

Л.Г. Ільченко¹, В.В. Лобанов¹, В.В. Ільченко²

Парна взаємодія зарядів на поверхні надтонких плівок з розмірно-квантованим спектром електронів

¹Інститут хімії поверхні НАН України, вул.Генерала Наумова 17, Київ, 03164, Україна,
²Київський університет імені Тараса Шевченка, радіофізичний ф-т, вул.Володимирська 64, Київ, 02033, Україна,
E-mail: yai@rpd.univ.kiev.ua, тел. (044) 424 94 72

В межах нелокальної електростатики теоретично показано, що для надтонких плівок з дискретним електронним енергетичним спектром (розмірно квантовані (РК) плівки) потенціал парної взаємодії зарядів $W(R, x, L)$ на їх поверхні є немонотонною функцією товщини плівки L . Такий немонотонний характер взаємодії зарядів поблизу поверхні РК плівок може спричинити розмірну залежність протікання хімічних процесів на поверхні та, як наслідок, обумовити залежність макроскопічно вимірних фізичних величин поблизу поверхні різних по товщині плівок металу.

Ключові слова: нелокальна електростатика, розмірне квантування, екранована взаємодія, плівки, поверхня.

Стаття постуила до редакції 19.06.2005; прийнята до друку 15.11.2005.

Вступ

Створення газових датчиків на основі поверхнево-бар'єрних структур виявило залежність адсорбційних властивостей різних по товщині плівок металу на поверхні кремнію. Товщина напилених плівок варіювалася в межах від 3 до 30 нм в залежності від чого параметри Шоткі-структур суттєво відрізнялись між собою як по електрофізичних, так і адсорбційних властивостях [1,2].

Відомо, що об'ємні характеристики просторово обмежених структур (квантові точки, квантові ями, надтонкі плівки), такі як енергія споріднення, енергія Фермі, робота виходу та ін., суттєво відрізняються від відповідних характеристик необмежених структур завдяки ефекту розмірного квантування (РК) [3-5].

В даній роботі теоретично досліджено вплив РК в надтонких плівках металу (напівметалу або виродженого напівпровідника) на парну взаємодію зарядів, які знаходяться в атмосфері (вакуумі) поблизу (на) поверхні плівки з РК спектром електронів. Показано, що латеральна компонента $W(R, x, L)$ кулонівської взаємодії зарядів на поверхні плівки металу ($x = 0$) є немонотонною функцією товщини плівки L (числа моношарів Ω металу).

Електростатичний потенціал парної взаємодії

зарядів $W(x, R)$, де $R = \sqrt{y^2 + z^2}$, поблизу поверхні напівобмеженого металу, так як і потенціал сил зображення $V^0(x)$, визначається його електронною структурою [6-10]. Зміна електронної структури металу-підкладки, пов'язана з обмеженням руху електронів у одному (тонкі плівки) чи кількох (малі металеві частинки) напрямках, обумовлює розмірну залежність об'ємних і поверхневих характеристик просторово-обмежених систем [3-5].

II. Теорія

Для визначення потенціалу взаємодії двох зарядів e_1 та e_2 поблизу поверхні діелектрика з нанесеним на його поверхню шаром металу (напівметалу або виродженого напівпровідника) будемо виходити з моделі тришарової системи середовищ [4,5,8,10], в якій область $x \leq -L$ відповідає діелектрику (напівпровіднику) з діелектричною проникністю $\epsilon = \text{const}$, область $-L \leq x \leq 0$ - металевій плівці товщиною L , а в області знаходиться вакуум.

Функція діелектричної проникності металевої плівки товщиною L (з врахуванням умови дзеркального відбиття електронів від нескінченно високих бар'єрів на межах розподілу), енергетичний спектр електронів у якій розмірно-квантований

$$E_v(q) = \frac{\hbar^2 q^2}{2m^*} + \frac{\pi^2 \hbar^2 v^2}{2m^* d^2}, \quad v = 1, 2, 3, \dots, \quad (1)$$

