

Квантовая металлическая пленка в диэлектрическом окружении

© А.В. Бабич, В.В. Погосов

Запорожский национальный технический университет,
Запорожье, Украина

E-mail: vpogosov@zntu.edu.ua

(Поступила в Редакцию 9 апреля 2012 г.
В окончательной редакции 2 июля 2012 г.)

Предложен метод самосогласованных вычислений характеристик металлической пленки в диэлектриках. В рамках модифицированного метода Кона–Шэма и модели стабильного желе рассчитан наиболее интересный (асимметричный) случай металл-диэлектрических сандвичей: разных диэлектриков по обе стороны пленки. На примере Al и Na впервые вычислены спектр, работа выхода электронов и поверхностная энергия поликристаллических пленок, помещенных в пассивные изоляторы. Диэлектрическое окружение в целом приводит к отрицательному изменению работы выхода электронов и поверхностной энергии. Помимо размерных изменений сдвиг работы выхода определяется среднеарифметическим значением диэлектрических констант окружающих сред.

1. Введение

Традиционные исследования тонких металлических пленок (или пластин), плоских островков на полупроводниковых или диэлектрических подложках — 2D-систем — помимо фундаментальных целей ставят задачу создания новых наномасштабных электронных приборов и устройств.

На сложность получения подходящих для исследования объектов и методов измерения указывает сравнительно малое количество экспериментальных исследований, целью которых является изучение квантово-размерных эффектов (см. работы [1–8] и ссылки в них). Одной из важнейших равновесных характеристик металлических наноструктур является работа выхода электронов.

Существуют различные модели, которые позволяют рассчитывать электронную структуру пластин, состоящих из нескольких атомных слоев, конечных в одном направлении и квазинепрерывных в двух других (перпендикулярных) направлениях. Для наглядности объединим их в три группы по степени сложности вычислений: I — электроны в модели Зоммерфельда (прямоугольный потенциальный ящик, аналитические вычисления, пластинки и проволоки) [9–14]; II — самосогласованные вычисления в различных вариантах модели желе металла (пластинки, проволоки) [15–19]; III — *ab initio* вычисления (пластинки) [20–23]. Полученные результаты по группам проиллюстрированы на рис. 1. Вычисления в группе III зависят от числа монослоев в пленке (точки на рис. 1). Величина L для групп I и II меняется непрерывным образом.

В группе I расчет работы выхода $W(L)$ и энергии Ферми $\epsilon_F(L)$ взаимосвязан с отсчетом энергии: первая отсчитывается от вакуумного уровня, а вторая — от плоского дна зоны проводимости. Поэтому размерные зависимости их „асимметричны“. Кроме квантовых осцилляций эти величины содержат монотонные состав-

ляющие, которые при малых толщинах пленки суммарно проявляются в виде неравенств $0 < W(L) < W_0$ и $\epsilon_F(L) > \bar{\epsilon}_F > 0$, где W_0 и $\bar{\epsilon}_F$ — значения для 3D-металла (с учетом отсчета энергии для $\bar{\epsilon}_F$).

В работе [24] было определено асимптотическое поведение химического потенциала электронов сферических кластеров радиуса R , из которого следовало, что

$$W(R) = W_0 - \frac{c_1}{R} < W_0, \quad (1)$$

где $c_1 \simeq 2.5 \text{ eV} \cdot a_0$ для простых металлов, a_0 — борковский радиус. Казалось бы такая монотонная составляющая должна была бы проявляться и в пленках. Однако в отличие от группы I самосогласованные расчеты в группах II и III (рис. 1) указывают на подавление при малых толщинах пленки монотонной зависимости (асимптотического вида (1)) поправками более высокого порядка малости. Например, компенсация слагаемых

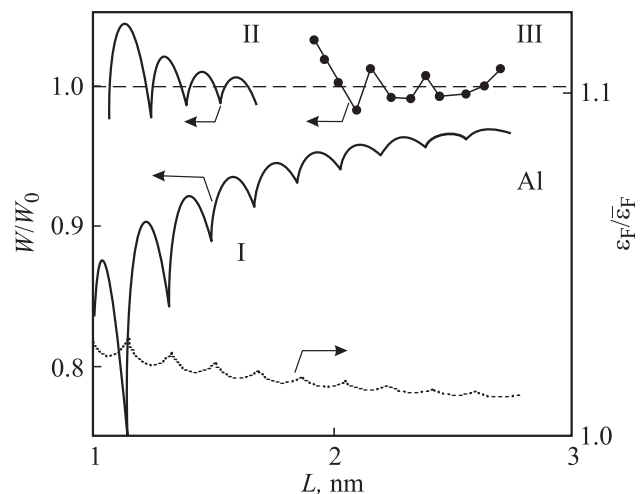


Рис. 1. Иллюстрация результатов вычислений по группам I, II и III (для группы I данные взяты из [11]).

$-c_1/L + c_2/L^2$ имеет место при $L^* = c_2/c_1$, и если $c_2 \gg c_1 > 0$, то L^* — значительная величина.

В экспериментах также нет однозначного ответа на вопрос о характере монотонной компоненты зависимости $W(L)$: в работах [3] она незаметна (пленки Yb на Si, метод контактной разности потенциалов), а в работах [2,5] она такая же, как в группе I. Отметим, что сравнение измеренной в [2,5] фотоэмиссионным методом работы выхода электронов пленки Ag(100) на вискерах Fe(100) с расчетными результатами для пластинок в вакууме достаточно условное.

Работа выхода и поверхностная энергия пленок в диэлектрическом окружении до сих пор не вычислялись.

Целью настоящей работы является расчет энергетических характеристик металлической пленки в диэлектриках. В работе впервые предложен метод самосогласованных вычислений равновесных профилей электронной концентрации, эффективного потенциала, энергетического спектра и интегральных характеристик металлической пленки в диэлектриках и на диэлектрических подложках. Для этого использованы модель стабильного желе [25] и приближение локальной плотности для обменно-корреляционного потенциала [26], на основе которых нами ранее [27] исследованы характеристики полубесконечного металла с диэлектрическим покрытием.

2. Модель

Рассмотрим металлическую пленку толщиной L при нулевой температуре и направим ось z перпендикулярно плоскости пленки (рис. 2, *a* $L \gg \lambda$).

Важные соотношения для пленки можно получить в модели прямоугольной ямы для электронов проводимости. В качестве предварительного анализа предположим дно потенциальной ямы плоским и примем начало отсчета энергий от него. В окончательное выражение для кинетической энергии электронов проводимости входят разности энергий, и поэтому такой отсчет в данном случае не имеет значения.

