

РОЛЬ АТОМНОЇ СТРУКТУРИ ПОВЕРХОНЬ У ФОРМУВАННІ ПОТЕНЦІАЛУ У ВАКУУМНОМУ ПРОМІЖКУ МІЖ БЛИЗЬКОРОЗДІЛЕНИМИ МЕТАЛОМ ТА НАПІВПРОВІДНИКОМ

Л.Г. Ільченко, В.В. Лобанов

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, 03164 Київ-164*

В наближенні нелокальної електростатики проведено розрахунки структурного потенціалу $\Delta V_{st}(\vec{r})$ в вакуумній щілині товщиною L , якою розділені метал та напівпровідник, у випадку квазінейтральних їх поверхонь з двома типами впорядкованих поверхневих ґраток.

Показано, що структурний потенціал $\Delta V_{st}(\vec{r})$, який є суперпозицією вкладів, обумовлених мікроскопічними структурами кожної з двох поверхонь, є несиметричним і формує латеральну (вздовж меж поділу) зміну сумарного потенціалу $V(\vec{r})$ у вакуумній щілині. Збільшення амплітуди $\Delta V_{st}(\vec{r})$ пов'язане зі зменшенням відстані між напівпровідником та металом, а також зі зниженням концентрації вільних електронів в металі.

Перехід від мікро- до нанотехнологій передбачає створення і використання нових матеріалів та структур, властивості яких значно відрізняються від загальновідомих завдяки зменшенню розмірів частинок ($S < 100$ нм) та відстаней між ними $L < 5$ нм. Розмірні ефекти [1 – 3], посилення вкладу поверхонь та меж поділу призводять до суттєвої зміни макроскопічно вимірних параметрів наноструктурованих систем [4, 5].

Однією з найважливіших теоретичних задач при переході від мікро- до нанорозмірів та відстаней між частинками є встановлення залежності зміни властивостей твердих тіл при зменшенні відстаней між ними. Відомо, що зменшення вакуумного розділяючого інтервалу L між твердими тілами приводить до утворення потенціального бар'єру, який визначається розподілом потенціалу сил зображення, $V_j^0(x)$, та різницею в об'ємних властивостях кожного з трьох середовищ ($j=1, 2, 3$) [6 – 11]. Форма утвореного потенціального бар'єру буде змінюватись у випадку наявності нескомпенсованих зарядів на поверхнях взаємодіючих частинок, які обумовлюють зарядову компоненту $\Delta V_\sigma(x)$ повного потенціалу взаємодії, $V(\vec{r})$, при умові, коли густина заряду σ_1 та σ_2 між фазних границях

$$\sigma_1 = \sum_{i=1}^{v_1} \sigma_i \neq 0 \quad \text{і} \quad \sigma_2 = \sum_{n=1}^{v_2} \sigma_n \neq 0.$$

Це приводить до збільшення притягання (або відштовхування) між взаємодіючими частинками в залежності від знаку та величини густини нескомпенсованого поверхневого заряду [12 – 14]. Вклад структурного потенціалу, $\Delta V_{st}(\vec{r})$, [12 – 14] в повний

потенціал взаємодії, $V(\vec{r})$, збільшується при подальшому зменшенні розділяючої відстані а також зумовлює виникнення рельєфу потенціалу всередині вакуумної щілини.

Структурна компонента, повного потенціалу взаємодії між двома близько розділеними малим вакуумним проміжком діелектриками [12, 13] та металами [14] була теоретично розрахована на основі методу функцій Гріна нелокального рівняння Пуассона.

В даній роботі проведено обчислення структурного потенціалу в вакуумній щілині L , якою розділені метал та напівпровідник. Відповідні розрахунки проведені в наближенні нелокальної електростатики з врахуванням ефектів просторової дисперсії функцій діелектричної проникності металу $\varepsilon_1(\vec{k})$ та напівпровідника $\varepsilon_3(\vec{k})$, що зумовлює неперервність потенціалу $V_j^0(x)$ на міжфазних границях.

