

## К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ Я.И. ФРЕНКЕЛЯ

## Состояние электронов проводимости и работа выхода металла

Б.В. Васильев, М.И. Каганов, В.Л. Любошиц

*Из условия минимума объемной энергии металла определяется химический потенциал электронов проводимости, отсчитанный от значения энергии вдали от металла и равный (с обратным знаком) работе выхода. Высказываются предположения, почему предельно упрощенное описание приводит к результатам, не противоречащим экспериментальным данным.*

PACS numbers: 72.15.E

Необычайно долгая жизнь книг Я.И. Френкеля связана с умением автора простыми наглядными средствами объяснить природу сложных квантовых эффектов. Особенно это относится к физике конденсированного состояния. Я.И. Френкелю принадлежит справедливое утверждение, что, чем явление сложнее, тем проще должна быть теория. "Введение в теорию металлов" [1] выдержало четыре издания и, хотя последнее было в 1972 г., продолжает быть книгой, которой активно пользуются физики и физико-химики разного уровня. Сравнивая содержание "Введения..." Я.И. Френкеля с содержанием книг, вышедших в последние годы (в виде примера можно взять "Основы теории металлов" А.А. Абрикосова [2]), убеждаешься, что Я.И. трактовал теорию металлов значительно шире, чем современные авторы. Во "Введении..." есть главы, посвященные теории плавления, упорядочивающимся сплавам, кинетике распада твердых растворов, прочности и пластичности металлов. Собственно электронной теории металлов (зонной теории) посвящено три (из 22-х) главы книги.

Бурное развитие электронной зонной теории металлов, с одной стороны, привело к пониманию, а в ряде случаев и открытию, тонких квантовомеханических свойств металлов (гальваномагнитных явлений, циклотронного резонанса, эффектов Шубникова–де Гааза и де Гааза–ван Альфена, разнообразных акусто-электронных явлений и т.д., и т.п.), связав их с электронным энергетическим спектром (фермилогия), а с другой — к принципиальному объяснению сверхпроводимости, как явления, обязанного объединению электронов в куперовские

пары, за счет их взаимодействия путем обмена виртуальными фононами (см. [3, 2], например).

В зонной теории все внимание уделено электронной системе металла — электронам проводимости, движущимся в поле ионов кристаллической решетки; взаимодействие электронов друг с другом учитывается использованием теории ферми-жидкости Ландау [4]. Формулы теории ферми-жидкости позволили избавиться от утомительной громоздкости рассмотрения, основанного на непосредственном учете межэлектронного взаимодействия.

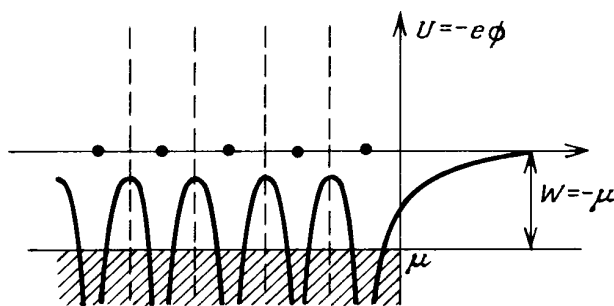
Ионная решетка металла в зонной теории — пространство, в котором "существуют" электроны проводимости ( $\mathbf{r}$ -пространство); это пространство, обладая периодичностью, позволяет состояние электрона (как и любой квазичастицы) описать, введя квазиимпульс  $\mathbf{p}$  — вектор, весьма похожий на импульс, но отличающийся от импульса тем, что задан в пределах одной ячейки обратной решетки:  $\mathbf{p}$  — пространство периодически.

Введение периодического  $\mathbf{r}$ -пространства и связанного с ним периодического  $\mathbf{p}$ -пространства "освобождает" электроны металла от влияния окружающего образца внешнего мира. Границы образца (если его конечные размеры приходится учитывать) служат дополнительным каналом рассеяния для электронов проводимости и/или местом сосредоточения специфических двумерных квазичастиц (квантов поверхностных, рэлеевских акустических колебаний, таммовских уровней, поверхностных поляритонов и т.п.). Возможность пересечения границы образца — выхода электрона за его пределы, как правило, в зонной теории вовсе не обсуждается.