Для электронов проводимости металлической пленки, толщина которой L имеет порядок фермиевской длины волны и намного меньше других ее размеров ($L \ll L_x, L_y$), переменные в трехмерном волновом уравнении разделяются, движение электронов вдоль осей x и y описывается плоскими волнами, соответствующие компоненты волновых векторов непрерывны. Компоненты одноэлектронных волновых функций $\psi_i(z)$, соответствуют движению, нормальному к поверхности (с энергией „подзоны“ ε_i). Таким образом, возможные состояния электрона k_x, k_y, k_z образуют в k -пространстве систему параллельных плоскостей $k_z = k_i$ (рис. 3).

Заполнение состояний электронами начинается с точки $\{0, 0, k_1\}$ и осуществляется в порядке возрастания

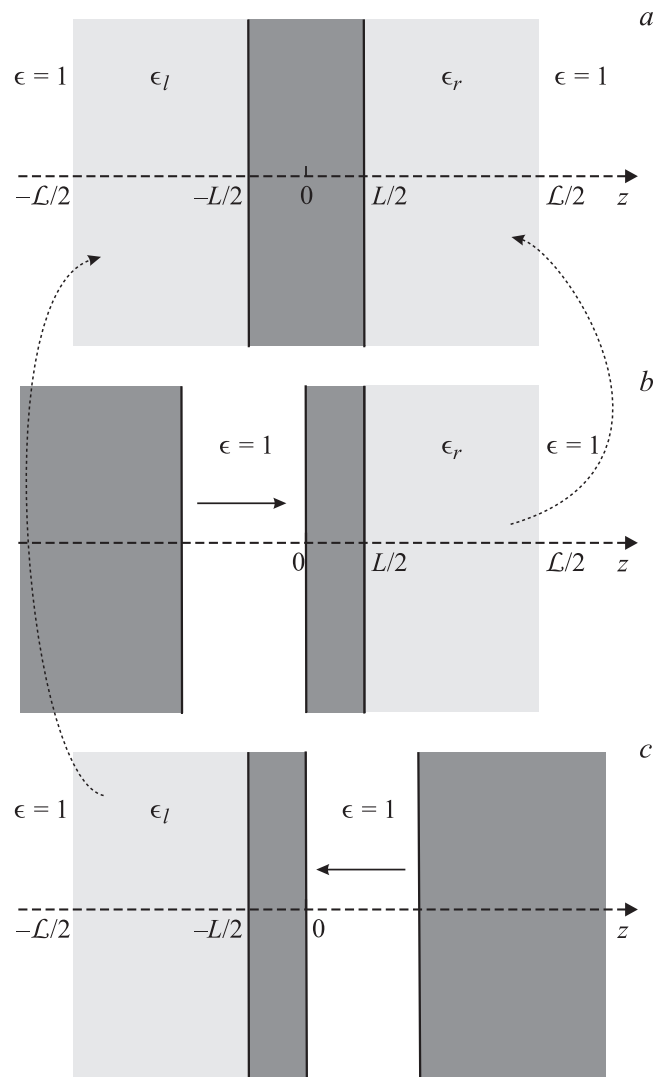


Рис. 2. Геометрическая схема пленки в диэлектрическом окружении (*a*) и расколотые полубесконечные образцы металла, до раскола находившиеся в контакте с диэлектриками (*b, c*). Отколотые части (сандвичи) формируют сандвич на части *a*.

радиус-вектора, т.е. роста энергии состояний. В результате оказывается, что все занятые электронами состояния заключены в области k -пространства, ограниченной плоскостью $k_z = k_1$ и полусферой радиуса $k_F = \sqrt{2\varepsilon_F}$ (здесь и далее атомные единицы Хартри $\hbar = m = e = 1$).

Число состояний dZ на каждом из кругов, образованных пересечением полусферы Ферми с плоскостями $k_z = k_i$, площадью $S = L_x L_y$, в интервале волновых векторов $(k_\perp, k_\perp + dk_\perp)$ с учетом двух возможных значений проекции спина равно

$$dZ(k_\perp) = 2S \frac{d(\pi k_\perp^2)}{(2\pi)^2}, \quad k_\perp^2 = k_x^2 + k_y^2. \quad (2)$$

Максимальное значение, которое принимает величина k_\perp на каждом i -м круге, равно радиусу круга $k_{F(i)} = (k_F^2 - k_i^2)^{1/2}$. Чтобы найти число занятых состо-

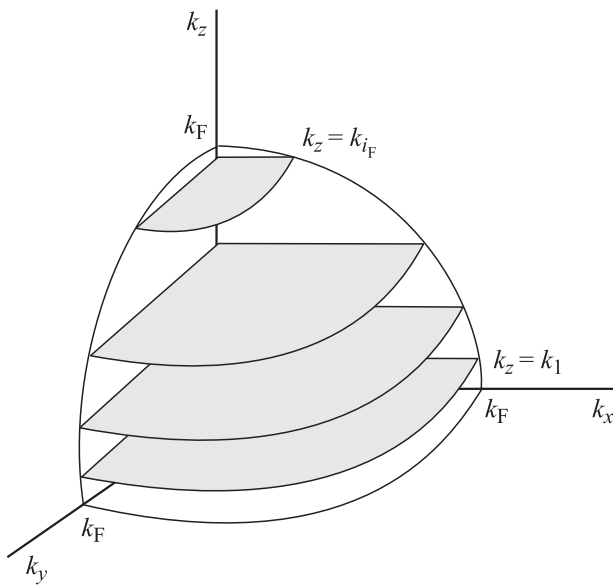


Рис. 3. Схема заполнения электронных состояний в k -пространстве.