(m^* - ефективна маса електронів, $q = \{q_y, q_z\}$ - хвильовий вектор і v - енергетичний квантовий номер), у наближенні хаотичних фаз (НХФ) була визначена в роботі [11] і має вигляд

$$\varepsilon_N(k_\perp, q) = 1 + \frac{\kappa_N^2(q)}{q^2 + k_\perp^2}, \quad (2)$$

$$\kappa_N^2 = \frac{4}{a_0^* L} \left\{ N - \sum_{v=1}^N \operatorname{Re} \left[1 - \left(\frac{2k_v}{q} \right)^2 \right]^{1/2} \right\}, \quad (3)$$

$$k_v^2 = k_F^2(N) - \left(v\pi/L \right)^2, \quad k_\perp = v\pi/L, \quad (4)$$

$$k_F^2(N) = 2\pi \frac{nL}{N} + \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 \frac{(N+1)(2N+1)}{6}. \quad (5)$$

де $a_0^* = \frac{\hbar^2}{m^* e^2}$ - ефективний борівський радіус і

N - число заповнених енергетичних підзон, яке залежить від концентрації електронів n_0 і товщини плівки L , та визначається наступним рівнянням $N(N-1)(4N+1) < 12nL^3/\pi < N(N+1)(4N+5)$. (6)

N змінюється від 1 до ∞ при збільшенні L .

В рамках методу функцій Гріна нелокального рівняння Пуассона [3-5, 7-10] електростатична енергія взаємодії двох зарядів e_1 та e_2 поблизу поверхні діелектрика (напівпровідника) з нанесеним на його поверхню шаром металу (напівметалу або виродженого напівпровідника), що знаходиться у вакуумі ($x \geq 0$) на однаковій відстані $x = x'$ від поверхні РК плівки, визначається наступним виразом [8].

$$W(R, x, L) = -2e_1 e_2 \int_0^\infty q dq \cdot J_0(qR) \cdot D_3(q; x, x), \quad (7)$$

де $J_0(qR)$ - функція Бесселя та $D_3(q; x, x)$ - функція Гріна поздовжнього кулонівського поля, яка в даному випадку (згідно [4, 5, 8]) дорівнює

$$D_3(q, x, x) = \frac{a_3^2(q, x)}{B(q)} \quad (8)$$

$$\left[a_s(q, -L) + a_A(q, -L) + 2a_1(q, -L) \right] - \frac{1}{2} \left[a_3(q, 0) + a_3(q, 2x) \right],$$

тут

$$B(q) = \left[a_S(q, -L) + a_1(q, -L) \right] \left[a_A(q, -L) + a_3(q, 0) \right] + \left[a_A(q, -L) + a_1(q, -L) \right] \left[a_S(q, -L) + a_3(q, 0) \right] \quad (9)$$

$$a_1(q, -L) = \frac{1}{\varepsilon \cdot q}; \quad a_3(q, x) = \frac{e^{-xq}}{q}, \quad (10)$$

$$a_s(q, -L) = \frac{1}{\sqrt{q^2 + \kappa_N^2(q)}} \cdot \operatorname{cth} \left(q \cdot \sqrt{q^2 + \kappa_N^2(q)} \right), \quad (11)$$

$$a_A(q, -L) = \frac{1}{\sqrt{q^2 + \kappa_N^2(q)}} \cdot \operatorname{th} \left(q \cdot \sqrt{q^2 + \kappa_N^2(q)} \right). \quad (12)$$

Підставляючи (10)-(12) в (9) і (8), а потім в (7), ми отримуємо електростатичний потенціал парної взаємодії зарядів $W(R, x, L)$ поблизу поверхні діелектрика з нанесеним на його поверхню шаром металу з РК спектром електронів. Інтегральне рівняння (7) з врахуванням (3)-(6) одержане в загальному вигляді і є дійсним для визначення $W(R, x, L)$ для всіх товщин РК плівок металу, відстаней між зарядами R та відстаней x зарядів e_1 та e_2 від поверхні плівки.

У довгохвильовій межі (наближення Томаса-Фермі (НТФ)) із (3)-(5) маємо $\kappa_N(q) \equiv \kappa_N = \sqrt{\frac{4N}{La_0^*}}$.