Розглянуто випадок квазінейтральних поверхонь з двома типами упорядкованих поверхневих ґраток $\nu_1, \nu_2 = 2$, коли сумарна густина заряду $\sigma_{1,2}$ на межах поділу

$$\sigma_1 = \sum_{i=1}^{\nu_1} \sigma_i = 0 \quad \text{і} \quad \sigma_2 = \sum_{n=1}^{\nu_2} \sigma_n = 0. \quad (1)$$

Показано, що, як і у випадку двох близько розділених металів або діелектриків [12–14], врахування структурної компоненти потенціалу обумовлює латеральну (вздовж меж поділу) зміну амплітуди сумарного потенціалу, $V_2(x)$, у вакуумній щілині. Проведено аналіз впливу концентрації електронів в металі на амплітуду $\Delta V_{st}(\vec{r})$ в вакуумній щілині.

Врахування просторової дисперсії діелектричної функції металу $\varepsilon_1(\vec{k})$ проведено із застосуванням загальновідомого довгохвильового наближення Томаса-Фермі (НТФ) [6]. В НТФ діелектрична функція металу має вигляд

$$\varepsilon_1(\vec{k}) = 1 + \frac{\kappa_1^2}{k^2}, \quad k = \{k_\perp, q\}, \quad (2)$$

де $\kappa_1^2 = 6\pi e^2 n_1 / E_F^1$, n_1 – концентрація, $E_F^1 = \hbar^2 (3\pi^2 n_{1,3})^{2/3} / 2m_0$ – енергія Фермі, m_0 – ефективна маса вільних електронів в металі.

Просторова дисперсія діелектричної функції $\varepsilon_3(\vec{k})$ власного напівпровідника (діелектрика) достатньо точно передається інтерполяційною моделлю Інксона [13], в якій

$$\varepsilon_3(\vec{k}) = 1 + \frac{\varepsilon_3 - 1}{1 + (\vec{k}^2 / \lambda_3^2) \cdot (\varepsilon_3 - 1)}, \quad \vec{k}^2 = k_\perp^2 + q^2, \quad (3)$$

де ε_3 – діелектрична стала кристалічної ґратки (при $\vec{k} \rightarrow 0$), λ_3^{-1} – ефективний радіус екранування зв'язаними (валентними) електронами іонних остовів кристалічної ґратки, який по порядку величини рівний розміру атома (іона) і який обчислюється з врахуванням зонної структури напівпровідника [10].

На рис. 1 суцільною кривою показаний хід потенціалу сил зображення та відповідна зонна енергетична діаграма для системи метал – вакуум – кремній, одержаний згідно роботи [6], при розділяючому вакуумному проміжку $L = 0,4$ нм.

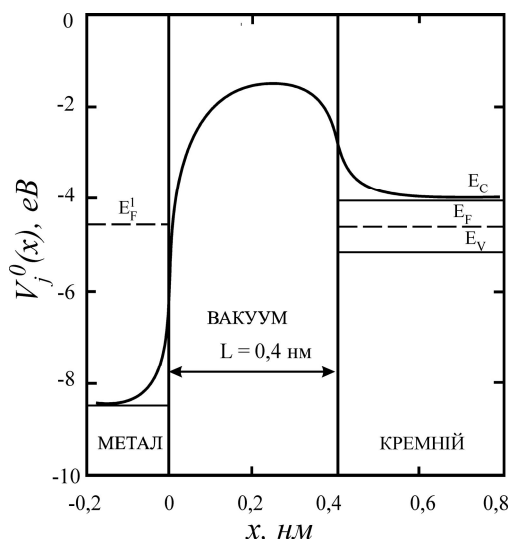


Рис. 1. Зонна енергетична діаграма несиметричної системи метал-вакуум-кремній та хід потенціалу сил зображення $V_j^0(x)$ в ній, порашований з об'ємними параметрами для металу $\varphi_1 = 4,6 \text{ eV}$, $n_1 = 2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ і $m = 0,6913 m_0$ та кремнію $\varepsilon_3 = 11,9$ і $\lambda_3 = 7,345 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$ при товщині вакуумного зазору $L = 0,4 \text{ нм}$, де φ_1 – робота виходу металу та m_0 – маса вільного електрона.

