

用“胶体-原子薄片”模型计算 $W(100)$ -Cs 吸附系统的逸出功^{***}

王 宁

(北京真空电子技术研究所)

王 鼎 盛

(中国科学院物理研究所)

提 要

碱或碱土金属的原子吸附于过渡金属表面时,会使后者的逸出功急剧下降。作者提出了“胶体-原子薄片”模型来研究这一现象。过渡金属基底用薄膜线性缀加平面波(LAPW)法精确处理,而简单金属覆层则用胶体(jellium)模拟。此模型可在充分考虑构成基底的过渡金属特点的情况下,研究单原子层覆盖度以下的吸附系统的电子性质。

文中给出了计算所得 $W(100)$ 面吸附Cs 后的 $\Phi-\theta$ 曲线。所得逸出功极小值 $\Phi_{\min} = 1.44-1.48\text{eV}$ 与实验结果 ($\Phi_{\min} = 1.35-1.55\text{eV}$) 吻合较好。文中还讨论了 E_{F} 参量的选择等问题。

一、引 言

碱、碱土金属或者它们的氧化物吸附于过渡金属表面时会使得后者的逸出功急剧下降。这种效应有着广泛的应用价值。实验以及定性理论表明,逸出功下降现象在吸附物为单原子层覆盖以下时表现最为明显。朗(Lang)^[1-3]用胶体(jellium)模型计算,得出了吸附物覆盖度与逸出功变化的关系曲线。但这种理论很难反映出不同过渡金属基底的特点。弗里曼(Freeman)小组^[4-7]用线性缀加平面波法(LAPW)来处理薄片模型,成功地解决了纯过渡金属表面以及以这些金属为基底、吸附层几何结构已知的吸附系统的电子结构问题。然而,实验上精确确定吸附层的几何结构相当困难,尤其是在低覆盖度下,即使构造了一个具有二维周期性的模型,但每个计算单胞所含的原子数将大大超过当前的计算方法所能处理的范围。本文提出了“胶体-原子薄片”模型,试图解决计算不同的“简单金属覆盖层-过渡金属基底”组合的吸附系统的逸出功问题, $W(100)$ -Cs 系统是我们用这种方法处理问题的第一个例子。

* 1985年5月13日收到,1986年6月24日定稿。

** 中国科学院科学基金资助课题。

二、用 LAPW 法处理金属薄片模型的要点

由于我们的计算方法是对 LAPW 法的发展, 因此先简要介绍用 LAPW 法计算金属-真空界面附近电子结构的原理^[5,6,8,9].

1. 自洽场计算体系波函数和本征能量值

将“金属-真空”这个半无限体系简化为真空-薄片-真空体系(如图 1). x - y 方向上晶格的周期性和 z 方向上的中心对称性使得计算时可以充分利用金属能带理论的结果. 将体系分成 MT(Muffin-Tin)球区、间隙区和真空区三个部份. 假定 MT 球内势场由球对称化了的电荷密度分布所决定, 间隙区中的势为常数(可令其为零), 真空区中的势场由 z 方向上的电荷密度分布决定(不考虑横向势场的影响), 则这样的势场称之为薄膜丸盒(Film Muffin-Tin, FMT)势.

体系的波函数 $\phi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ 可用基矢函数 $\phi_{mn}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ 的完备集展开:

$$\phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{m,n} C_{mn} \phi_{mn}(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (1)$$

其中系数 C_{mn} 以及体系的本征能量值 $E(\mathbf{k})$ 由久期方程组

$$\sum_{m,n} [H_{m'n',mn} - E(\mathbf{k}) O_{m'n',mn}] C_{mn} = 0 \quad (2)$$

求得. (2) 式中的交迭积分 $O_{m'n',mn}$ 为

$$O_{m'n',mn} = \langle \phi_{m'n'} | \phi_{mn} \rangle, \quad (3)$$

而哈密顿矩阵元 $H_{m'n',mn}$ 为

$$H_{m'n',mn} = \langle \phi_{m'n'} | H | \phi_{mn} \rangle, \quad (4)$$

哈密顿

$$H = H_{FMT} + \Delta H_{IV} + \Delta H_{NS}, \quad (5)$$

其中 H_{FMT} 为对应上述薄膜丸盒势 FMT 体系的哈密顿, ΔH_{IV} 为间隙和真空区中非 FMT 势的校正项, ΔH_{NS} 为 MT 球区中非球对称的校正项.