При умові $L \gg \frac{a_0^*}{4N}$ для енергії взаємодії двох зарядів з (7) отримуємо наступне рівняння $W(R, x, L) = -2e_1 e_2 \cdot$

$$\int_0^\infty q dq \cdot J_0(qR) \cdot \left\{ 1 - \frac{\sqrt{q^2 + \kappa_N^2} - q}{\sqrt{q^2 + \kappa_N^2} + q} \cdot e^{-2qx} \right\}. \quad (13)$$

Коли $x \gg \kappa_N^{-1}$ із (13) отримуємо

$$W(R, x, L) = -\frac{e_1 e_2}{R} + \frac{e_1 e_2}{\sqrt{R^2 + 4x^2}} - \frac{4e_1 e_2 x}{\kappa_N (R^2 + 4x^2)^{3/2}} + \frac{e_1 e_2}{2\kappa_N^2 x^3} F\left(\frac{3}{2}, 2; 1; -\frac{R^2}{4x^2}\right), \quad (14)$$

де $F\left(\frac{3}{2}, 2; 1; -\frac{R^2}{4x^2}\right)$ - гіпергеометрична функція Гаусса.

Коли $\kappa_N^{-1} \ll x \ll R$ із (14) маємо

$$W(R, x, L) \cong -\frac{2e_1 e_2}{R^3} \left[x^2 - \frac{1}{\kappa_N^2} (1 - 2\kappa_N x) \right]. \quad (15)$$

Як бачимо, при віддаленні зарядів від поверхні РК плівки взаємодія між ними має характер диполь-дипольного притягання, тоді як друга складова в (15) визначає екрановану взаємодію зарядів через вільні електрони РК плівки.

На великих відстанях від поверхні $x \gg R$ знаходимо

$$W(R, x, L) \cong -\frac{e_1 e_2}{R} + \frac{e_1 e_2}{2x} \left(1 - \frac{1}{\kappa_N x} \right), \quad (16)$$

тобто (14) переходить в пряму кулонівську взаємодію.

Із (13) для зарядів на поверхні РК плівки $x = 0$ отримуємо

$$W(R, 0, L) = -\frac{2e_1 e_2}{\kappa_N^2 R^3} \left[1 - e^{-\kappa_N R} (1 + \kappa_N R) \right]$$

III. Основні результати

На рис. 1 показано розраховану згідно (17) залежність електростатичної енергії взаємодії двох зарядів $W(R, 0, L)$ на поверхні півки металу $x = 0$ з РК спектром електронів, які знаходяться на відстані $R = 0,5$ нм в площині поверхні, від товщини півки металу L з концентрацією електронів $n = 10^{22} \text{ см}^{-3}$ та ефективною масою $m^* = 0,637$ (суцільна крива 1) і $n = 5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ та $m^* = 0,6134$ (суцільна крива 2) при однаковій роботі виходу $\phi = 4,6$ еВ. Відповідні пунктирні криві - значення $W(R, 0, L \rightarrow \infty)$ для необмеженого металу з відповідними параметрами,

коли $\kappa^{-1} = \left(\frac{6\pi e^2 n}{E_F} \right)^{-\frac{1}{2}}$ - радіус екранування

Томаса-Фермі та $E_F = \frac{\hbar^2 (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}}{2m^*}$.

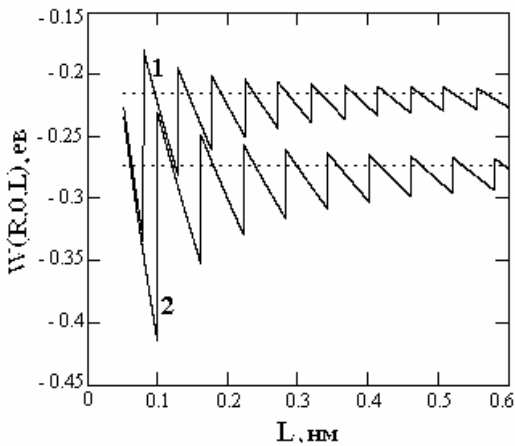


Рис.1. Залежність $W(R, 0, L)$ для зарядів на поверхні півки $x = 0$ та латеральній відстані між ними $R = 0,5$ від товщини L РК півки металу з параметрами $n = 10^{22} \text{ см}^{-3}$ та $m^* = 0,637$ (суцільна крива 1) і $n = 5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ та $m^* = 0,6134$ (суцільна крива 2) при $\phi = 4,6$ еВ. Відповідні пунктирні криві - значення $W(R, 0, L \rightarrow \infty)$ для необмеженого металу.

