

КУЛОНОВСКИЙ МЕХАНИЗМ СДВИГА ПОРОГА ФОТОЭМИССИИ В КРИСТАЛЛАХ

Б.А.Волков, С.В.Шаров

Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН

117924 Москва, Россия

Поступила в редакцию 27 июля 1995 г.

После переработки 20 сентября 1995 г.

Отмечается, что в большинстве металлов пороговая энергия фотоэмиссии меньше, чем энергия ионизации составляющих металлы изолированных атомов. Аналогичный эффект наблюдается и в полупроводниках. Предложена интерпретация данного феномена, основанная на учете эффектов межэлектронного кулоновского взаимодействия и делокализации электронов в кристалле. В рамках модели металла, составленного из моновалентных атомов, показано, что сдвиг порога фотоэмиссии определяется матричным элементом внутриатомного кулоновского взаимодействия электронов с различными ориентациями спинов. Обсуждается связь рассматриваемого эффекта с переходом металл – диэлектрик Мотта – Хаббарда.

Одной из интересных закономерностей электронной эмиссии из металлов, практически не обсуждаемой в литературе, является тот факт, что величина работы выхода электронов, совпадающая в энергетических единицах с длинноволновым порогом фотоэмиссии, всегда меньше, чем энергия ионизации составляющих металл изолированных атомов [1,2]. Это отличие в энергиях связи электрона, возникающее при переходе от системы свободных атомов к атомам, интегрированным в кристалл, лежит для различных элементов в диапазоне от 2 до 5 эВ и в каждом случае слабо зависит как от типа кристаллических граней, на которых производятся измерения, так и от состояния самой поверхности.

Аналогичное наблюдение для случая "ионных" полупроводников типа A^3B^5 и A^2B^6 было сделано Харрисоном и Чирачи [3]. Авторы обнаружили, что расчетные значения порогов фотоэмиссии, полученные в рамках метода ЛКАО с использованием значений атомных потенциалов ионизации, превышают примерно на 3.8 эВ соответствующие экспериментальные значения.

Следует отметить, что указанный сдвиг порога фотоэмиссии трудно объяснить в рамках стандартных представлений о влиянии границы раздела кристалл – вакуум. Так, строгое рассмотрение на основе метода функционала плотности показывает, что в случае металлов наличие границы приводит к приповерхностному перераспределению электронной плотности и формированию на границе двойного электрического слоя [4]. Однако знак этого дипольного потенциала таков, что он ведет к увеличению работы выхода электронов из металла, а не к ее уменьшению. Слабая чувствительность эффекта к типу и состоянию поверхности также свидетельствует, скорее, об "объемном", а не "поверхностном" происхождении рассматриваемого сдвига.

В настоящей статье мы хотим предложить простую интерпретацию данного феномена, основанную на корректном учете эффектов межэлектронного кулоновского отталкивания в кристаллах. Коротко, суть нашего утверждения сводится к тому, что, вследствие наличия межэлектронного взаимодействия и делокализации электронов в металле или полупроводнике, "внутриатомный"

потенциал, действующий на валентный электрон в кристалле, сильно отличается от потенциала, действующего на электрон, находящийся во внешней оболочке изолированного атома. Характер этого различия легко понять, рассмотрев кристалл, составленный из однотипных атомов с одним электроном во внешней оболочке (аналог щелочных металлов).

Тогда в случае изолированного атома валентный электрон "чувствует" лишь потенциал атомного кора. Энергия ионизации атома $I = -\epsilon_{at}$, где ϵ_{at} – энергия основного состояния электрона в потенциале однозарядного иона. При переходе к кристаллу ситуация существенным образом меняется, несмотря на тот факт, что средняя плотность электронов, окружающих каждый атом, в кристалле и в изолированном атоме одна и та же. Дело в том, что блеховские функции валентных электронов в кристалле делокализованы и общая плотность формируется из электронных состояний с различной проекцией спинов. Следовательно, валентный электрон, расположенный вблизи некоторого атома кристалла, "чувствует" не только потенциал атомного кора, но также и потенциал электрона с противоположным спином, расположенного на том же самом атоме. Этот отталкивательный потенциал и является, по нашему мнению, причиной упомянутого снижения работы выхода из металла.