З рис. 1 видно, що врахування залежності діелектричних функцій металу $\varepsilon_1(\vec{k})$ (2) та власного напівпровідника (кремній) $\varepsilon_3(\vec{k})$ (3) від хвильового вектора забезпечує неперервність потенціалу сил зображення, $V_j^0(x)$, на границях фаз, відкриваючи можливість коректного врахування зарядового стану кожної з двох поверхонь.

Врахування зарядового стану та мікроскопічної структури (конфігурації атомів) металевої поверхні, виконано в припущенні, що густина заряду σ_1 на поверхні металу ($x \leq 0$) сформована впорядкованими ґратками адсорбованих іонів (для спрощення розрахунків розглянуто тільки квадратні ґратки) з стороною ґратки a_i , двовимірною концентрацією $N_i = a_i^{-2}$ та ефективним зарядом e_i^* на поверхневих атомах i -го типу. Фур'є-компонента густини заряду $\sigma_1(q)$ на впорядкованих ґратках поверхні металу може бути представлена у вигляді [3 – 6]

$$\sigma_1(q) = \sum_{i=1}^{\nu_1} \sigma_i(q) = (2\pi)^2 \sum_{i=1}^{\nu_1} e_i^* N_i \left[\delta(q_y) \delta(q_z) + \delta\left(q_y - \frac{2\pi}{a_i}\right) \delta\left(q_z - \frac{2\pi}{a_i}\right) \right], \quad (4)$$

де ν_1 – кількість типів атомних ґраток на ній.

Мікроскопічну структуру напівпровідникової поверхні враховано, в наближенні, згідно якого поверхнева густина заряду σ_2 на ній ($x \geq L$) сформована також впорядкованими ґратками поверхневих атомів з стороною ґратки b_n , двовимірною концентрацією $N_n = b_n^{-2}$ та ефективним зарядом e_n^* на поверхневих атомах n -го типу. Переходячи до Фур'є-компоненти густини заряду $\sigma_2(q)$ на впорядкованих квадратних ґратках поверхневих атомів напівпровідника, маємо [3 – 6]

$$\sigma_2(q) = \sum_{n=1}^{\nu_2} \sigma_n(q) = (2\pi)^2 \sum_{n=1}^{\nu_2} e_n^* N_n \left[\delta(q_y) \delta(q_z) + \delta\left(q_y - \frac{2\pi}{b_n}\right) \delta\left(q_z - \frac{2\pi}{b_n}\right) \right], \quad (5)$$

де ν_2 – кількість типів атомних ґраток на напівпровідниковій поверхні.

Перший член в (4) і (5) відповідає однорідній (не модульованій) густині заряду на металевій та напівпровідниковій поверхнях відповідно.

Незважаючи на те, що найпростіший вигляд формули структурної компоненти $\Delta V_{st}(\vec{r})$ потенціалу взаємодії несиметричної по об'ємним властивостям метал-вакуум-кремній системи мають для квазінейтральних поверхонь, тобто при виконанні умови (1), вона має достатньо громіздкий вид і в роботі не наводиться.

З рис. 2, на якому показано розподіл структурної компоненти $\Delta V_{st}(x, 0, 0)$ в залежності від товщини вакуумної щілини між поверхнями металу та напівпровідника (реконструйована поверхня кремнію $Si(100) - (5 \times 5)$), розрахований з врахуванням ефектів просторової дисперсії в діелектричних функціях металу (2) та напівпровідника (3), видно, що вклад структурної компоненти повного потенціалу зменшується зі збільшенням відстані L .