根据局域密度泛函理论, 哈密顿中的势场由电荷密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ 决定. 计算是先设定某一起始势场, 然后求出体系哈密顿. 由方程 (2) 可以确定本征能量值 E_i 和对应的本征函数 $\phi_i(\mathbf{r})$. 基态能量将对应于被所有价态电子填满的最低的 $i = 1, 2, \dots, N$ 个能级. 电荷密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ 由

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) \quad (6)$$

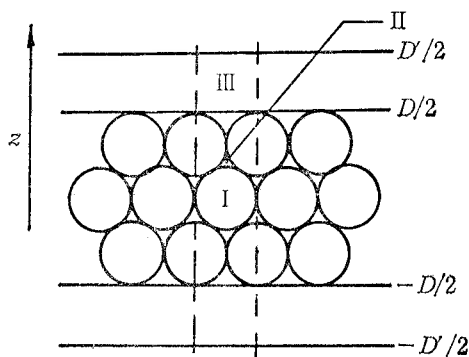


图1 原子薄片模型示意图

I——MT 球区, II——间隙区 III——真空区

求出。利用求得的 $\rho(\mathbf{r})$ 重新计算势场,将结果再代入哈密顿,如此反复迭代直到势场自洽为止。

2. 关于基矢函数

在 LAPW 法的计算中,基矢函数 ϕ_{mn} 在不同区域内的形式分别为:

(1) 间隙区 此处基矢取平面波形式

$$\phi_{mn}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = (1/\Omega)^{1/2} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{g}_m) \cdot \mathbf{r}] \cdot \begin{cases} \cos(k_n z)^+, \\ \sin(k_n z)^-, \end{cases} \quad (7)$$

其中, Ω 为 $z = \pm \frac{1}{2}D$ 区间内的单胞的体积; D 为与最外层 MT 球相切的界面间距; $\mathbf{g}_m$ 为二维倒晶格矢; $\mathbf{k}$ 为二维矢动量;

$$k_n = \begin{cases} [2n\pi/D']^{(+)}, \\ [(n+1/2) \cdot 2\pi/D']^{(-)}, \end{cases} \quad n = 0, 1, 2, \dots; \quad (8)$$

其中 D' 选择为大于 D 的某一数,这是为使基矢成为分立函数集而加的虚构周期边界条件; (+)、(-) 分别代表对称和反对称解。

(2) MT 球区 在第 α 个 MT 球区中,基矢波函数为球谐函数 $Y_L(\mathbf{r})$ 的线性组合。

$$\begin{aligned} \phi_{mn}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_L [A_{L,\alpha}(\mathbf{k}) u_{L,\alpha}(E_l, \mathbf{r}) + B_{L,\alpha} \hat{u}_{L,\alpha}(E_l, \mathbf{r})] \\ \times Y_L(\mathbf{r}) \begin{Bmatrix} i^{l(+)} \\ i^{l-1(-)} \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (9)$$

其中 u 为由解不考虑自旋-轨道耦合效应的狄拉克 (Dirac) 原子方程得到的径向函数;

$\hat{u} = \frac{\partial u}{\partial E}$, A, B 均为常数,由基矢函数及其微商通过 MT 球界面时应连续的条件决定; ϕ_{mn} 为与本征能量无关的基矢函数,虽然 ϕ_{mn} 本身并不是 MT 球中对应系统的任一本征能量的薛定谔方程的解,但它们的组合在某一固定能量 E_l (可作为参数而适当加以选择)附近组成一个函数完备集。它是用来展开解波函数的合适基矢。

(3) 真空区 此区中基矢函数的形式为:

$$\begin{aligned} \phi_{mn}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = [A_{mn} u_{\mathbf{h},m}(E_v, z) + B_{mn} \hat{u}_{\mathbf{h},m}(E_v, z)] \\ \times \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{g}_m) \cdot \mathbf{r}] \end{aligned} \quad (10)$$