Для количественного анализа данного вопроса введем гамильтониан валентных электронов в представлении Ванье. При этом ограничимся учетом матричных элементов, взятых по функциям Ванье, центрированным на ближайших узлах кристаллической решетки. Редуцированный гамильтониан имеет вид

$$\hat{H} = \sum_{i,\sigma} \epsilon_0 \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i,\sigma} + t \sum_{\langle i,j \rangle} (\hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{j,\sigma} + \text{с.с.}) + U \sum_i \hat{n}_{i,+1/2} \hat{n}_{i,-1/2} + V \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{n}_i \hat{n}_j. \quad (1)$$

Здесь $\hat{c}_{i,\sigma}^\dagger (\hat{c}_{i,\sigma})$ – оператор рождения (уничтожения) электрона с проекцией спина σ на i -ом атомном центре; $\hat{n}_i = \sum_\sigma \hat{n}_{i,\sigma}$ – оператор полного числа частиц на i -ом центре; $\epsilon_0 = t_{ii}$ и

$$t = t_{ij} = \int d^3r \varphi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \hat{H}_o \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$$

– матричные элементы кристаллического потенциала;

$$U = \int d^3r_1 d^3r_2 |\varphi(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\varphi(\mathbf{r}_2)|^2,$$

$$V = \int d^3r_1 d^3r_2 |\varphi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_i)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\varphi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_j)|^2$$

– матричные элементы кулоновского отталкивания электронов на одном центре и соседних центрах, соответственно.

Работа выхода Φ определяется как минимальная энергия, которую необходимо сообщить электрону при $T = 0$, чтобы удалить его из металла. Если за нуль энергии мы выбираем минимальную энергию электрона на бесконечности, то $\Phi = -\mu$, где μ – химический потенциал электронов:

$$\mu = E_0(N+1) - E_0(N). \quad (2)$$

Здесь $E_0(N)$ – энергия основного состояния N электронов. Для макроскопической системы $\mu = \partial E_0 / \partial N$ с точностью до величин порядка $O(1/N)$ (мы отвлекаемся пока от случаев наличия в электронном спектре диэлектрической или сверхпроводящей щелей: в этих случаях значения $\mu^+ = E_0(N+1) - E_0(N)$ и $\mu^- = E_0(N) - E_0(N-1)$ отличаются).

В рассматриваемом нами случае, когда число электронов N_e равно числу атомов N_{at} и равно половине общего числа доступных одноэлектронных состояний N_{tot} , валентная зона будет заполнена ровно наполовину. Если предположить также, что кристаллическая решетка является альтернирующей, то есть составленной из двух эквивалентных подрешеток A и B , таких, что каждый атом решетки A имеет ближайшими соседями атомы решетки B , то электронный спектр будет обладать дополнительной симметрией, проявляющейся в том, что спектральная плотность электронов будет симметрична относительно положения химического потенциала системы. Оказывается, что в этом случае значение химического потенциала может быть вычислено строго. Действительно, перейдем с помощью унитарного преобразования в дырочное представление:

$$\hat{c}_{i,\sigma} \rightarrow \hat{a}_{i,\sigma}^+, \quad \hat{c}_{i,\sigma}^+ \rightarrow \hat{a}_{i,\sigma} \quad (3a)$$

для узлов i , принадлежащих подрешетке A , и

$$\hat{c}_{i,\sigma} \rightarrow -\hat{a}_{i,\sigma}^+, \quad \hat{c}_{i,\sigma}^+ \rightarrow -\hat{a}_{i,\sigma} \quad (3b)$$

для узлов i , принадлежащих подрешетке B . При этом волновая функция N электронов переходит в волновую функцию $N_{tot} - N$ дырок. Преобразованный гамильтониан имеет вид

$$\hat{H}' = (N_{tot} - 2\hat{N}_h)[\epsilon_0 + U/2 + zV] + \hat{H}\{\hat{a}_{i,\sigma}^+; \hat{a}_{i,\sigma}\}, \quad (4)$$

где \hat{N}_h – оператор полного числа дырок, z – число ближайших соседей, $\hat{H}\{\hat{a}_{i,\sigma}^+; \hat{a}_{i,\sigma}\}$ – оператор, совпадающий по виду с гамильтонианом (1).

В силу унитарности преобразования собственные значения исходного гамильтониана (1) для N электронов совпадают с собственными значениями гамильтониана \hat{H}' для $N_{tot} - N$ фермионов (дырок). Поэтому энергия основного состояния N электронов равна

$$E_0(N) = (2N - N_{tot})[\epsilon_0 + U/2 + zV] + E_0(N_{tot} - N). \quad (5)$$

Возьмем число электронов $N = N_{tot}/2 + 1 = N_{at} + 1$. Тогда из (5) получим:

$$E_0(N_{at} + 1) - E_0(N_{at} - 1) = 2[\epsilon_0 + U/2 + zV].$$

Поскольку в макроскопическом пределе для металлического состояния $E_0(N_{at} + 1) - E_0(N_{at} - 1) = 2\mu$, то получаем следующее выражение для химического потенциала:

$$\mu = \epsilon_0 + U/2 + zV. \quad (6)$$

Проанализируем выражение (6). Прежде всего заметим, что положение химического потенциала вообще не зависит от характеристик зонного спектра валентных электронов. Это является прямым следствием отмеченной выше симметрии энергетического распределения электронов относительно химического потенциала системы в случае половинного заполнения. Поскольку сам факт

электрон-дырочной симметрии не зависит от значений параметров, характеризующих зонное движение, то сдвиг μ определяется исключительно кулоновским вкладом, сдвигающим центр спектральной плотности вверх по энергии. Легко видеть, что этот вклад в точности совпадает с частотнозависящей хартри-фоковской поправкой к собственно-энергетической функции электронов $\sum(\omega)$. Корреляционные же поправки к собственной энергии, изменяющие форму спектральной плотности, но не меняющие положение ее центра симметрии, вклада в химический потенциал не дают.