Но есть явления, которые невозможно описать, не учитывая вылет электрона из металла. Это прежде всего разнообразие эмиссии (термоэлектронная эмиссия, холодная эмиссия, внешний фотоэффект, ионно-электронная эмиссия); кроме того, контактная разность потенциалов, работа гальванических элементов и т.п. Во всех явлениях, где необходимо учитывать либо выход электрона из металлического образца в окружающее пространство, либо переход электрона из одного образца в другой, определяющее значение приобретает

**Б.В. Васильев, В.Л. Любошиц.** Институт физико-технических проблем, 141980, Дубна, Московская обл., а/я 39  
Факс (09621) 65082  
E-mail: vasiliev @ iptp. cntc. dubna. su  
**М.И. Каганов.** Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН, 117334, Москва, ул. Косыгина, 2  
Тел. (095) 137-79-85

Статья поступила 28 декабря 1993 г.



Форма кристаллического потенциала  $U$  (или электростатического потенциала  $\phi = -U/e$ ) вдоль линии расположения ионов в кристалле. На большом расстоянии от кристалла  $U, \phi \rightarrow 0$ . Энергия Ферми (отрицательная) отмечена на вертикальной оси. Заштрихованная область условно изображает заполненные электронные состояния. Для удаления электрона из металла ему надо сообщить энергию  $W = -\mu$  (рис. 18. 1, б из [7])

характеристика, носящая название "работа выхода". Работа выхода  $W$  — минимальная "работа, которая должна быть произведена над частицей, если ее удаление совершается термодинамически обратимым образом" [5]. Эта работа всегда положительная ( $W > 0$ ), так как точечный заряд притягивается к нейтральному телу (в частности, к проводнику). Обозначив  $W = e\phi$ , где  $e$  — заряд частицы, убеждаемся, что знак потенциала выхода  $\phi$  совпадает со знаком заряда (для электронов  $e < 0$ ).

Ясно, что положительность работы выхода электрона определяется тем, что электроны металла находятся в потенциальной яме, созданной положительно заряженными ионами. Так как электроны проводимости вырождены (температура  $T$ , как правило, значительно меньше температуры вырождения  $T_F \sim 10^4$ — $10^5$  К), то "удаление совершается" с уровня Ферми, и возникает несвойственная зонной теории металла проблема: "Как расположен уровень Ферми относительно "внешнего мира"?"

Проблема осложняется тем, что работа выхода электрона зависит не только от рода проводника, но и от его поверхности (например, от направления поверхности относительно кристаллографических осей, если проводник — монокристалл, от степени загрязнения, наличия пленки окисла и т.п.). На первый взгляд, это странно, так как интуитивно считаешь, что "удаление" предполагает перенос электрона "на бесконечность" — очень далеко от поверхности металла, где не действуют никакие силы, обусловленные зарядом проводника (мы примем, что энергия покоящегося заряда на бесконечности — вдали от поверхности металла — равна нулю). В действительности, под работой выхода понимается перенос заряда из проводника на его поверхность, где значение потенциала зависит от структуры поверхности. Справочные данные о работе выхода с разных граней монокристаллических проводников с чистой поверхностью не слишком существенно отличаются друг от друга. Например, работа выхода с различных граней монокристалла вольфрама такова: с грани (10) 5,3 эВ, с грани (111) 4,4 эВ, а с грани (100) 4,6 эВ [6]. Можно пренебречь этим отличием, если ограничиться грубой качественной оценкой работы выхода (см. ниже).