其中 $u_{\mathbf{h},m}$ 为真空中对应势场 $v(z)$ (与 x, y 无关,即不考虑势场的横向变化)的薛定谔方程

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial z^2} + v(z) - (E_v - K_m^2) \right] u_{\mathbf{h},m}(E_v, z) = 0 \quad (11)$$

的解。式中 K_m 为对应 $x-y$ 平面的二维矢动量, E_v 为一选定的能量参数。对于原子薄膜模型,计算结果对 E_v 参量的选择并不敏感。

不同于传统的缀加平面波法 (APW), LAPW 法的特点在于在 MT 球区以及真空区内,基矢函数的表达式中增加了 $\hat{u} = \frac{\partial u}{\partial E}$ 项。引入这一项可使基矢函数不仅具有在不

同区域的界面处函数本身连续的性质,而且也可满足其微商连续的条件。此外,久期方程中哈密顿矩阵元和交迭积分不再与本征能量 E 有关,从而使方程线性化,而大大简化了计算手续。不过,此时对应某一本征能量 E 的波函数只能取其近似形式。譬如,对于 MT 球区 $u_E = u_{E_l} + f(E - E_l)u$, 只取相当于 $\delta E(E - E_l)$ 的泰勒展开式中的线性部份,而略去二次以上各项。由此带来波函数的误差为 $O(\delta E^2)$, 相应的本征能量值 E 的误差为 $O(\delta E^4)$ 。如果能带的宽度在 1Ry 以下,取 E_l 为能带中心值,则所得的本征能量误差为 mRy 数量级。

三、用于计算“简单金属覆盖层-过渡金属基底”系统的 “胶体-原子薄片”模型

对于由 s 、 p 电子键合的简单金属,胶体模型^[1-3]已能较好地处理其电子结构的自洽势场问题。我们提出用表示简单金属的胶体模型与表示过渡金属基底性能的原子薄片模型相结合的模型来处理简单金属原子吸附于过渡金属基底的问题。此模型(图 2)与原子薄片模型(图 1)相比,唯一的区别在于计算所用的单胞中,真空区域内靠近薄片表面加了一层胶体。在单原子层覆盖度以下,胶体的厚度 l 选择为吸附金属原子密度最大的晶面间距。在胶体中假定正电荷为均匀分布,其总量与吸附层中实有的各分立芯原子的正电荷量之和相等。吸附层中正电荷分布密度 $\rho_+(r)$ 可表示为

$$\rho_+(r) = \begin{cases} 0, & \text{胶体外;} \\ \bar{\rho}_+, & \text{胶体中.} \end{cases} \quad (12)$$

胶体中起始的平均电子密度 $\bar{\rho}$ (与 $\bar{\rho}_+$ 数

量相等、符号相反)可用吸附层相应于多少个单原子层覆盖的覆盖系数 θ 和相应大块吸附金属内的平均电子密度 ρ_0 表示,即

$$\bar{\rho} = \theta \cdot \rho_0. \quad (13)$$

ρ_0 则可用维格纳-赛兹 (Wigner-Seitz) 半径 r_s 来表征

$$\rho_0 = 3/4\pi \cdot 1/r_s^3 \quad (14)$$

这样,只利用两个参量 r_s 和 l 就可表示吸附金属层的性质,而无须在计算前精确测定吸附原子的几何结构。计算时,直接移植 LAPW 法计算原子薄片时的大部份程序,由此可较精确地处理对过渡金属有重要意义的 d 电子性质。用这种方法可望对过渡金属基底如何影响吸附系统的性质作出结论。在计算逸出功如何随覆盖度 θ 变化时,可以把在某一覆盖度下自洽所得的势场用作输入势进行相邻覆盖度的自洽迭代计算,从而大大减少了为达到自洽所需的迭代次数,使计算工作量大大幅度减少。