яний, совпадающее с числом валентных электронов N в пленке, нужно dZ проинтегрировать по k_{\perp} на каждом круге, а затем просуммировать вклады всех кругов

$$N = \frac{S}{\pi} \sum_{i=1}^{i_F} \int_0^{k_{F(i)}} dk_{\perp} k_{\perp} = \frac{S}{2\pi} \left(i_F k_F^2 - \sum_{i=1}^{i_F} k_i^2 \right). \quad (3)$$

Учитывая выражение для кинетической энергии на один электрон $t_s = (k_{\perp}^2 + k_i^2)/2$, получаем формулу для полной кинетической энергии электронной подсистемы

$$\begin{aligned} T_s &= \frac{S}{2\pi} \sum_{i=1}^{i_F} \int_0^{k_{F(i)}} dk_{\perp} (k_{\perp}^2 + k_i^2) k_{\perp} \\ &= \frac{S}{4\pi} \sum_{i=1}^{i_F} k_{F(i)}^2 \left(\frac{k_{F(i)}^2}{2} + k_i^2 \right). \end{aligned} \quad (4)$$

В рамках метода функционала плотности и модели стабильного желе (SJ) полная энергия металла представляется в виде функционала неоднородной электронной концентрации $n(\mathbf{r})$

$$E_{SJ}[n(\mathbf{r})] = T_s + E_{xc} + E_H + E_{ps} + E_M, \quad (5)$$

где T_s — кинетическая энергия невзаимодействующих электронов, E_{xc} — обменно-корреляционная энергия, E_H — электростатическая энергия (Хартри), E_{ps} и E_M — вклады от псевдопотенциала (Ашкрофта) и энергии Маделунга соответственно. Сумма первых трех слагаемых в (5) представляет собой энергию металла E_J в модели „обычного“ желе. Однородная часть металла в зависимости от модели характеризуется средней энергией на

один электрон $\bar{\epsilon}_{SJ, J} = E_{SJ, J}[\bar{n}]/N$, где N — полное число свободных электронов с концентрацией \bar{n} .

Распределение положительного (ионного) заряда моделируем ступенчатой функцией

$$\rho(z) = \bar{n}\theta(L/2 - |z|). \quad (6)$$

Одноэлектронные волновые функции $\psi_i(z)$, соответствующие нормальному к поверхности движению (с энергией „подзоны“ ϵ_i), находятся с помощью самосогласованного решения системы уравнений Кона–Шэма

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i(z) + v_{\text{eff}}[z, n(z)] \psi_i(z) = \epsilon_i \psi_i(z), \quad (7)$$

$$v_{\text{eff}}[z, n(z)] = \phi(z) + v_{xc}(z) + \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} \theta(L/2 - |z|) \quad (8)$$

и уравнения Пуассона

$$\nabla^2 \phi(z) = -\frac{4\pi}{\epsilon(z)} [n(z) - \rho(z)], \quad (9)$$

в котором используется ступенчатая функция

$$\epsilon(z) = \begin{cases} 1, & z < -L/2, \quad -L/2 < z < L/2, \quad z > L/2, \\ \epsilon_1, & -L/2 < z < -L/2, \\ \epsilon_r, & L/2 < z < L/2. \end{cases} \quad (10)$$

Здесь ϵ_1 и ϵ_r — диэлектрические постоянные изоляторов слева и справа от пленки соответственно. Обменно-корреляционный потенциал $v_{xc}(z) = d[n(z)\epsilon_{xc}(z)]/dn(z)$ используется в приближении локальной плотности [26], а стабилизационная компонента $\langle \delta v \rangle_{\text{WS}} = -\bar{n}d\epsilon_J/d\bar{n}$ описывает поликристаллическое состояние образца [25].

Профиль электронной плотности $n(z)$ выражается посредством волновых функций $\psi_i(z)$

$$n(z) = \frac{1}{2\pi} \sum_{i=1}^{i_F} k_{F(i)}^2 \frac{|\psi_i(z)|^2}{C_i^2}, \quad (11)$$

где коэффициенты $C_i^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} dz |\psi_i(z)|^2$,

$$k_{F(i)}^2 \equiv 2(\epsilon_F - \epsilon_i), \quad (12)$$

i_F — номер последней занятой или частично занятой подзоны; i_F и ϵ_F определяются решением системы из уравнения и неравенства

$$i_F \epsilon_F = \pi L \bar{n} + \sum_{i=1}^{i_F} \epsilon_i, \quad \epsilon_{i_F} \leq \epsilon_F, \quad i = 1, 2, \dots, i_F, \quad (13)$$

которые следуют из условия нормировки (3) и определения для энергии Ферми.

В нанопленке фриделевские осцилляции существенны по всему объему, поэтому энергии отсчитываются от вакуумного уровня (это энергия покоящегося электрона в области $|z| \gg L/2$). Для связанных состояний энергии отрицательны, включая и ϵ_F .

Для самосогласованного решения системы уравнений (7), (9) и (11) по нахождению оптимальных профилей $n(z)$, $\phi(z)$ и спектра одночастичных энергий используется итерационная процедура (см. Приложение). В результате работа выхода электронов определяется как

$$W = -\epsilon_F. \quad (14)$$

Рассмотрим схему (рис. 2, *b* и *c*) определения поверхностной энергии пленки в диэлектрическом окружении.

Вначале берется полубесконечный металл (Me_∞), покрытый диэлектриком (ϵ_r). Обозначим энергию такого образца как $E\{Me_\infty|\epsilon_r\}$. Раскалываем образец и раздвигаем фрагменты, как показано рис. 2, *b*. В результате образуются две новые поверхности одинаковой площади S в контакте с вакуумом ($\epsilon = 1$). Энергии фрагментов обозначим как $E\{Me_\infty|1\}$ и $E\{1|Me_{L/2}|\epsilon_r\}$, а необратимую работу A по их образованию — как

$$E\{Me_\infty|1\} + E\{1|Me_{L/2}|\epsilon_r\} - E\{Me_\infty|\epsilon_r\}. \quad (15)$$

Обратим внимание на то, что в результате этих действий „приготовленный“ сэндвич представляет собой пленку на диэлектрической подложке в вакууме (воздухе).

Аналогичным манипуляциям с другим образцом (рис. 2, *c*) соответствует работа

$$E\{\epsilon_1|Me_{L/2}|1\} + E\{1|Me_\infty\} - E\{\epsilon_1|Me_\infty\}. \quad (16)$$

Полную энергию удобно представить в виде суммы объемной и поверхностной энергий

$$E = E^b + E^s.$$

Тогда в формулах (15) и (16) объемные компоненты E^b компенсируются. В каждом рассмотренном выше случае удельная поверхностная энергия $\gamma = A/2S$.

Работа по „созданию“ пленки на диэлектрике

$$A\{\epsilon|Me_{L/2}|1\} = \frac{1}{2} \left(E^s\{\epsilon|Me_{L/2}|1\} + E^s\{1|Me_\infty\} - E^s\{\epsilon|Me_\infty\} \right). \quad (17)$$

Теперь соединяя оба сэндвича свободными поверхностями, получаем пленку, изображенную на рис. 2, *a*. Работа по ее образованию может быть записана в виде энергии „адгезии“ таких „половинок“

$$A\{\epsilon_1|Me_L|\epsilon_r\} = \frac{1}{2} \left[E^s\{\epsilon_1|Me_L|\epsilon_r\} - E^s\{\epsilon_1|Me_{L/2}|1\} - E^s\{1|Me_{L/2}|\epsilon_r\} \right]. \quad (18)$$

Профили электронной плотности и потенциалов для каждого из слагаемых в выражениях (17) и (18) различны и должны рассчитываться самосогласованно по отдельности.