Як бачимо, потенціал парної взаємодії зарядів $w(R, 0, L)$ в площині поверхні РК півки металу (напівметалу чи виродженого напівпровідника) має немонотонний характер в залежності від товщини металеві РК півки L та досить суттєво залежить від її електронної будови.

Визначимо залежність енергії парної взаємодії зарядів $W(R, 0, L = d \cdot \omega)$, порахованої на поверхні півки металу $x = 0$ з концентрацією електронів $n = 5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, ефективною масою $m^* = 0,6134$ та роботою виходу $\phi = 4,6$ еВ, від ω (числа моношарів металу) при $d = 1,185 \text{ \AA}$. Відповідні розрахунки

$w(R, 0, L)$, проведені згідно рівняння (17) при $\omega = 3$ (суцільна крива 1) та $\omega = 8$ (суцільна крива 2), приведені на наступному малюнку.

З наведеного малюнку видно, що збільшення числа моношарів металу з трьох до восьми при заданих параметрах РК півки зумовлює суттєве збільшення потенціалу парної взаємодії зарядів $w(R, 0, L)$: так при $R = 0,5$ нм таке збільшення складає $\sim 0,21$ еВ, що відрізняється від відповідного значення електростатичної енергії парної взаємодії зарядів на поверхні напівобмеженого металу $W(R, 0, L \rightarrow \infty)$ (точкова крива на рис. 2).

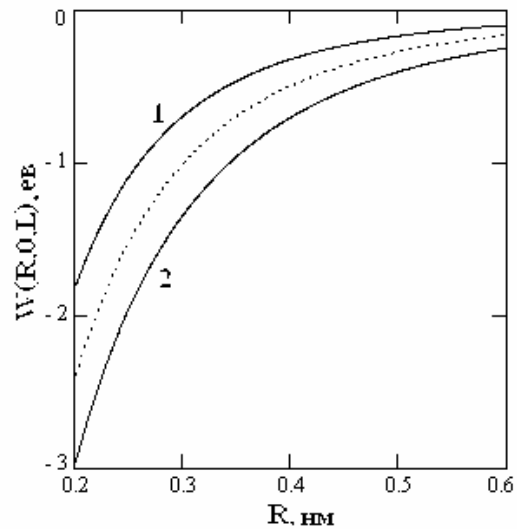


Рис.2. Залежність $W(R, 0, L)$ для зарядів на поверхні ($x = 0$) РК півки металу з параметрами $n = 5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, $m^* = 0,6134$ та $\phi = 4,6$ еВ від відстані R між ними для товщин $L = d \cdot \omega$, коли $\omega = 3$ (суцільна крива 1) та $\omega = 8$ (суцільна крива 2) при $d = 0,1185$ нм. Точкова крива - значення $W(R, 0, L \rightarrow \infty)$ для необмеженого металу.

Висновки

При наближенні до поверхні напівобмеженого металу внесок екранованої взаємодії зарядів через підкладку збільшується і є максимальним на її поверхні $x = 0$ [7]. Проведені в даній роботі теоретичні дослідження показали, що при наближенні до поверхні РК півки металу латеральна компонента $W(R, x, L)$ кулонівської взаємодії зарядів визначається електронною структурою РК півки металу (напівметалу чи виродженого напівпровідника), концентрацією електронів n та їх ефективною масою m^* і є немонотонною функцією товщини півки L (числа моношарів ω металу).

Немонотонна залежність $W(R, x, L)$ від L може впливати на хід адсорбційно-десорбційних процесів на поверхні різних по товщині півок металу. При

товщинах плівок $L \gg a_0^*$ властивості діелектричної (напівпровідникової) підкладки не впливають на розподіл потенціалу екранованої взаємодії зарядів, що знаходяться в вакуумній області $x > 0$ або на поверхні плівки $x = 0$. Однак, зміна умов дисоціації при наближенні до поверхні РК плівки та подальша зміна зарядового стану межі розподілу РК плівка - вакуум (газове середовище) в залежності від товщини L плівки металу, може обумовити залежність макроскопічно вимірних фізичних величин поблизу різних по товщині плівок металу на

поверхні кремнію, що і спостерігається при створенні газових датчиків на основі поверхнево-бар'єрних структур [1,2].