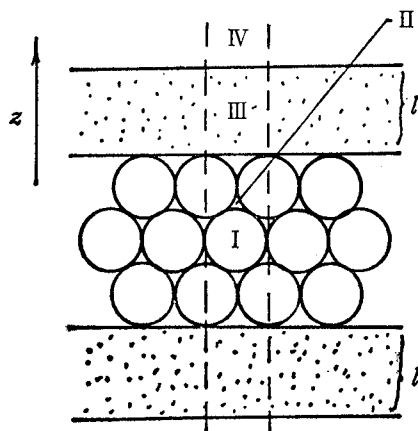


图 2 “胶体-原子薄片”模型示意图

I——MT 球区, II——间隙区
III——胶体层, IV——真空区

四、W(100)-Cs 系统的逸出功的计算

为了验证上述“胶体-原子薄片”模型,我们计算了文献中已给出实验数据^[10-11]和计算结果的 W(100)-Cs 吸附系统。所用程序是在美国西北大学弗里曼小组发展的、用 LAPW 法计算原子薄片的程序^[12]基础上修改而成,计算是在中国科学院计算中心的 IBM-370 机上完成的。

1. 有关计算的一些问题

计算中选择了 W 的 (100) 面作为金属-真空界面, W 基底用三层 W 原子组成的薄片模拟, W 的晶格常数 $d_W = 5.9813 \text{ \AA}$, 选 MT 球半径, $R_{MT} = \frac{\sqrt{3}}{4} d = 2.55 \text{ \AA}$, 胶体厚度 $l_{jet} = 8.08 \text{ \AA}$, 对应于 -Cs 的 r_s 为 5.63。共取 210 个基矢函数, 平均每个 W 原子对应 70 个。相应的能量参数值选为 $E_f = 0.4 \text{ Ry}$, $E_v = 0.63 \text{ Ry}$ 。

计算交换-关联势 V_{xc} 时, 采用了海丁-隆维斯特 (Hedin-Lungvist) 表示式

$$V_{xc} = -(3/\pi)^{1/3} \rho^{1/3} + 0.0225 \ln(1 + 33.85 \rho^{1/3}), \quad (15)$$

同时还用维格纳近似式进行了验算, 此时

$$V_{xc} = -(3/\pi)^{1/3} \rho^{1/3} - \frac{0.944 + 8.9 \rho^{1/3}}{(1 + 12.579 \rho^{1/3})^3} \cdot \rho^{1/3}. \quad (16)$$

用此两式分别计算, 所得逸出功值相差不到 0.2 eV。

计算起始势场所用的电荷密度是由组态为 $(X_c) 4f^{14} 5d^4 6s^2$ 的 W 原子的电荷密度在空间的叠加。进行自洽迭代运算时, 按文献 [13] 的方法, 在不可约的 1/8 二维布里渊区中选择三个抽样 K 点以计算波函数和本征值。达到自洽后, 用 10 个 K 点作了验算, 所得逸出功值相差不到 0.2 eV。

2. 计算结果

图 3 给出了计算所得的逸出功值 Φ 与吸附层覆盖度 θ 之间的关系曲线。 Φ - θ 曲线有极小值。计算出 W(100) 面的逸出功值为 4.92 eV (实验值为 4.63 eV^[11])。逸出功的极小值 $\Phi_{\min}$ 为 1.44—1.48 eV, 与实验值 (1.35—1.55 eV) 吻合较好。对应 $\Phi_{\min}$ 的覆盖度 $\theta_{\min} = 0.7(2.7 \cdot 10^{14} \text{ 原子/cm}^2)$ 。同一图中还给出了朗 (Lang)^[3] 用胶体模型计算出的 Cs 吸附在 $r_s = 2$ 的基底上的 Φ - θ 曲线。图中也给出了斯旺森 (Swanson)^[10] 得到的实验曲线。由图 3 可以看出, 本文计算得到的结果比起朗的计算结果与实验吻合得更好些。

图 4 表明, 不同覆盖度下的整个体系的费米能级之间的差别很小 (ΔE_f 为 0.1—0.2 eV)。

表 1 给出了不同 θ 下算得的单胞中 W 晶体以外的电子数目 ρ_o 和由胶体层渗入 W 晶体内的电子数目 ρ_i 。由表看出, 当覆盖度小时, 有大量电子由胶体渗入 W 晶体内, 但随着 θ 的增大 ($\theta > 0.5$) 这种渗透变小, 此时系统逸出功的继续降低应是由于胶体中电子密度分布发生改变所致。当 θ 大于某一值后, 更多的电子滞留在胶体中, 将导致逸出功增