Подобно случаю полубесконечного металла [27,28], величина E^s для пленки является разностью между полной энергией пленки (5) и энергией (стабильного желе) однородного металла того же объема

$$E^s\{\epsilon_1|Me_L|\epsilon_r\} = E_{SJ}(L) - SL\bar{n}\bar{\epsilon}_S \\ = 2S \left\{ \gamma_J + \langle \delta v \rangle_{WS} \int_{-L/2}^{L/2} dz [n(z) - \bar{n}] \right\}. \quad (19)$$

Используя выражение (4), квантово-механическое определение энергии

$$k_i^2 = - \int_{-\infty}^{\infty} dz \psi_i(z) \nabla^2 \psi_i(z),$$

а также определение (19), получаем формулу для первой из компонент γ_J

$$\gamma_s = \frac{1}{8\pi} \sum_{i=1}^{i_F} k_{F(i)}^2 \left(\frac{1}{2} k_{F(i)}^2 - \int_{-\infty}^{\infty} dz \psi_i(z) \nabla^2 \psi_i(z) \right) - \frac{1}{2} L\bar{n}\bar{\epsilon}_s, \quad (20)$$

где $\bar{\epsilon}_s = 3\bar{k}_F^2/10$ — кинетическая энергия на один электрон в 3D-металле. Остальные компоненты имеют вид

$$\gamma_{xc} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dz n(z) \epsilon_{xc}[n(z)] - \frac{1}{2} L\bar{n}\epsilon_{xc}(\bar{n}); \quad (21)$$

$$\gamma_H = \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{\infty} dz \phi(z) [n(z) - \rho(z)]. \quad (22)$$

Для несимметричных сэндвичей $\{\epsilon_1|Me_L|\epsilon_r\}$ вследствие формального деления E^s на удвоенную площадь, удельная поверхностная энергия рассчитывается „в среднем“. На самом деле невозможность по отдельности вычислить величину γ для каждой из поверхностей иллюстрируется механическим аналогом поверхностной энергии — интегралом по z в бесконечных пределах от компонент тензора давлений, включающих неэлектростатическую часть функционала и максвелловский тензор натяжений (см., например, гл. 11, § 4 в [29]).

3. Результаты вычислений и их обсуждение

Вычисления были проведены для поликристаллических пленок Al ($Z = 3$) и Na ($Z = 1$), имеющих концентрацию электронов $\bar{n} = 3/4\pi r_s^3$ с соответствующими значениями $r_s = 2.07a_0$ и $3.99a_0$, Z — валентность металла.

В качестве минимальной толщины для сэндвичей $\{1|Me_L|\epsilon\}$ выбираем диаметр атома ($2r_s Z^{1/3}$) и удвоенную толщину для $\{\epsilon_1|Me_L|\epsilon_r\}$. Эти величины сравнимы с $\bar{\lambda}_F/2$, где $\bar{\lambda}_F = 2\pi\bar{k}_F$ — фермиевская длина волны.

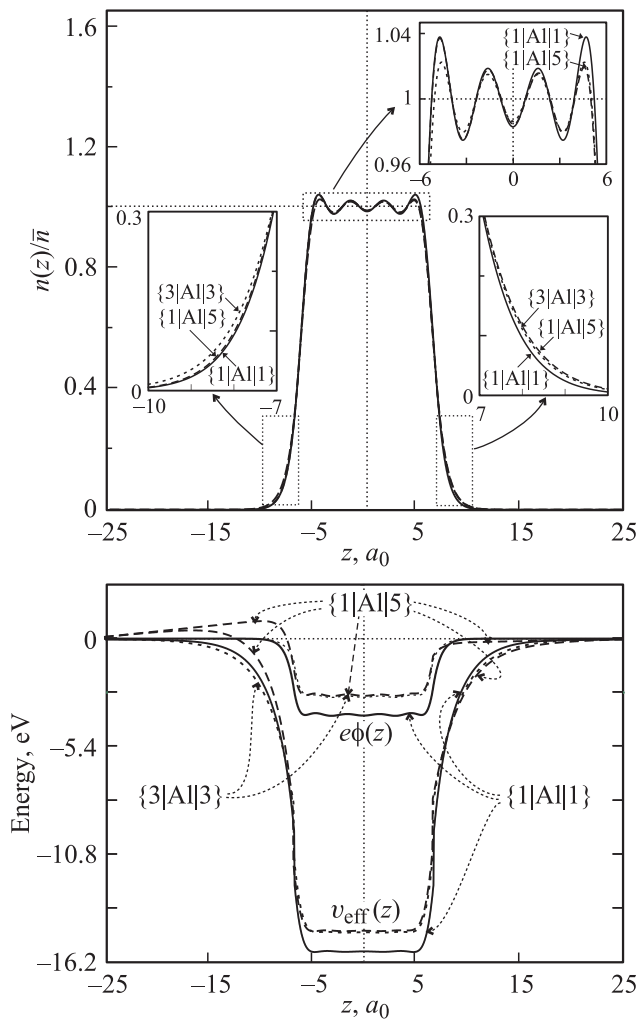


Рис. 4. Результаты самосогласованных вычислений профилей электронного распределения $n(z)$, одноэлектронного эффективного $v_{\text{eff}}(z)$ и электростатического $\phi(z)$ потенциалов для сэндвичей $\{1|Al|1\}$, $\{1|Al|5\}$ и $\{3|Al|3\}$ с $L = 2\lambda_F$.

Руководствуясь опытом нашей предыдущей работы [27], для простоты вычислений мы приняли толщины диэлектриков бесконечно большими $\mathcal{L} \rightarrow \infty$. Достаточно быстрое убывание электронного распределения вне металла (примерно на расстояния $(10-15)a_0$) позволяет пренебречь влиянием толщины этого покрытия, минимальная толщина которого должна быть гораздо больше моноатомного (или мономолекулярного) слоя диэлектрика. Например, диаметры молекулы O_2 и атома Si равны $6a_0$ и $5a_0$ соответственно, а длина свободного пробега электронов в диэлектриках – это десятки ангстрем.