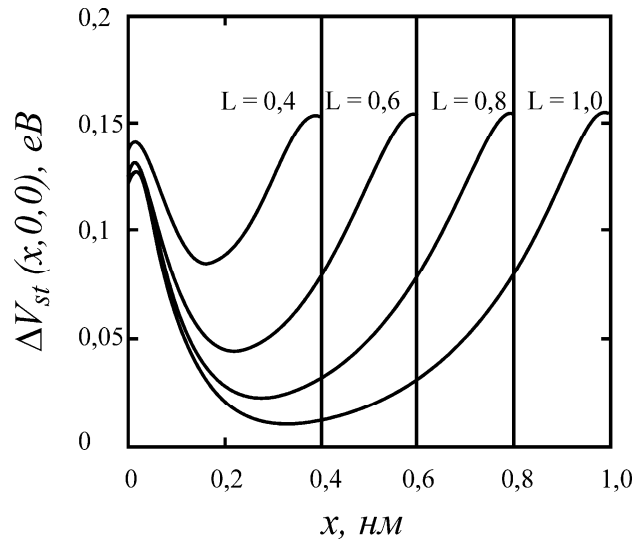


Рис. 2. Розподіл структурної компоненти $\Delta V_{st}(x, 0, 0)$ потенціалу у вакуумному проміжку різної товщини ($L = 0,4 \dots 1$ нм) між металом з об'ємними ($\varphi_1 = 4,6$ еВ, $n_1 = 2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $m_1 = 0,6913 m_0$) і поверхневими ($e_1^* = 0,05$, $N_1 = 10^{15} \text{ см}^{-2}$, $e_2^* = -0,45$, $N_2 = 1,11 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) параметрами та кремнієм з об'ємними ($\varepsilon_1 = 11,9$, $\lambda_1 = 7,345 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$) і поверхневими параметрами $e_1^* = 0,02$, $N_1 = 6,8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, $e_2^* = -0,5$, $N_2 = 2,72 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$.

На рис. 3 показано розподіл повного потенціалу

$$V(\vec{r}) = V_0(x) + \Delta V_{st}(\vec{r}) \quad (6)$$

в вакуумній щілині при $L = 0,4$ нм, розрахований з врахуванням ефектів просторової дисперсії в металі та напівпровіднику. Аналогічний розподіл потенціалу сил зображення $V_j^0(x)$, розрахований згідно даним робіт [6, 10], показано точковою кривою.

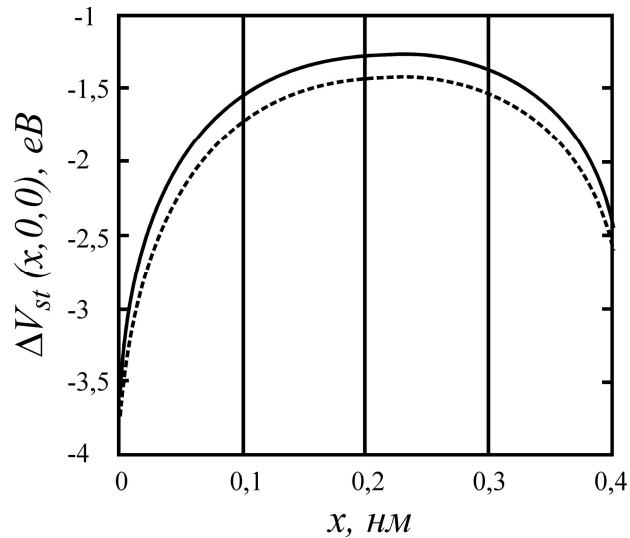


Рис. 3. Розподіл повного потенціалу $V(x, 0, 0)$ – (суцільна крива) у вакуумній щілині при $L=0,4$ нм між металом з об’ємними ($\varphi_1=4,6$ еВ, $n_1=2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ і $m_1=0,6315 m_0$) і поверхневими ($e_1^*=0,05$, $N_1=10^{15} \text{ см}^{-2}$ і $e_2^*=-0,45$, $N_2=1,11 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) параметрами та кремнієм з об’ємними ($\varepsilon_1=11,9$, $\lambda_1=7,345 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$) і поверхневими ($e_1^*=0,02$, $N_1=6,8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, $e_2^*=-0,5$, $N_2=2,72 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$) параметрами. Точкова крива – розподіл потенціалу сил зображення $V_2^0(x)$.

З наведеного рисунку видно, що врахування структурного потенціалу $\Delta V_{st}(x, 0, 0)$ не змінює форми відповідних кривих, але суттєво впливає на величину потенціального бар’єру $V(\vec{r})$.