При макроскопическом (усредненном) описании металла его следует считать локально нейтральным, так как радиус Дебая-Хюккеля электронов проводимости порядка (или даже меньше) постоянной решетки  $a$

(см. [7], гл. 17). Т.е. средняя плотность заряда в металле  $\rho(\mathbf{r}) \equiv 0$ . Следовательно, потенциальная яма для электронов проводимости фактически создается потенциалом двойного слоя, расположенным в узком поверхностном слое, где  $\rho(x) \neq 0$  ( $x$  — координата по нормали к поверхности). При этом скачок потенциала при прохождении через границу металл — вакуум равен (см., например, [5])

$$\delta W = 4\pi \int_{-\infty}^{\infty} x \rho(x) dx. \quad (1)$$

Здесь " $\infty$ " означает расстояние, большое по сравнению с линейным размером ячейки кристалла  $a$ . Для того чтобы "почувствовать", как работает равенство (1), рассмотрим простейшую модель: плотность заряда отлична от нуля в интервале  $(-d, d)$ ,  $x = 0$  — граница кристалла

$$\rho = \begin{cases} \rho_0 x d^{-1}, & |x| < d, \\ 0, & |x| \geq d. \end{cases} \quad (2)$$

Тогда из (1) и (2) имеем

$$\delta W = \frac{8\pi}{3} \rho_0 d^2. \quad (3)$$

Характерное значение  $\rho_0$ , естественно, есть  $e/a^3$ , а  $d \sim a$ , так как не может существенно отличаться от радиуса Дебая-Хюккеля. Таким образом, скачок  $\delta W \sim e/a$ , т.е. совпадает с характерным потенциалом иона (степень ионизации здесь мы приняли равной единице). Эта оценка прежде всего показывает, что точное значение работы выхода нельзя вычислить без знания конкретной структуры поверхности кристалла. Расчет должен производиться самосогласованно и не может игнорировать положение дна зоны проводимости, величины энергии Ферми — объемных характеристик электронной системы в ионной решетке металла (см. ниже и, например, [8]).

Однако близость работ выхода на разных гранях одного кристалла наводит на мысль, что структура ячеек вблизи разных граней приблизительно одинакова и, более того, мало отличается от их структуры в объеме. По существу, это основное модельное предположение настоящей статьи. Из него следует, что работа выхода равна энергии Ферми, отсчитанной от нулевого уровня — значение энергии вдали от металла. Последнее особенно отчетливо видно на рисунке вверху, взятом из книги [7] (рис. 18. 1,б). Если измерить работу выхода на искусственно созданных гранях кристалла с большими индексами Миллера, распределение заряда вдоль которых существенно отличается от распределения заряда вдоль плотно упакованных плоскостей, то, возможно, будут обнаружены значения работ выхода, заметно отличающиеся от обычно приводимых в справочниках.

В связи с рассмотрением структуры двойного слоя на поверхности металла и его роли в формировании работы выхода нельзя не вспомнить пионерскую работу Я.И. Френкеля "Об электрическом двойном слое на поверхности твердых тел". Она выполнена в декабре 1916 г. и опубликована в двух томах "Журнала Русского физико-химического общества" (49, 100 (1917); 50, 5 (1918)). Работа начинается словами: "Существование на поверхности металлов электрических двойных слоев было в последнее время окончательно установлено рядом исследований, относящихся к испусканию металлами свободных электронов под влиянием нагревания (термоиони-

ческий, или ричардсонов, эффект) или освещения (фотоэлектрический эффект)".

Энергия Ферми при температуре  $T \ll T_F$  с большой степенью точности совпадает с химическим потенциалом  $\mu = \partial E / \partial N_e$ , где  $E$  — энергия, а  $N_e$  — число электронов в проводнике. В работе [9] сделана попытка из простых соображений оценить химический потенциал электронов проводимости, учтя положение дна потенциальной ямы, т.е. "привязать" его к нулевому уровню энергии вне металла.