Для симметричного сэндвича эффект диэлектрического покрытия на поверхности сводится к „вытягиванию“ хвостов электронного распределения и эффективного потенциала за поверхность металла в диэлектрик (пленки $\{1|Al|1\}$ и $\{3|Al|3\}$ на рис. 4). Расчеты выполнены для $\epsilon = 1, \dots, 9$. В объеме пленки видны фриделев-

ские осцилляции электронной плотности с всплесками вблизи геометрической границы. Период осцилляций близок к $\lambda_F/2$ и не зависит от наличия диэлектрика за поверхность. Для пленок Na картина аналогичная.

На границе металла и покрытия виден скачок производной электростатического потенциала $d\phi(z)/dz$, который исчезает, если диэлектрическая проницаемость покрытия равна единице. Это следствие приближения сплошной среды, т.е. использования ступенчатой функции $\epsilon(z)$ (10) в уравнении Пуассона (9). В значении эффективного потенциала на границах $v_{\text{eff}}(z = \pm L/2)$ другой скачок, не зависящий от величины ϵ , обусловлен способом введения в модель стабилизационной компоненты (последнее слагаемое в выражении (8)). Эти особенности являются чисто модельными и не должны влиять на оценку эффективной силы

$$\mathbf{F}_{\text{eff}}(z) \equiv -\nabla v_{\text{eff}}(z).$$

Можно видеть, что знак силы различен по обе стороны пленки, и в целом пленка должна сжиматься. Если ввести в модель атомные слои, то действие силы на одни слои должно приводить к уменьшению, а на другие — к увеличению межплоскостного расстояния.

С увеличением ϵ уменьшается „в среднем“ глубина потенциальной ямы, в которой находятся электроны проводимости. Вследствие этого уменьшается их работа выхода (рис. 5).

Особый интерес для экспериментального изучения с целью технологических приложений представляют асимметричные сэндвичи $\{\epsilon_1|Me_L|\epsilon_r\}$ или $\{1|Me_L|\epsilon\}$, т.е. граничащие с вакуумом или воздухом. Например, это пленки на монокристаллических подложках Si или Ge ($\epsilon \approx 10$) с различной концентрацией примесей и ориентацией граней поверхности (см., например, [5]).

Рассмотрим поведение профилей электронной плотности и потенциалов на примере пленки $\{1|Al|5\}$. Наличие справа от пленки диэлектрика приводит к асимметрии электронного распределения (см. вставки на рис. 4), так что в электростатическом, а затем в эффективном потенциале слева возникает „вал“ выше вакуумного уровня. В результате это должно приводить, например, к анизотропии полевой эмиссии вдоль оси z .

Для анализа такого поведения потенциала необходим выход за рамки модели с жестко заданным (6) распределением однородного положительно заряженного фона, т.е. необходимо принимать во внимание реакцию не только электронной, но и ионной подсистемы на присутствие диэлектрика. Если ввести в модель атомные плоскости, то межплоскостные расстояния будут определяться балансом сил слева и справа, воздействующих на каждую из них. Вычисления при этом значительно усложнятся. В качестве простейшего варианта этого случая нами варьировалось распределение ионного жала, что приводило к существенному искривлению дна ямы, но заметно не отражалось на спектре и величине потенциального „бугра“.

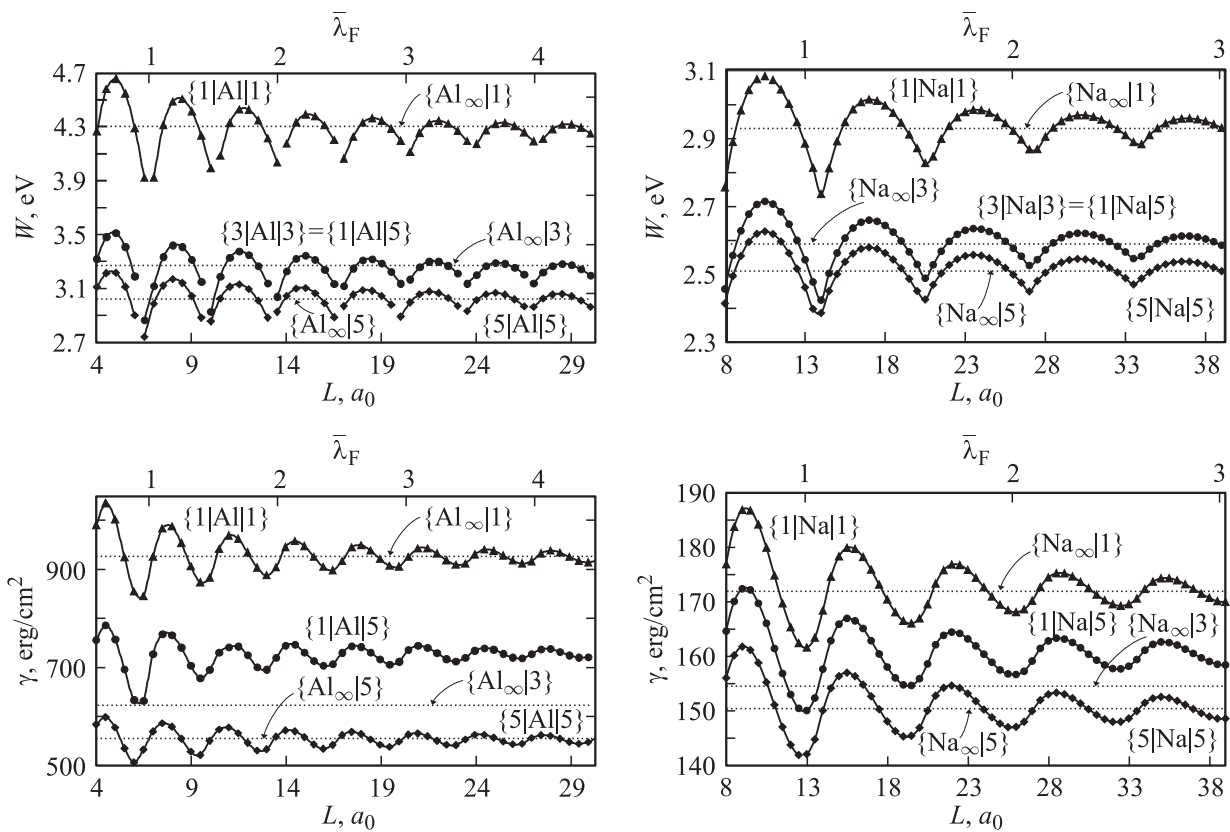


Рис. 5. Работа выхода и энергия на единицу поверхности сэндвичей $\{\epsilon_1|Me_L|\epsilon_r\}$ и полубесконечного металла, покрытого диэлектриком $\{Me_\infty|\epsilon\}$ ($Me \equiv Al, Na$).

