

12
Размерные осцилляции работы выхода металлической пленки на диэлектрической подложке

© А.В. Коротун

Запорожский национальный технический университет,
 Запорожье, Украина
 E-mail: andko@zntu.edu.ua

(Поступила в Редакцию 28 июля 2014 г.)

В модели свободных электронов и асимметричной потенциальной ямы конечной глубины получены аналитические выражения размерной зависимости энергии Ферми электронов ультратонких металлических пленок на диэлектрической подложке. Вычисления работы выхода проведены для пленок Al на SiO₂ и Al₂O₃. Показано, что наличие диэлектрика приводит к сдвигу значений работы выхода при сохранении общего характера размерных зависимостей.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Украины (проект № 04313).

1. Введение

В настоящее время изучение тонких металлических пленок, нанесенных на подложки из различных материалов, является актуальным [1–3]. В данных системах макроскопические энергетические характеристики, такие как работа выхода, энергия Ферми, зависят от толщины пленки. Так, в ряде работ (см., например, [4–7] и ссылки в них) показано, что эти зависимости имеют осциллирующий характер, обусловленный эффектами размерного квантования.

Расчеты работы выхода обычно выполняют для случая гипотетических пленок, контактирующих с вакуумом по обе стороны от поверхности. Наличие диэлектрика с одной тороны пленки можно учесть в рамках модели прямоугольной асимметричной потенциальной ямы. Такой подход позволяет решить задачу определения энергетических характеристик аналитически и, в свою очередь, рассчитать матричные элементы оптических переходов и компоненты тензора проводимости пленки, что делать в рамках метода функционала плотности [8] затруднительно.

Целью настоящей работы является модификация подхода, предложенного в [6], для случая асимметричной ямы, что позволяет аналитически рассчитать размерные осцилляции энергии Ферми электронов металлических нанопленок на диэлектрических подложках.

2. Методика расчета

Профиль потенциальной энергии электронов пленки упрощенно можно представить в виде асимметричного прямоугольного потенциального ящика с глубиной $-U$ (относительно вакуумного уровня) и шириной $L \simeq \lambda_F^0$ (λ_F^0 — фермиевская длина волны электрона в 3D-металле) (рис. 1). В дальнейшем используем следующие обозначения: $\hbar^2 k_{01}^2 = 2m_e U$; $\hbar^2 k_{02}^2 = 2m_e (U - \chi)$, где m_e — масса электрона, $(-\chi)$ — глубина залегания

дна зоны проводимости диэлектрика по отношению к вакуумному уровню (χ — электронное сродство), учитывающая наличие диэлектрика с одной стороны от пленки.

Вследствие того что продольные размеры пленки $a, b \gg L$, спектр записывается в виде

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m_e} (k_{\parallel}^2 + k_{xm}^2),$$

где k_{\parallel} — волновой вектор электрона в плоскости пленки. Величина поперечной компоненты импульса $\hbar k_{xm}$ определяется граничными условиями для волновой функции электронов в данной системе и решением уравнения

$$k_{xm}L = \pi m - \arcsin \frac{k_{xm}}{k_{01}} - \arcsin \frac{k_{xm}}{k_{02}}. \quad (1)$$

Здесь индекс m нумерует подзоны.

Интегрируя плотность состояний двумерного электронного газа по k_{\parallel} и приравнивая число заполненных

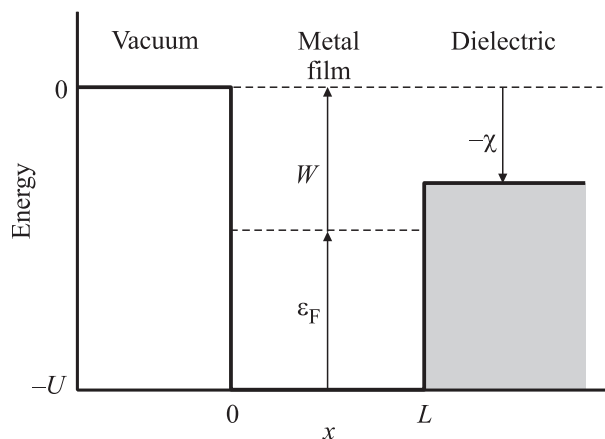


Рис. 1. Энергетическая диаграмма металлической пленки в модели асимметричной потенциальной ямы шириной L .