Ясно, что хартри-фоковский вклад в энергию, описывающий изменение внутриатомного потенциала за счет появления дополнительного отталкивания между валентными электронами в кристалле, сохранится и в общем случае. Поэтому следует ожидать, что указанная тенденция к сдвигу химического потенциала вверх по шкале энергий имеет достаточно общий характер и может быть причиной уменьшения работы выхода даже в ситуациях, сильно отличающихся от модельной.

Возвращаясь к рассмотрению формулы (6), отметим, что при переходе к "атомному" пределу энергия ϵ_0 стремится к величине $\epsilon_{at} - zV$. Отрицательная добавка к энергии ($-zV$) обусловлена действием на электрон, расположенный вблизи одного из атомных центров, потенциальных хвостов соседних ионов. Эта добавка компенсируется соответствующим электронным вкладом в (6), что является следствием электронейтральности атомов на расстояниях, превышающих радиус электронной орбиты. Эта компенсация, однако, значительна и на масштабах, сравнимых с боровским радиусом, поэтому можно считать, что в кристалле $\epsilon_0 + zV \approx \epsilon_{at}$. Следовательно, для работы выхода из металла справедлива оценка

$$\Phi \approx -(\epsilon_{at} + U/2). \quad (7)$$

Таким образом, сдвиг порога фотоэмиссии в металле, составленном из моновалентных атомов, определяется в основном внутриатомным кулоновским взаимодействием электронов с различными ориентациями спинов. Множитель $1/2$ в выражении (7) означает, что отталкивательный потенциал формируется не полной электронной плотностью, а лишь плотностью электронов с противоположно направленным спином ($\langle n_{i,-\sigma} \rangle = 1/2$).

Для придания выражению (7) количественного смысла сравним работу выхода Φ с другой измеряемой величиной – энергией ионизации отрицательного иона $I^{(-1)}$ (энергия электронного сродства). Легко видеть, что в рамках принятых модельных предположений $I^{(-1)} = \epsilon_{at} - (2\epsilon_{at} + U) = -(\epsilon_{at} + U)$. Поэтому имеем следующее соотношение между Φ , I и $I^{(-1)}$: $I^{(-1)} < \Phi < I$. Выражая Φ в формуле (7) через энергии I и $I^{(-1)}$, получим

$$\Phi = (I + I^{(-1)})/2. \quad (8)$$

Интересно отметить, что численные значения для работ выхода щелочных металлов, полученные по формуле (8) через известные экспериментальные значения потенциалов I и $I^{(-1)}$, оказываются весьма близкими к наблюдаемым.

В заключение мы хотим обратить внимание на тесную связь рассматриваемого здесь эффекта с переходом металл–диэлектрик Мотта–Хаббарда [5,6]. Действительно, переходя в выражении (6) к "атомному" пределу ($\epsilon_0 = \epsilon_{at}$, $V = 0$, $U \approx \text{const}$), получим $\mu = \epsilon_{at} + U/2$. Однако это не означает, что работа выхода для системы изолированных атомов будет равняться $-(\epsilon_{at} + U/2)$.

Дело в том, что, переходя от кристалла к системе изолированных атомов, мы неминуемо пройдем через точку фазового перехода Мотта–Хаббарда. После этой точки металл станет диэлектриком, и принятый нами формализм для вычисления работы выхода становится неприменимым (μ^+ и μ^- отличаются). Энергия ионизации диэлектрика в нашем случае половинного заполнения равна $-\mu^-$. Эта величина может значительно отличаться от вычисленной нами величины μ . Так, в атомном пределе $\mu^- = \epsilon_{at}$.

Таким образом, существенные отличия энергий связи электронов в кристалле и изолированном атоме, по-существу, обусловлены тем, что эти системы находятся по разные стороны от точки фазового перехода металл – диэлектрик.

Работа частично поддержана грантом Международного научного фонда Дж.Сороса и грантом Российского фонда фундаментальных исследований 93-02-14700.

-
1. В.С.Фоменко, *Эмиссионные свойства материалов*, Киев, Наукова Думка, 1981.
 2. А.А.Радинг, Б.М.Смирнов, *Справочник по атомной и молекулярной физике*, М.: Атомиздат, 1980.
 3. W.A.Harrison and S.Ciraci, *Phys. Rev. B* **10**, 1516 (1974).
 4. Г.Пааш, М.Хитшольд, в сб. *Достижения электронной теории металлов*, т.2, М.: Мир, 1984, гл.10.
 5. N.F.Mott, *Metal-insulator transitions*, London, 1974.
 6. J.Hubbard, *Proc. Roy. Soc. A* **276**, 238 (1963).