На рис. 5 представлены результаты расчетов работы выхода электронов и поверхностные энергии сэндвичей, рассчитанные по формуле (19). Горизонтальными пунктирными линиями отмечены значения для полубесконечных образцов. В отличие от поверхностной энергии размерные зависимости $W(L)$ имеют глубокие и резко выраженные минимумы, которые легче проанализировать аналитически в простой модели [11]. Амплитуды наибольших „осцилляций“ работы выхода меньше 0.5 eV. Сравнивая зависимости для разных металлов, легко увидеть, что все различия определяются значениями r_s . У алюминия (значения r_s наименьшие) величина осцилляций работы выхода наибольшая, а период „осцилляций“ наименьший.

Положения максимумов и минимумов слабо зависят от величины ϵ диэлектрика и слегка смещаются в сторону меньших L с увеличением ϵ . В отличие от работы выхода осцилляции поверхностных энергий для нанопленок могут быть приближенно описаны аналитическими зависимостями вида

$$E^s\{\epsilon|Me|\epsilon\} = E^s\{Me_\infty|\epsilon\} + \mathcal{A} \frac{\sin(2\bar{k}_F L + \varphi)}{L}$$

с параметрами \mathcal{A} и φ . Максимумы зависимостей $W(L)$, $\gamma(L)$ соответствуют „магическим“ толщинам пленки и

определяются максимальным заполнением очередной подзоны.

Неожиданным результатом самосогласованных вычислений оказалось совпадение зависимости $W(L)$ для сэндвичей $\{1|Me|5\}$ и $\{3|Me|3\}$. Расчет для $\{1|Me|9\}$ и $\{5|Me|5\}$ дал тот же результат. Это означает, что работа выхода для асимметричных сэндвичей $\{\epsilon_1|Me|\epsilon_r\}$ с хорошей точностью совпадает с работой выхода симметричных сэндвичей $\{\langle\epsilon\rangle|Me|\langle\epsilon\rangle\}$ со среднеарифметическим значением $\langle\epsilon\rangle = (\epsilon_1 + \epsilon_r)/2$. Для поверхностных энергий такого совпадения не наблюдается. Имея в распоряжении величины γ несложно провести вычисления по формулам (17) и (18).

На рис. 6 приведены спектры пленок $\{1|Al_L|1\}$. Для сравнения приведены также результаты модели прямоугольной ямы, глубина которой $U_0 = -(W_0 + \bar{\epsilon}_F) < 0$.

Из рис. 6 видно, что зависимость собственных значений энергии от толщины пленки в модели желе является осциллирующей и убывающей (для больших номеров подзон $i = 10, 11$ наблюдаются разрывы, связанные с неустойчивостью алгоритма вблизи вакуумного уровня), а в модели прямоугольной ямы только убывающей. Вследствие пологих краев самосогласованной ямы в ней помещается больше подзон, чем в модели прямоугольной ямы. Различие числа открытых подзон существенно

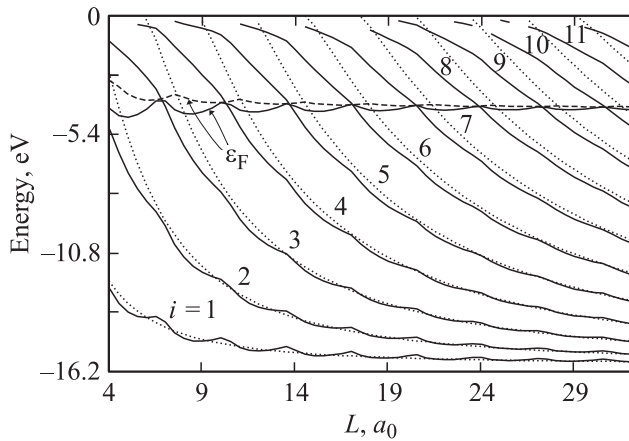


Рис. 6. Результаты вычислений энергетического спектра (подзон) и энергии Ферми $\epsilon_F(L)$ пленки $\{1|Al_L|1\}$ самосогласованным методом (сплошные линии) и в модели прямоугольной ямы (пунктирные линии).

сказывается при вычислении диэлектрической функции и оптической проводимости нанопленки [13].

В модели прямоугольной ямы в отличие от модели желе осцилляции зависимости $\epsilon_F(L)$ всегда остаются большими, чем для 3D-металла. Амплитуды осцилляций убывают с увеличением L . В обоих моделях максимумам энергии Ферми (минимумам работы выхода (14)) соответствуют точки, в которых кривые собственных значений энергии пересекают уровень Ферми. В модели желе в отличие от модели прямоугольной ямы минимумам энергии Ферми соответствуют точки, в которых уровень Ферми располагается между двумя соседними собственными значениями энергии (магические толщины пленок по аналогии с магическими числами атомов в кластерах).

4. Заключение

В работе впервые предложен метод самосогласованных вычислений спектра и работы выхода электронов, а также поверхностной энергии металлических пленок, помещенных в пассивные изоляторы. В качестве примеров простых металлов выбраны Al и Na.

Эффективная сила, действующая снаружи на пленку, обусловлена неоднородным распределением электронов и должна приводить к ее сжатию в поперечном направлении. С уменьшением толщины роль сжатия возрастает.

В отличие от поверхностной энергии размерные зависимости работы выхода имеют глубокие и резко выраженные минимумы, которые тем сложнее для численного исследования, чем меньше r_s . С увеличением толщины пленки вплоть до нескольких λ_F размерные изменения работы выхода и поверхностной энергии происходят вблизи своих средних значений (для симметричных сандвичей эти значения соответствуют 3D-металлам) и не содержат заметных монотонных

размерных составляющих. Диэлектрическое окружение в целом приводит к уменьшению работы выхода электронов и поверхностной энергии.

Исследован случай асимметричных металл-диэлектрических сандвичей — разных диэлектриков по обе стороны пленки. Частный случай — пленка, нанесенная на диэлектрическую подложку. Наличие диэлектрика с одной стороны пленки приводит к такой „деформации“ электронного распределения, что в электростатическом и эффективном потенциалах с другой стороны пленки возникает „вал“ выше вакуумного уровня. Такая асимметрия потенциального профиля должна приводить к анизотропии полевой эмиссии. Помимо размерных изменений сдвиг работы выхода в целом определяется среднеарифметическим значением диэлектрических констант окружающих сред.