Залежність структурного потенціалу, $\Delta V_{st}(x, 0, 0)$, від концентрації електронів в металі, розрахована при незмінній роботі виходу $\varphi_1=4,6$ еВ наведена на рис. 4, аналогічна залежність амплітуди потенціалу $\Delta V_{st}(L/2, y, 0)$ в центрі вакуумної щілини $L=0,4$ нм для несиметричної системи метал-вакуум-кремній показана на рис. 5.

Рис. 4 та 5 ілюструють, що амплітуда структурного потенціалу $\Delta V_{st}(\vec{r})$ суттєво зменшується зі збільшенням концентрації електронів в металі.

Як і у випадку двох близько розділених діелектриків [12], металів [14] та напівпровідників [13] зміна потенціалу $V(\vec{r})$ в вакуумній щілині для квазінейтральних поверхонь обумовлена зміною поляризаційної компоненти $V_0(x)$ (зміною потенціалу сил зображення) та мікроскопічною структурою поверхонь. На рис. 6 показано розподіл латерального повного потенціалу $V(L/2, y, 0)$ всередині вакуумного проміжку $L/2=0,2$ нм (суцільна крива) між металом та кремнієм як суперпозицію вкладів від атомних структур поверхні кремнію $V(L, y, 0)$ (штрихова крива) та металу $V(0, y, 0)$ (точкова крива).

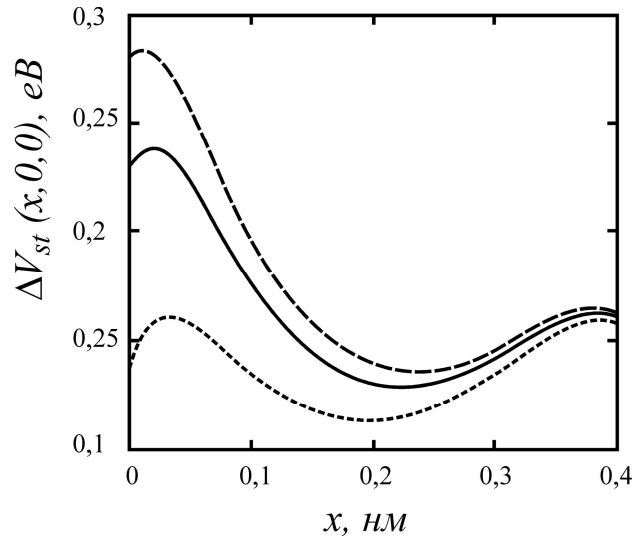


Рис. 4. Розподіл $\Delta V_{st}(x, 0, 0)$ в вакуумній щілині $L=0,4$ нм між кремнієм з об'ємними ($\varepsilon_1=11,9$, і $\lambda_1=7,345 \cdot 10^7$ см⁻¹) та поверхневими ($e_1^*=0,02$, $N_1=6,8 \cdot 10^{14}$ см⁻², $e_2^*=-0,5$, $N_2=2,72 \cdot 10^{13}$ см⁻²) параметрами та металом з поверхневими параметрами ($e_1^*=0,05$, $N_1=10^{15}$ см⁻² і $e_2^*=-0,45$, $N_2=1,11 \cdot 10^{14}$ см⁻²) в залежності від електронної структури металу при $\varphi_1=4,6$ eV та $n=2 \cdot 10^{21}$ см⁻³, $m^*=0,6315 m_0$ (штрихова крива), $n=2 \cdot 10^{22}$ см⁻³, $m^*=0,6913 m_0$ (суцільна крива) та $n=2 \cdot 10^{23}$ см⁻³, $m^*=1,1116 m_0$ (точкова крива).

