потенциалов / А.Л. Жарин, О.К. Гусев, А.И. Свистун, А.К. Тявловский // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. – 2011. – № 5-2. – С. 286-295.
14. **Мусохранов, М.В.** Определение значения поверхностной энергии через работу выхода электрона / М.В. Мусохранов, Ф.И. Антонюк, В.В. Калмыков // Современные проблемы науки и образования: электронный научный журнал. – 2014. – № 6. <http://www.science-education.ru/120-16036>.

15. **Мусохранов, М.В.** Поверхностная энергия и процесс схватывания контактирующих поверхностей / М.В. Мусохранов, Ф.И. Антонюк, В.В. Калмыков // Наука и образование. МГТУ им. Н.Э. Баумана: электронный журнал. – 2014. – № 11. – С. 45-51.
16. **Jian, Wang** Surface energy and work function of fcc and bcc crystals: Density functional study / Jian Wang, Shao-Qing Wang // Surface Science. – 2014. – V. 630. – P. 216-224.
17. **Бокарев, В.П.** Анизотропия работы выхода электронов и поверхностная энергия металлов / В.П. Бокарев, Е.С. Горнев, Г.Я. Красников, П.А. Тодуа // Электронная техника. Серия 3: Микроэлектроника. – 2014. – № 1. – С. 18-20.
18. **Шебзухова, И.Г.** Анизотропия работы выхода электрона 3d – металлических кристаллов / И.Г. Шебзухова, Л.П. Арефьева // Известия РАН. Серия физическая. – 2015. – Т. 79. – № 6. – С. 896-899.
19. **Шебзухова, И.Г.** Зависимость поверхностной энергии граней кристаллов полиморфных фаз металлов от атомного номера / И.Г. Шебзухова, Л.П. Арефьева, Х.Б. Хоконов // Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2010. – № 2 (156). – С. 60-61.
20. **Шестопалов, Л.М.** О некотором соответствии свойств атома и кристалла // Физика твердого тела. – 1959. – Т. 1. – С. 228-235.
21. Свойства элементов: справочник / под ред. М.Е. Дрица. – М.: Металлургия. – 1985. – 672 с.
22. **Шуппе, Г.Н.** О проблемах работы выхода электрона и адсорбции на металлах в зависимости от кристаллографического направления / Г.Н. Шуппе // Труды конференции по электронной технике: Эмиссионная электроника. – М.: Институт электроники. – 1970. – Вып. 7(23). – С. 3-22.
23. **Кашетов, А.** Корреляция работы выхода грани монокристаллов кубической и гексагональной систем с поверхностной энергией граней / А. Кашетов, Н.А. Горбатый // Физика твердого тела. – 1969. – Т. 11. – Вып. 2. – С. 493-495.