Приложение. Итерационная процедура самосогласования

Начальное приближение $n(z)$ для решения уравнения (9) выбрано в виде пробной однопараметрической функции $n^{(0)}(z) = \bar{n}h(z)$, где

$$h(z) = \begin{cases} -\frac{1}{2} e^{(z-L/2)/\lambda} + \frac{1}{2} e^{(z+L/2)/\lambda}, & z < -L/2, \\ 1 - \frac{1}{2} e^{(z-L/2)/\lambda} - \frac{1}{2} e^{-(z+L/2)/\lambda}, & |z| < L/2, \\ -\frac{1}{2} e^{-(z+L/2)/\lambda} + \frac{1}{2} e^{-(z-L/2)/\lambda}, & z > L/2. \end{cases}$$

λ — вариационный параметр, который находится минимизацией поверхностной энергии. Решение прямым вариационным методом — самостоятельная задача, которая здесь не рассматривается (для простых металлов величина λ близка к $1a_0$). Результат интегрирования уравнения (9) для начального приближения дает $\phi^{(0)}(z) = -4\pi\bar{n}\lambda^2 h(z)$.

Каждая волновая функция $\psi(z)$ конструируется в виде

$$\psi(z) = \begin{cases} \psi_{\text{left}}(z), & z < z_0, \\ \psi_{\text{right}}(z), & z > z_0 \end{cases}$$

при условии непрерывности функций $\psi_{\text{left}}(z_0) = \psi_{\text{right}}(z_0)$ и их производных $\psi'_{\text{left}}(z_0) = \psi'_{\text{right}}(z_0)$ по z ; z_0 — любая из точек интервала $z \in [-L/2; +L/2]$, $\psi_{\text{left}}(z)$ и $\psi_{\text{right}}(z)$ — функции, найденные в результате численного решения методом Нумерова уравнения (7) от крайнего отрицательного значения $z = z_-$ до $z = z_0$ и от крайнего положительного значения $z = z_+$ до $z = z_0$ соответственно. Достаточно принять значения $z_{\mp} = \mp(L + 20)a_0$. В этих точках профиль потенциала $v_{\text{eff}}(z)$ обрезается и заменяется на ступеньку. Здесь краевыми условиями (7) является поведение волновой функции ψ под барьерами слева ($e^{z\sqrt{|\epsilon_i|}}$) и справа ($e^{-z\sqrt{|\epsilon_i|}}$) от пластины ($|z| \geq |z_{\mp}|$) соответственно.

Краевые условия дают значения волновой функции и ее первой производной в точке $z = z_{\mp}$.

Такая особенность вычисления связана с тем, что при расчете волновой функции $\psi_{\text{right}}(z)$ вблизи левой и $\psi_{\text{left}}(z)$ вблизи правой границ расчетного интервала погрешность численного метода увеличивается из-за нарастания погрешностей округления, которые при движении в сторону экспоненциального затухания приводят к неустойчивости алгоритма.

Для быстрого самосогласования системы уравнений (7), (9) и (11) уравнение Пуассона (9) следует модифицировать, в частности вводя возмущение [30].

Уравнение (9) решается методом Лагранжа в виде

$$\phi^{(j)''} - q^2 \phi^{(j-1)} = -\frac{4\pi}{\epsilon} [n^{(j)} - \rho] - q^2 \phi^{(j-1)} \quad (\text{П1})$$

с граничными условиями

$$\phi_{\text{out}}^{(j)} = \phi_{\text{in}}^{(j)}, \quad \epsilon_1 \phi_{\text{out}}^{(j)'} = \phi_{\text{in}}^{(j)'}, \quad z = -L/2,$$

$$\phi_{\text{in}}^{(j)} = \phi_{\text{out}}^{(j)}, \quad \phi_{\text{in}}^{(j)'} = \epsilon_r \phi_{\text{out}}^{(j)'}, \quad z = L/2,$$

$$\phi_{\text{out}}^{(j)} = 0, \quad \phi_{\text{out}}^{(j)'} = 0; \quad z = \mp\infty. \quad (\text{П2})$$

Слагаемое $q^2 \phi$ вводится как возмущение; $\phi_{\text{out}}(z)$ и $\phi_{\text{in}}(z)$ — значения потенциала вне и в пленке соответственно.

В уравнении (П1) на каждом шаге итерации $j = 1, 2, 3, \dots$ профиль электростатического потенциала зависит не только от профиля электронной концентрации, но и от собственного профиля на предыдущей итерации. Удобно принять q равным импульсу фермиевского электрона $\bar{k}_F = (3\pi^2 \bar{n})^{1/3}$ в однородной электронной жидкости.

Решение уравнения (П1) при $\mathcal{L} \rightarrow \infty$ имеет вид

$$\phi^{(j)}(z) = \begin{cases} \left(\int_{-\infty}^z \frac{e^{-qz'}}{2q} f_1 dz' + A_1 \right) e^{qz} \\ + \left(- \int_{-\infty}^z \frac{e^{qz'}}{2q} f_1 dz' + B_1 \right) e^{-qz}, \quad z < -L/2, \\ \left(\int_{-L/2}^z \frac{e^{-qz'}}{2q} f_2 dz' + A_2 \right) e^{qz} \\ + \left(- \int_{-L/2}^z \frac{e^{qz'}}{2q} f_2 dz' + B_2 \right) e^{-qz}, \quad |z| \leq L/2, \\ \left(- \int_z^{\infty} \frac{e^{-qz'}}{2q} f_3 dz' + A_3 \right) e^{qz} \\ + \left(\int_z^{\infty} \frac{e^{qz'}}{2q} f_3 dz' + B_3 \right) e^{-qz}, \quad z > L/2, \end{cases} \quad (\text{П3})$$

где $f_m(z') = -4\pi [n(z') - \rho(z')] D_m - q^2 \phi^{(j-1)}(z')$ и $D_m = \epsilon_1^{-1}$, 1 , ϵ_r^{-1} для $m = 1, 2, 3$ соответственно. Значения коэффициентов A и B находятся решением системы уравнений, следующих из граничных условий (П2). Выбор значений $B_1 = 0$ и $A_3 = 0$ сразу следует из