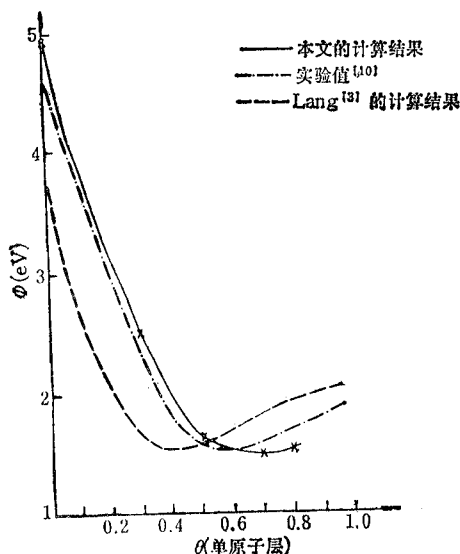


图3 W(100)-Cs 系统逸出功 (Φ) 与覆盖度(θ)的关系曲线

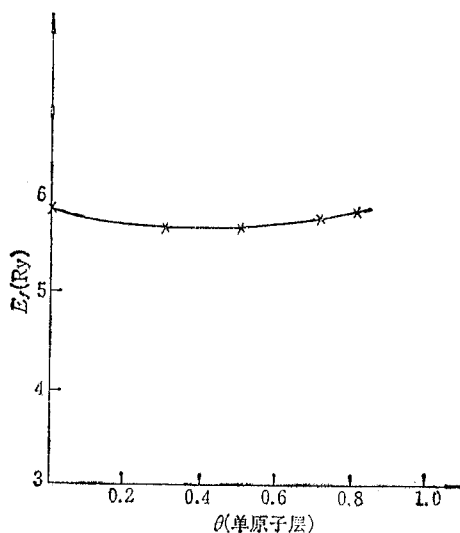


图4 系统的费米能级随覆盖的变化

表 1 钨晶外电子数与覆盖度之间的关系

θ	ρ_θ	ρ	$\rho - \rho_0$	ρ_i
0	0	0.5422	0	0
0.3	0.2326	0.7387	0.1965	0.0361
0.5	0.3877	0.9156	0.3734	0.0143
0.7	0.5427	1.0709	0.5287	0.0135
0.8	0.6203	1.1417	0.5995	0.0208

ρ_θ : θ 覆盖度下胶体起始应含的电子数,
 ρ : θ 覆盖度下W晶体外的电子数,
 ρ_0 : $\theta = 0$ 时W晶体外的电子数,
 ρ_i : $\rho_i = \rho_\theta - (\rho - \rho_0)$ 为由胶体渗入W晶体内的电子数.

大.

本计算还可给出基底金属薄层中的各原子芯态能级的信息. 计算表明, 按我们的模型, 覆盖度在单原子层以下时, 吸附原子对芯态能级的影响不大 ($< 0.3\text{eV}$), 这也许是由于模型简化了实际情况所致.

3. 关于 E_c 参数

前面提到, E_i 、 E_c 参量应允许在一定范围内变化而不影响计算结果. 实际计算表明, 对于 E_i 值情况确实如此. 即使对所有 L 量子数都取同一 E_i 值, 并且使此值在较大范围内变化(变化 0.2Ry)都对计算结果影响不大(本征能量值相差不超过 10mRy). 当 θ 低于 0.5 时, E_c 参量的改变对计算结果也影响不大(见表 2). 然而, 当 $\theta \geq 0.7$ 时, 发现计算随 E_c 的变化有很大差异. 取 E_c 值小于 E_i ($\approx 0.58\text{Ry}$) 时, 所得逸出功将低于

表 2 逸出功 Φ 与参量 E_v 之间的关系

$\Phi(\text{eV}) \backslash \theta$ $E_v(\text{Ry})$	0	0.3	0.5
0.58	4.9300	2.1686	1.5697
0.63	4.9203	2.4825	1.6029