состояний к числу электронов проводимости [9], получаем уравнение для определения размерно-зависимой энергии Ферми ε_F

$$k_F^2 = \frac{1}{m_F} \left(2\pi\bar{n}L + \sum_{m=1}^{m_F} k_{xm}^2 \right), \quad (2)$$

где $\hbar^2 k_F^2 = 2m_e \varepsilon_F$; \bar{n} — концентрация электронов проводимости в 3D-металле; m_F — номер последней занятой или частично занятой подзоны.

Обобщим предложенный в работе [6] метод определения размерно-зависимой энергии Ферми на случай асимметричной ямы. Для этого воспользуемся разложением корней уравнения (1) по малым параметрам $\alpha = \pi/(k_{01}L)$ и $\beta = \sqrt{k_{01}^2 - k_{02}^2}/k_{01}$.

Вводя безразмерные величины

$$\xi_{xm} = \frac{k_{xm}}{k_{01}}, \quad \xi_F = \frac{\varepsilon_F}{U} = \frac{k_F^2}{k_{01}^2}, \quad l = \frac{k_{01}L}{\pi}, \quad (3)$$

перепишем уравнение (1) в виде

$$\frac{\xi_{xm}}{\alpha} = m - \frac{1}{\pi} \left(\arcsin \xi_{xm} + \arcsin \frac{\xi_{xm}}{\sqrt{1-\beta^2}} \right). \quad (4)$$

Корни уравнения (4) будем искать в виде разложения в ряд по степеням малых α

$$\begin{aligned} \xi_{xm} = & \xi_{xm}|_{\alpha=0} + \xi'_{xm}|_{\alpha=0}\alpha + \frac{1}{2}\xi''_{xm}|_{\alpha=0}\alpha^2 \\ & + \frac{1}{6}\xi'''_{xm}|_{\alpha=0}\alpha^3 + \dots \end{aligned} \quad (5)$$

После вычисления и подстановки в (5) соответствующих производных имеем

$$\xi_{xm} = m\alpha - \frac{m}{\pi} \left(1 + \frac{\beta^2}{4} \right) \alpha^2 + \frac{4m}{3\pi^2} \left(1 + \frac{\beta^2}{2} \right) \alpha^3 + O(\alpha^4). \quad (6)$$

Затем, подставляя (6) в уравнение (2), получим

$$\begin{aligned} \xi_F = & \frac{\nu}{2\pi\alpha m_F} + \frac{1}{6}(2m_F^2 + 3m_F + 1) \\ & \times \left[1 - \frac{2\alpha}{\pi} \left(1 + \frac{\beta^2}{2} \right) \right] \alpha^2 + O(\alpha^4), \end{aligned} \quad (7)$$

где $\nu \equiv (4\pi^3/k_{01}^3)\bar{n}$.

Таким образом, энергия Ферми зависит от толщины пленки не только напрямую через малый параметр α , но и косвенно при помощи числа заполненных подзон m_F . Отметим, что результат для бесконечно глубокой потенциальной ямы получается при $\alpha \rightarrow 0$, а для конечной симметричной ямы — при $\beta \rightarrow 0$.