Согласно вычислениям А.А. Абрикосова [10], потенциальная энергия системы ионов и электронов, складывающаяся из кулоновского взаимодействия электронов и ионов и обменной энергии электронов, равна

$$\bar{U} = -C(z)e^2 N z (n z)^{1/3}. \quad (4)$$

Здесь  $N$  — число ионов в кристалле с зарядом  $ze$ ,  $n = N/V$  — плотность ионов,  $n z$  — плотность электронов,  $V$  — объем кристалла (здесь плотность — это число частиц в  $1 \text{ см}^3$ ); множитель  $C(z) \sim 1$  и зависит от структуры решетки. В этих же обозначениях энергия Ферми  $\varepsilon_F$  электронов проводимости, отсчитанная от дна потенциальной ямы, есть

$$\varepsilon_F = (3\pi^2)^{2/3} \hbar^2 (2m)^{-1} (n z)^{2/3}, \quad (5)$$

а суммарная кинетическая энергия электронов

$$E_e = \frac{3}{5} N z \varepsilon_F. \quad (6)$$

Использование при написании формул (5) и (6), справедливых для газа свободных электронов, конечно, требует пояснений (см. ниже).

Полная энергия электронов и ионов равна сумме потенциальной и кинетической энергий. Согласно (4)—(6), считая, что ионы неподвижны (температурными эффектами мы пренебрегаем), имеем

$$E = \frac{3}{5} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} N z (n z)^{2/3} - C(z) e^2 N z (n z)^{1/3}. \quad (7)$$

В этом выражении плотность ионов следует считать параметром, который должен быть найден из условия минимизации энергии. Это утверждение требует разъяснения. Мы предполагаем, что степень ионизации  $z$  есть характеристика атома металла (например, число  $z$  совпадает с валентностью атома), а  $n = N/V = 1/v_0$ , где  $v_0$  — объем, приходящийся на один ион. Поэтому минимизация по  $n$  означает определение структуры кристалла — того объема элементарной ячейки, при котором объемная энергия минимальна. Приравнивая нулю  $\partial E / \partial n$ , видим, что при равновесной плотности  $n = n_0(z)$

$$E = -\frac{3}{5} N_e \varepsilon_F(n_0), \quad N_e = N z. \quad (8)$$

Отметим: полученный результат не зависит от конкретизации зависимости множителя  $C$  от степени ионизации  $z$ . Важно только, что  $\varepsilon_F \propto n^{2/3}$ , а  $\bar{U} \propto n^{1/3}$ <sup>1</sup>.

Из (8) немедленно следует, что химический потенциал электронов проводимости (при фиксированной плотности)

$$\mu = -\frac{3}{5} \varepsilon_F(n_0). \quad (9)$$

Следовательно,

$$W = \frac{3}{5} \varepsilon_F(n_0). \quad (10)$$

То обстоятельство, что работа выхода определяется лишь электронной характеристикой, конечно, следствие тех упрощающих предположений, которые были использованы (здесь и в работе [9]).

Главные из них:

1) Двойной (дипольный) слой на границе образца устроен так, что обеспечивает общий для всех граней скачок потенциала, причем структура потенциала ионов и электронов не нарушена близостью границы образца (см. рис. 1). Более строгая постановка задачи (даже в рамках макроскопического описания) такова: после вычисления равновесной плотности путем минимизации объемной энергии (7) следовало бы, сделав определенные предположения о структуре поверхности, минимизировать поверхностную энергию, тем самым определив точное значение скачка потенциала и работы выхода. Неплохое (качественное) согласие полученной формулы (10) с экспериментальными данными позволяет ограничиться сформулированным выше (и здесь) предположением.

2) Электроны металла представляют собой *свободный* электронный газ с квадратичным, изотропным законом дисперсии.