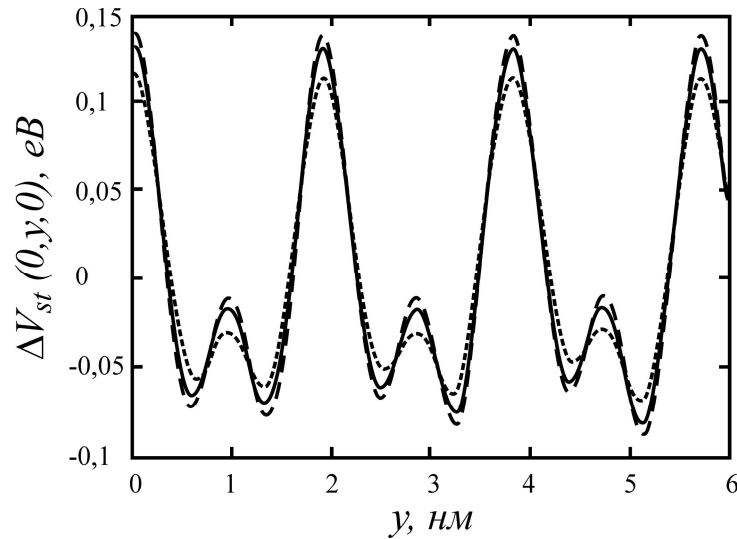


Рис. 5. Латеральний розподіл структурного потенціалу $\Delta V_{st}(L/2, y, 0)$ в центрі вакуумного проміжку $L=0,4$ нм між кремнієм та металом. Значення параметрів, що були використані при розрахунку та відповідні позначення, наведені в підписі до рис. 4.

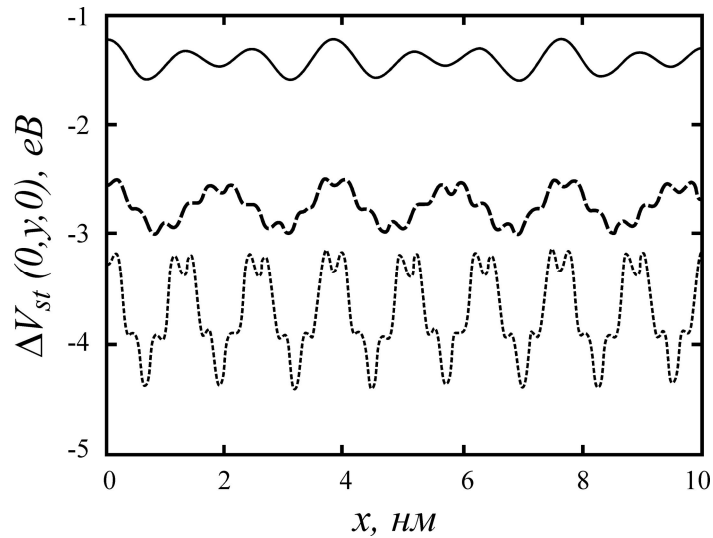


Рис. 6. Латеральний розподіл повного потенціалу $V(L/2, y, 0)$ в центрі вакуумного проміжку $L=0,4$ нм (суцільна крива) між кремнієм та металом. Штрихова крива – латеральний розподіл $V(L, y, 0)$ на поверхні кремнію ($x=L$), точкова крива – латеральний розподіл $V(0, y, 0)$ на поверхні металу ($x=0$). Розрахунки виконані при значеннях параметрів, що наведені в підпису до рис. 4.

Особливо наглядно виникнення надграток повного потенціалу $V(\vec{r})$ всередині вакуумної щілини $L=0,4$ нм демонструє 3D розподіл структурного потенціалу $\Delta V_{st}(L/2, y, z)$, порахований з врахуванням ефектів просторової дисперсії в діалектричних функціях металу $\varepsilon_1(\vec{k})$ (2) та власного напівпровідника $\varepsilon_3(\vec{k})$ (3) (рис. 7).