Найдем ξ_F с точностью до α^3

$$\xi_F \cong \frac{\nu}{2\pi\alpha m_F} + \left(\frac{m_F^2}{3} + \frac{m_F}{2} \right) \alpha^2 - \frac{2m_F^2}{3\pi} \left(1 + \frac{\beta^2}{4} \right) \alpha^3. \quad (8)$$

При $\alpha = \alpha_m$ можно записать

$$\xi_F = \xi_{x,m+1}^2, \quad \xi_{x,m+1}^2 = m^2 \alpha_{m+1}^2. \quad (9)$$

Получим уравнение для определения α_{m+1} . Для этого воспользуемся соотношением

$$\begin{aligned} \xi_{x,m+1} = & (m+1)\alpha_{m+1} - \frac{m+1}{\pi} \left(1 + \frac{\beta^2}{4} \right) \alpha_{m+1}^2 \\ & + \frac{4(m+1)}{3\pi^2} \left(1 + \frac{\beta^2}{2} \right) \alpha_{m+1}^3. \end{aligned} \quad (10)$$

Комбинируя формулы (9) и (10), получим выражение

$$\begin{aligned} \xi_{x,m+1}^2 = & (m+1)^2 \alpha_{m+1}^2 \\ & \times \left[1 - \frac{1}{\pi} \left(1 + \frac{\beta^2}{4} \right) \alpha_{m+1} + \frac{4}{3\pi^2} \left(1 + \frac{\beta^2}{2} \right) \alpha_{m+1}^3 \right]^2 \\ \cong & (m+1)^2 \alpha_{m+1}^2 \left[1 - \frac{2\alpha_{m+1}}{\pi} \left(1 + \frac{\beta^2}{4} \right) \right]. \end{aligned} \quad (11)$$

Приравнявая правые части (8) и (11), имеем

$$\begin{aligned} (m+1)^2 \alpha_{m+1}^2 \left[1 - \frac{2\alpha_{m+1}}{\pi} \left(1 + \frac{\beta^2}{4} \right) \right] \\ = \frac{\nu}{2\pi\alpha_{m+1}} + \left(\frac{m^2}{3} + \frac{m}{2} \right) \alpha_{m+1}^2 - \frac{2m^2}{3\pi} \left(1 + \frac{\beta^2}{4} \right) \alpha_{m+1}^3. \end{aligned}$$

Затем, умножая левую и правую части на $m\alpha_{m+1}$ и оставляя при α_{m+1}^4 и α_{m+1}^3 только высшие степени m , получаем уравнение для определения α_{m+1}

$$\frac{4m^2}{3\pi} \left(1 + \frac{\beta^2}{4} \right) \alpha_{m+1}^4 - \left(\frac{2m^3}{3} + \frac{3m^2}{2} \right) \alpha_{m+1}^3 + \frac{\nu}{2\pi} = 0. \quad (12)$$

Как и в случае симметричной ямы [6], корни уравнения (12) определяют границы интервалов (α_{m+1}, α_m) , в пределах которых величина m_F остается постоянной.

В дальнейшем используем формулы (8) и (12) для определения размерно-зависимой энергии Ферми.

3. Результаты и обсуждение

Расчеты были проведены для нанопленок алюминия с концентрацией электронов $\bar{n} = 3/4nr_s^3$ ($r_s = 2.07a_0$, a_0 — боровский радиус), нанесенных на SiO_2 ($\chi = 1.1$ eV, $\epsilon = 4$, где ϵ — диэлектрическая проницаемость) и Al_2O_3 ($\chi = 1.35$ eV, $\epsilon = 9$) [10], что обусловлено широким применением данных систем в современной электронике.

Работа выхода определялась с помощью соотношения

$$W(L) = U - \varepsilon_F(L), \quad (13)$$

где $-U$ — глубина потенциальной ямы.

В модели Зоммерфельда глубину прямоугольной ямы U_0 обычно определяют в предположении металл-вакуумного контакта. Назовем такое определение схемой I. Наличие диэлектрика приводит к зависимости глубины потенциальной ямы $U(\epsilon)$ от величины диэлектрической проницаемости [11] (схема II). Значения $U_0 = 15.813$ eV и $U(\epsilon)$ берутся из результатов самосогласованных расчетов [11].