Ільченко Л. Г. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Лобанов В.В. – доктор хімічних наук, провідний науковий співробітник;
Ільченко В.В. – доктор фізико-математичних наук, професор

- [1] О.Й. Бомк, В.В. Ільченко, Л.Г. Ільченко, Г.В. Кузнецов, О.М. Пінчук, В.І. Стріха. Про природу чутливості до амміаку газових сенсорів на основі структур надтонка титанова плівка - кремній.// *Укр. Фіз. журн.*, **44**(6), сс. 759-763 (1999).
- [2] O.I. Bomk, L.G. Il'chenko, V.V. Il'chenko, A.M. Pinchuk, V.M. Pinchuk, G.V. Kuznetsov, V.I. Strikha. About the gas sensitivity of contacts metal - silicon with the superthin nickel and titanium films to the ammonia environment. // *Sensors and Actuators B. Chemical*, **62**, pp. 131-139 (2000).
- [3] L.G. Il'chenko, Yu.V. Kryuchenko and V.G. Litovchenko. Electron field emission (FE) from quantum size systems.// *Appl. Surf. Sci.*, **87/88** pp.53-60 (1995).
- [4] Л.Г. Ільченко та інші. Обчислення поляризаційного вкладу в енергію взаємодії зарядів з поверхні металу. Радіофізика та електроніка // *Вісник Київського університету*. (2), сс. 29-33 (2000).
- [5] L.G. Il'chenko, T.V. Goraychuk. Image potential between closely separated quantum size film and metal // *Ultramicroscopy*, **95**, pp. 67-73 (2003).
- [6] А.В. Сидякин. Вычисление поляризационного вклада в энергию взаимодействия зарядов с поверхностью металла.// *ЖЭТФ*, **58**(2), сс. 573-581 (1970).
- [7] A.M. Gabovich, L.G. Il'chenko, E.A. Pashitskii and Yu.A. Romanov. Electrostatic energy and screened charge interaction near the surface of metals with different Fermi shape.// *Surf. Sci.*, **94**, pp.179-203 (1980).
- [8] L.G. Il'chenko, E.A. Pashitskii, Yu.A. Romanov. Charge interaction in layered systems with spatial dispersion, // *Surf. Sci.*, **123**, pp. 375-395 (1982).
- [9] L.G. Il'chenko, Yu.V. Kryuchenko. External field penetration effect on current-field characteristics of metal emitters.// *J.Vac.Sci.Technol*, **B 13**(2), pp. 566-570 (1995).
- [10] L.G. Il'chenko, T.V. Goraychuk. Role of the image forces potential in the formation of the potential barrier between closely spaced metals// *Surf. Sci.*, **478**. pp. 169-179 (2001).
- [11] Э.А. Пашицкий, Ю.А. Романов. Плазменные волны и сверхпроводимость в квантовых полупроводниковых (полуметаллических) пленках и слоистых структурах.// *Укр.физ.журн.*, **15**, сс. 1594-1606 (1970).

L.G. Il'chenko¹, V.V. Lobanov¹, V.V. Il'chenko²

The Pair Charges Interaction on the Surface of the Superthin Films with the Quantum Size Spectrum of the Electrons

¹*Institute of Surface Chemistry NAS of Ukraine, Generala Naumova st.17, Kiev 03164 Ukraine*

²*Radiophysical Dept., Kiev University, Volodimirska st. 64, Kiev, 02033 Ukraine*

E-mail: vai@rpd.univ.kiev.ua

By theoretical analysis in the framework of nonlocal electrostatics it is shown that for superthin films with a discrete electron energy spectrum (quantum size (QS) films) the potential of the pair charges interaction $W(R, x, L)$ on the surface has the non-monotonic dependence on the thickness L of the QS film. Such non-monotonous character of the pair charges interaction near the surface of the QS films can lead to the size dependence of the chemical processes flowing on a surface and, as a result, to stipulate the dependence of the macroscopically measurable physical magnitudes near the surfaces of the metal films different on the thickness L .