Второе из предположений может показаться особенно странным. Ведь из него следует, что поверхность Ферми металла — сфера, а как мы упоминали выше, одним из основных достижений электронной теории металлов следует считать выяснение сложной структуры поверхностей Ферми и их роли в объяснении разнообразных свойств металлов. Как это ни парадоксально, одно утверждение не противоречит другому. Конечно, при рассмотрении динамики электронов проводимости (особенно во внешнем магнитном поле) необходимо учитывать конкретную геометрическую структуру поверхности Ферми, но при вычислении полной энергии электронов проводимости следует вспомнить, что для многих металлов поверхность Ферми может быть получена на основе модели Харрисона, главным предположением которой служит утверждение, что сложная структура поверхности Ферми (разнообразные полости, карманы и т.п.) — результат вырождения состояний, соответствующих границам зоны Бриллюэна. Или иначе: наблюдаемая и играющая важную роль при исследовании динамики электронов проводимости поверхность Ферми многих металлов — результат перерезания сферы Ферми свободных электронов (см. [3], § 11; [2], § 14, 3). Это означает, что полная энергия электронов проводимости реального металла не должна значительно отличаться от энергии газа свободных электронов той же плотности. В пользу этого утверждения свидетельствует рис. 1 из [9] (см. предыдущую статью). На нем сравниваются экспериментальные значения работы выхода  $W_{\text{exp}}$  с теоретическим значением (9), которому можно придать следующий вид

<sup>1</sup> В цитированной выше работе [9] авторы для определения равновесной плотности носителей и полной энергии электронов проводимости использовали теорему вириала. В [9] отмечено, что значение  $n_0$  согласуется с реальными значениями плотности электронов металлов.

(см. там же формулу (31)):

$$W_{\text{эВ}} \cong 15,6 \left( \frac{\rho_M z}{A} \right)^{2/3}. \quad (11)$$

Здесь  $A$  — массовое число элемента, а  $\rho_M$  — массовая плотность ( $\text{г см}^{-3}$ ). Для ряда металлов (Ca, Sr, Cu и Hg) имеется почти точное совпадение между экспериментально наблюдаемыми значениями работы выхода и результатом расчета по формуле (11). Для других металлов согласие хуже, но отношение  $W/W_{\text{эВ}}$  не выходит за пределы 0,5—1,75, что, как нам представляется, совсем неплохо при том грубом приближении, которое было использовано.

Не пытаясь оговорить все уточнения, которые надо было бы предусмотреть при построении строгой количественной теории, отметим необходимость учесть ферми-жидкостные эффекты, перенормировку, обязанную взаимодействию электронов с фононами, и др. Конечно, при построении строгой теории этими явлениями нельзя пренебрегать, но нет оснований предполагать, что результат изменится по порядку величины. Есть группа металлов (K, Na, Rb, Cs), поверхность Ферми которых — сфера. Вырождение на границах зоны Бриллюэна, о котором речь шла выше, для них вовсе не существенно, а все отличие электронов проводимости в этих металлах от свободных электронов проявляется в отличии их эффективной массы от массы свободного электрона. Но отличие это не более 10 — 20%! Наш расчет, конечно, не претендует на подобную точность.

Проведенное рассмотрение позволяет высказать соображение, касающееся неудавшихся попыток [11] обнаружить осцилляции работы выхода в квантующем магнитном поле, которые в случае трехмерных образцов не привели к успеху, хотя оценка  $\delta\mu/\mu$ , сделанная много лет назад [12], казалось бы, должна была позволить наблюдать осцилляции<sup>2</sup> ( $\delta\mu$  — осциллирующая с магнитным полем  $\mathbf{H}$  добавка к химическому потенциалу  $\mu$  электронов проводимости). В работе [12] учитывалось только изменение динамики электронов проводимости в магнитном поле  $\mathbf{H}$ , а их роль в создании потенциальной ямы не рассматривалась. Если приведенная здесь оценка работы выхода верна, то ясно, что изменение динамики электронов при  $\mathbf{H} \neq 0$  должно изменить значение электронной энергии (6) (а возможно, и потенциальной энергии взаимодействия электронов и ионов (4)). Согласно теории эффекта де Гааза–ван Альфена ([3], §§ 15—17) максимальная относительная амплитуда осцилляций энергии

$$\frac{\delta E}{E} \sim \left( \frac{\beta H}{\varepsilon_F} \right)^{5/2}, \quad \beta = \frac{e\hbar}{m^*c},$$

в то время как

$$\frac{\delta\mu}{\mu} \sim \left( \frac{\beta H}{\varepsilon_F} \right)^{1/2}.$$

Так как  $\beta H \ll \varepsilon_F$  (это одно из условий существования осцилляций), то отличие показателей степени (5/2 вместо 1/2!), возможно, объясняет, почему не наблюдались осцилляции работы выхода.