Результаты расчетов размерных зависимостей работы выхода нанопленок Al на Al_2O_3 и SiO_2 , иллюстрирующие применение схем I и II, приведены на рис. 2. Вертикальные пунктирные линии соответствуют толщине пленки в монослоях (ML). Кривая 1 представляет собой результаты расчетов для гипотетической пленки алюминия, контактирующей с вакуумом по обе стороны от поверхности, а кривые 2 и 3 — результаты расчетов для пленок Al на SiO_2 и на Al_2O_3 соответственно. При расчете кривой 2 в качестве глубины потенциальной ямы было взято значение $U(\epsilon) = 13.534$ eV, а при расчете кривой 3 — значение $U(\epsilon) = 12.984$ eV [11]. Горизонтальная штрихпунктирная линия соответствует значению работы выхода для 3D-металла ($W_0 = 4.119$ eV). Во всем диапазоне размеров соблюдается неравенство $W(L) < W_0$. Зубцы на размерной зависимости располагаются регулярно с примерно одинаковым периодом π/k_F^0 ($k_F^0 = \sqrt{2m_e\epsilon_F^0}$). При $L \rightarrow \infty$ амплитуда осцилляции стремится к нулю, а их „период“ — к бесконечности. Физический смысл на рис. 2 имеют точки пересечения рассчитанных кривых с вертикальными линиями, соответствующими „реальным“ пленкам с толщиной, составляющей целое число монослоев.

Как видно из этого рисунка, учет диэлектрического окружения приводит к увеличению значений $W(L)$ по

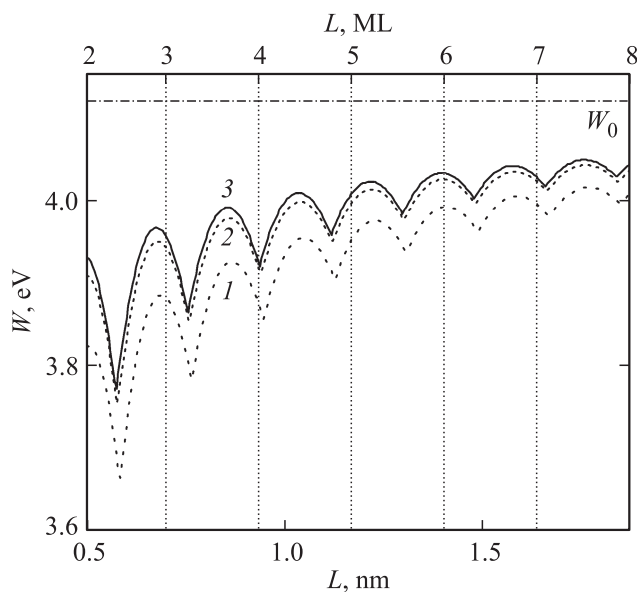


Рис. 2. Размерная зависимость работы выхода нанопленок Al. 1 — в вакууме, 2 — на SiO_2 , 3 — на Al_2O_3 .

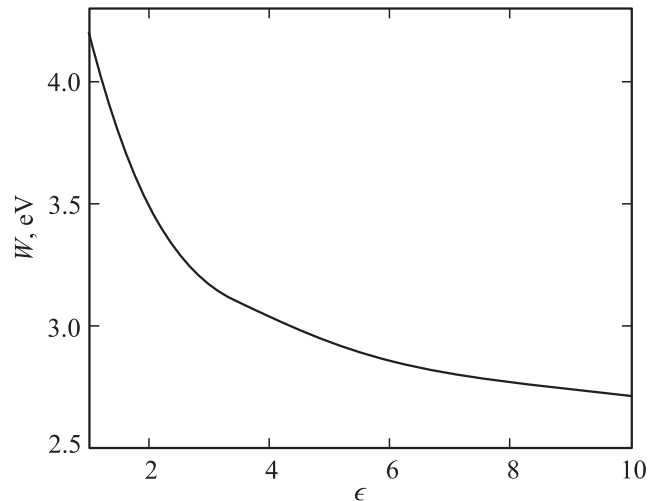


Рис. 3. Зависимость $W(\epsilon)$ пленок Al толщиной $L = 2$ nm.