условия конечности значений потенциалов вдали от пленки. Далее

$$A_1 = \frac{2A_2}{1 + \epsilon_1} + \frac{1 - \epsilon_1}{1 + \epsilon_1} \int_{-\infty}^{-L/2} \frac{e^{q(z'+L)}}{2q} f_1 dz' - \int_{-\infty}^{-L/2} \frac{e^{-qz'}}{2q} f_1 dz', \quad (\text{П4})$$

$$B_3 = \frac{2B_2}{1 + \epsilon_r} - \frac{1}{1 + \epsilon_r} \int_{-L/2}^{L/2} \frac{e^{qz'}}{q} f_2 dz' \\ + \frac{1 - \epsilon_r}{1 + \epsilon_r} \int_{L/2}^{\infty} \frac{e^{-q(z'-L)}}{2q} f_3 dz' - \int_{L/2}^{\infty} \frac{e^{qz'}}{2q} f_3 dz'. \quad (\text{П5})$$

Введем обозначения

$$J_{(\pm)} = Y_0 \left[Y_1 2\epsilon_1 (1 \mp \epsilon_r) \int_{-\infty}^{-L/2} dz' e^{qz'} f_1 + Y_2 (1 \pm \epsilon_1) (1 + \epsilon_r) \right. \\ \times \int_{-L/2}^{L/2} dz' e^{-qz'} f_2 + Y_3 (1 \pm \epsilon_1) (1 - \epsilon_r) \\ \left. \times \int_{-L/2}^{L/2} dz' e^{qz'} f_2 + Y_4 2\epsilon_r (1 \pm \epsilon_1) \int_{L/2}^{\infty} dz' e^{-qz'} f_3 \right],$$

$$Y_0 = \left\{ 2q \left[(1 - \epsilon_1)(1 - \epsilon_r) e^{-qL} - (1 + \epsilon_1)(1 + \epsilon_r) e^{qL} \right] \right\}^{-1}. \quad (\text{П6})$$

Тогда $A_2 = J_{(+)}$ при $Y_1 = Y_3 = 1$, $Y_2 = Y_4 = e^{qL}$ и $B_2 = J_{(-)}$ при $Y_2 = Y_4 = 1$, $Y_1 = e^{qL}$, $Y_3 = e^{-qL}$.

В симметричном случае $\epsilon_1 = \epsilon_r$ вычисления контролируются условиями экстремума $n'(z) = 0$ и $\phi_{\text{in}}^{(i)'}(z) = 0$ в центре пластины ($z = 0$).

Список литературы

- [1] R. Otero, A.L. Vazquez de Parga, R. Miranda. Phys. Rev. B **66**, 115 401 (2002).
- [2] J.J. Paggel, C.M. Wei, M.Y. Chou, D.-A. Luh, T. Miller, T.-C. Chiang. Phys. Rev. B **66**, 233 403 (2002).
- [3] Д.В. Бутурович, М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев. ФТТ **48**, 2085 (2006); ФТТ **50**, 354 (2008).
- [4] Y. Liu, J.J. Paggel, M.H. Upton, T. Miller, T.-C. Chiang. Phys. Rev. B **78**, 235 437 (2008).
- [5] T.-C. Chiang. AAPPS Bull. **18**, 2 (2008).
- [6] A.L. Vazquez de Parga, J.J. Hinarejos, F. Calleja, J. Camarero, R. Otero, R. Miranda. Surf. Sci. **603**, 1389 (2009).
- [7] Н.А. Виноградов, Д.Е. Марченко, А.М. Шикин, В.К. Адамчук, О. Радер. ФТТ **51**, 1121 (2009).
- [8] P.-W. Chen, Y.-H. Lu, T.-R. Chang, C.-B. Wang, L.-Y. Liang, C.-H. Lin, C.-M. Cheng, K.-D. Tsuei, H.-T. Jeng, S.-J. Tang. Phys. Rev. B **84**, 205401 (2011).
- [9] J.P. Rogers III, P.H. Cutler, T.E. Feuchtwang, A.A. Lucas. Surf. Sci. **181**, 436 (1987).
- [10] М.В. Москалец. Письма в ЖЭТФ **62**, 702 (1995).

- [11] V.V. Pogosov, V.P. Kurbatsky, E.V. Vasyutin. *Phys. Rev. B* **71**, 195 410 (2005).
- [12] Y. Han, D.-J. Liu. *Phys. Rev. B* **80**, 155 404 (2009).
- [13] V.P. Kurbatsky, V.V. Pogosov. *Phys. Rev. B* **81**, 155 404 (2010).
- [14] В.Д. Дымников. *ФТТ* **53**, 847 (2011).
- [15] F.K. Schulte. *Surf. Sci.* **55**, 427 (1976).
- [16] N. Zabala, M.J. Puska, R.M. Nieminen. *Phys. Rev. B* **59**, 12 652 (1999).
- [17] I. Sarria, C. Henriques, C. Fiolhais, J.M. Pitarke. *Phys. Rev. B* **62**, 1699 (2000).
- [18] А.Н. Смогунов, Л.И. Куркина, О.В. Фарберович. *ФТТ* **42**, 1848 (2000).
- [19] C.M. Horowitz, L.A. Constantin, C.R. Proetto, J.M. Pitarke. *Phys. Rev. B* **80**, 235 101 (2009).
- [20] P.J. Feibelman, D.R. Hamann. *Phys. Rev. B* **29**, 6463 (1984).
- [21] J.C. Boettger. *Phys. Rev. B* **53**, 13 133 (1996).
- [22] Z. Zhang, Q. Niu, C.-K. Shih. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5381 (1998).
- [23] A. Kiejna, J. Peisert, P. Scharoch. *Surf. Sci.* **432**, 54 (1999).
- [24] V.V. Pogosov. *Solid State Commun.* **75**, 469 (1990).
- [25] J.P. Perdew, H.Q. Tran, E.D. Smith. *Phys. Rev. B* **42**, 11 627 (1990).
- [26] J.P. Perdew, A. Zunger. *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [27] A.V. Babich, V.V. Pogosov. *Surf. Sci.* **603**, 2393 (2009).
- [28] N.D. Lang, W. Kohn. *Phys. Rev. B* **3**, 6010 (1973).
- [29] В.В. Погосов. Введение в физику зарядовых и размерных эффектов: поверхность, кластеры, низкоразмерные системы. Физматлит, М. (2006). 328 с.
- [30] J. Arponen, P. Hautojärvi, R. Nieminen, E. Pajanne. *J. Phys. F* **3**, 2092 (1973).