Нам кажется уместной публикация этой заметки в номере журнала "УФН", посвященном 100-летию со дня рождения Якова Ильича Френкеля. Той удивительной интуиции, которая позволила Якову Ильичу упрощать рассмотрение до предела, не теряя при этом качественной особенности явления, научиться невозможно. Но пытаться, конечно, не запрещено. И хочется верить, что мы не преступили предел и уловили именно качественную сторону дела: создавая совместными усилиями потенциальную яму для электронов, электроны и ионы так тесно связаны, что высота барьера, который надо преодолеть электрону, покидающему металл, может быть, по крайней мере, приближенно выражена лишь в электронных терминах. Конкретные результаты (формулы (10) и (11)) могут и должны, конечно, уточняться, но — по нашему мнению — расчет работы выхода (а значит, и различных эмиссионных свойств) невозможен без непосредственного учета взаимодействия электронов с ионным остовом, который позволяет установить положение зон проводимости относительно нуля — значения энергии вне металла — далеко от его границы.

<sup>2</sup> В работе [13] было высказано утверждение, что осцилляций работы выхода вовсе не должно быть из-за неоднородности состояния электронов вблизи границы образца при  $\mathbf{H} \neq 0$ .

## Список литературы

1. Френкель Я.И. *Введение в теорию металлов*. 4-е изд. (Л.: Наука, 1972).
2. Абрикосов А.А. *Основы теории металлов* (М.: Наука, 1987).
3. Лифшиц И.М., Азбель М.Я., Каганов М.И. *Электронная теория металлов* (М.: Наука, 1971).
4. Ландау Л.Д. *Собр. трудов* (М.: Наука, 1969), т. 2, с. 328—336.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Электродинамика сплошных сред* (М.: Наука, 1982), § 23.
6. *Физический энциклопедический словарь* (М.: Сов. энциклопедия, 1983), с. 601.
7. Ашкрофт Н., Мермин Н. *Физика твердого тела* (М.: Мир, 1979), т. 1, гл. 17.
8. Lang N.D. The density-functional formalism and the electronic structure of metal surface. In *Solid State Physics* (Eds. Ehrenreich, Seitz F., Turubull D.) (New York; London: Academic Press, 1973), v. 28, p. 225—300.
9. Васильев Б.В., Любошиц В.Л. Теория вириала и некоторые свойства электронного газа в металлах. *УФН* **164** (4), 367 (1994) (предыдущая статья в этом номере).
10. Абрикосов А.А. *ЖЭТФ* **39**, 197 (1960).
11. Алексеевский Н.Е., Нижанковский В.Н. *ЖЭТФ* **88**, 1771 (1985).
12. Каганов М.И., Лифшиц И.М., Синельников К.Д. (письмо в редакцию). *ЖЭТФ* **32**, 605 (1957).
13. Семенчинский С.Г., Эдельман В.С. *ФНТ* **13**, 979 (1987).

## THE STATE OF CONDUCTING ELECTRONS AND WORK OF EXIT IN METAL

**B.V. Vasil'ev, V.L. Lyuboshits**

*Institute of Physico-Technical Problems, P.O. Box 39, 141980, Dubna, Moscow Region, Russian Federation*  
Fax (09621) 65082, E-mail: vasiliev@iptp.cntc.dubna.su

**M.I. Kaganov**

*P.L. Kapitza Institute for Physical Problems, Russian Academy of Sciences, 2, Ulitsa Kosygina, 117334, Moscow, Russian Federation,*  
Tel. (095) 137-79-85