сравнению со случаем пленки в вакууме (кривая 1) при сохранении „осциллирующего“ характера зависимости. Причиной подобного поведения является то, что наличие диэлектрика справа от пленки приводит к уменьшению уровня Ферми с увеличением ϵ и уменьшению глубины потенциальной ямы. В свою очередь уменьшение глубины потенциальной ямы вызывает увеличение вероятности выхода электронов при полевой эмиссии. Различия между результатами расчетов для случая пленок на SiO_2 и Al_2O_3 незначительные вследствие того, что значения $U(\epsilon)$ близки между собой. Точки пересечения кривых 2 и 3 с вертикальными прямыми, соответствующими числу монослоев в пленке Al, близки (а в случае $L = 3, 4$ и 6 ML совпадают) к точкам минимумов и максимумов на кривых, описывающих размерные осцилляции работы выхода.

Еще одним фактом в пользу необходимости учета диэлектрического окружения является приведенная на рис. 3 зависимость $W(\epsilon)$ пленок Al толщиной $L = 2$ nm. Монотонное уменьшение работы выхода из пленки с увеличением ϵ обусловлено тем, что с увеличением диэлектрической проницаемости величина барьера Шоттки уменьшается [11]. Однако вследствие того, что в нашей модели имеет место опосредованный учет диэлектрика подстановкой значений $U(\epsilon)$, предварительно полученных из самосогласованных расчетов, „фактическое“ влияние диэлектрической проницаемости на размерные осцилляции работы выхода будет незначительным.

4. Заключение

В работе исследовано влияние диэлектрического окружения на размерные осцилляции работы выхода металлических нанометровых пленок. Рассчитан энергетический спектр электронов ультратонких металлических пленок на диэлектрической подложке. В рамках модели прямоугольной асимметричной потенциальной ямы путем

подсчета числа занятых электронных состояний в пленке получено выражение для определения размерно-зависимой энергии Ферми металлической нанопленки с учетом диэлектрика.

Проведены аналитические вычисления размерных осцилляций уровня Ферми металлических пленок с учетом влияния диэлектрика.

Показано, что учет диэлектрического окружения приводит к увеличению максимумов на размерной зависимости работы выхода и сдвигу пиков влево. Зависимость работы выхода от толщины пленки, выраженной в монослоях (которая может быть проверена экспериментально), свидетельствует о необходимости учета влияния диэлектрической подложки на энергетические характеристики ультратонких металлических пленок.

Автор выражает благодарность В.В. Погосову и А.В. Бабичу за плодотворное обсуждение результатов работы и рецензенту за ценные замечания.

Список литературы

- [1] M. García del Muro, Z. Konstantinović, X. Batlle, A. Labarta. *J. Phys. D* **46**, 49, 49 304 (2013).
- [2] J. Mandrino, M. Godec, D. Nolan. *Vacuum* **98**, 88 (2013).
- [3] Т.В. Константинова, П.Н. Мелентьев, А.Е. Афанасьев, А.А. Кузин, П.А. Стариков, А.С. Батурин, А.В. Тауснев, А.В. Конященко, В.И. Балькин. *ЖЭТФ* **144**, 1 (7), 27 (2013).
- [4] В.Б. Сандомирский. *ЖЭТФ* **52**, 7, 158 (1967).
- [5] М.И. Каганов, С.С. Недорезов, А.Н. Рустамова. *ФТТ* **12**, 8, 2277 (1970).
- [6] В.П. Курбацкий, В.В. Погосов. *ФТТ* **46**, 3, 526 (2004).
- [7] В.Д. Дымников. *ФТТ* **53**, 5, 847 (2011).
- [8] А.В. Бабич, В.В. Погосов. *ФТТ* **55**, 7, 177 (2013).
- [9] В.П. Курбацкий, А.В. Коротун, В.В. Погосов, Е.В. Васютин. *ФТТ* **50**, 5, 909 (2008).
- [10] Э.Х. Родерик. *Контакты металл–полупроводник. Радио и связь*, М. (1982). 208 с.
- [11] В.В. Погосов, А.В. Бабич, П.В. Вакула. *ФТТ* **55**, 10, 2004 (2013).