1eV; 而取 $E_v > 0.64\text{Ry}$ 时, 计算程序将停止正常工作 (当 $\nu(\infty)$ 小于 $(E_v - K_m^2)$ 时, 方程 (11) 无有意义解). 究其原因, 可察看方程 (11). 该方程对于相应本征值等于 E_v 的状态描述较好, 其它的本征态由 $\delta E(E - E_v)$ 的线性函数来描述. 当 E_v 取值较小时, 各基矢函数在 W 晶体外 ($V_z = E - K_m^2$ 处) 很快变为指数衰减函数. 用这些基矢的组合很难得到在胶体中 (W 晶外相当大一个区域) 仍可振荡的态函数. E_v 太大也不行, 除受方程本身当 E_v 太大大时无有意义解这一限制外, 从物理意义上讲, 电子在基态时的能量 (不考虑温度效应) 不能超过费米能级. 为了变分求解的需要允许考虑大于 E_f 的能级以便给出足够的自由度. 但究竟应取多大值很难定量说明. 本计算在对应 $W(100)\text{-Cs}$ 系统时采用了参量 $E_v = 0.63\text{Ry}$. 这只能看成是半经验参数. 现正考虑其它确定真空区基矢函数的办法以避免 E_v 选择上的不确定性.

本计算结果表明, 用 LAPW 法处理过渡金属为基底的吸附系统可望获得较精确的结果, 以“胶体-原子薄片”模型来计算 $W(100)\text{-Cs}$ 吸附系统的 $\phi\text{-}\theta$ 曲线, 得到了与实验相近的结果. E_v 参数对计算的影响是一个值得进一步深入探讨的问题. 我们期望, “胶体-原子薄片”模型也能用于其它“简单金属覆盖层-过渡金属基底”的吸附系统的电子结构.

参 考 文 献

- [1] N. D. Lang and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **1**(1970), 4555.
- [2] N. D. Lang and W. Kohn, *ibid.*, **3**(1971), 1215.
- [3] N. E. Lang, *ibid.*, **4**(1971), 4234.
- [4] H. Krakauer, M. Posternak and A. J. Freeman, *Bull. Am. Phys.*, **23**(1978), 258.
- [5] H. Krakauer, and M. Posternak, *Phys. Rev. B*, **19**(1979), 1706.
- [6] M. Posternak and H. Krakauer, *ibid.*, **21**(1980), 5601.
- [7] Wang Dingsheng, A. J. Freeman and H. Krakauer, *ibid.*, **24**(1981), 3092.
- [8] O. K. Anderson, *ibid.*, **12**(1975), 3060.
- [9] D. D. Koelling and G. O. Arbman, *J. Phys. F*, **5**(1975), 2055.
- [10] L. W. Swanson and R. W. Strayer, *J. Chem. Phys.*, **48**(1968), 2421.
- [11] R. W. Strayer, W. Mackie and L. N. Swanson, *Surf. Sci.* **34**(1973), 225.
- [12] 私人通讯
- [13] S. L. Cunningham, *Phys. Rev. B*, **10**(1974), 4998.

THE WORK FUNCTION CALCULATIONS FOR W(100)-Cs ADSORBED SYSTEMS BY“JELLIUM ON ATOMIC SLAB” MODEL

Wang Ning

(Beijing Vacuum Electronics Research Institute)

Wang Dingsheng

(Institute of Physics, Academia Sinica)

The work functions of transition metals vary drastically with the coverage of adsorbed alkali or alkaline earth metal atoms. This phenomenon is studied theoretically by a refined model, i.e., the transition-metal substrate is treated with high accuracy by the film LAPW method, while the simple metal overlayer is simulated by the jellium model. Computation of the electronic structure of the adsorbed system with a coverage of lower than monolayer will become possible by using this model. The variations of work function (Φ) with the coverage (θ) of Cs on the W-substrate are presented. The calculated $\Phi_{\min} = 1.44\text{—}1.48\text{ eV}$ is in good agreement with the experimental value (1.35—1.55 eV). The close dependance of the results on the choice of parameter, E_v , is also discussed.