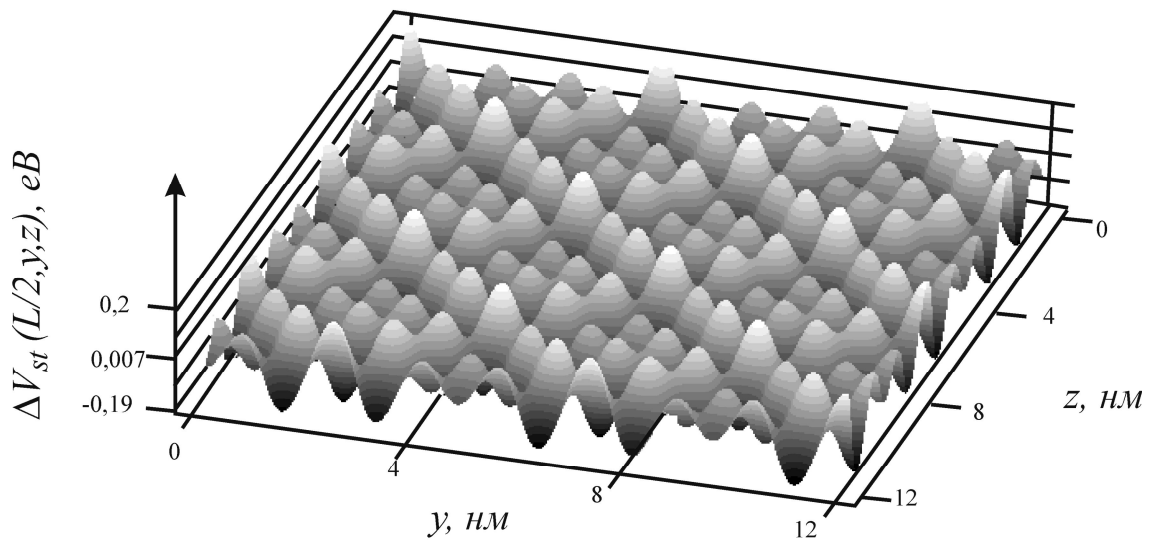


Рис. 7. Латеральний 3-D розподіл структурного потенціалу $\Delta V_{st}(L/2, y, z)$ в центрі вакуумного проміжку $x=L/2$ між квазінейтральними поверхнями металу та напівпровідника (реконструйована поверхня кремнію $Si(100) - (5 \times 5)$), розрахований в межах нелокальної електростатики з об'ємними та поверхневими параметрами відповідно до рис. 4.

З наведених рисунків видно, що для несиметричної по об'ємним та поверхневим характеристикам системи рельєф структурної компоненти потенціалу $\Delta V_{st}(L/2, y, 0)$

всередині вакуумної щілини між поверхнею металу та напівпровідника, який є суперпозицією вкладів мікроскопічної структури кожної з двох близько розділених поверхонь (рис. 6), є несиметричним і призводить до виникнення впорядкованої ґратки областей максимального підвищення (пониження) висоти потенціального бар'єру. Характеристики рельєфу залежать від параметрів кожної з поверхонь: від ефективного заряду $e_{i,n}^*$ на поверхневих атомах металу та напівпровідника, їх двохвимірної концентрації $N_{i,n}$ та типів поверхневих ґраток. Для малих розділяючих відстаней $L \sim 0,3 \dots 1$ нм врахування структурної компоненти $\Delta V_{st}(\vec{r})$ зумовлює латеральну зміну висоти потенціального бар'єру у всьому вакуумному проміжку.

Амплітуда структурного потенціалу $\Delta V_{st}(\vec{r})$ (і також повного потенціалу $V(\vec{r})$) (6) суттєво зменшується зі збільшенням концентрації електронів в металі (для вироджених напівпровідників фактично зі збільшенням ступені об'ємного легування). Має місце також швидке зменшення впливу мікроскопічної структури поверхонь на повний потенціал $V(\vec{r})$ при збільшенні розділяючої відстані L , так що у випадку (1) повний потенціал $V(\vec{r})$ при $L > 2$ нм буде визначатися потенціалом сил зображення $V_0(x)$ (рис. 1).

Література

1. Litovchenko V.V., P'chenko L.G., Kryvchenko Yu.V. Optimization of quantum well structures for field emission applications // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1995. – V. 13, № 2. – P. 602 – 605.
2. P'chenko L.G., Kryvchenko Yu.V., Litovchenko V.V. Electron field emission (FE) from quantum size systems // Appl. Surface Sci. – 1995. – V. 87 – 88. – P. 53 – 60.
3. Горайчук Т.В., Ільченко Л.Г., Ільченко В.В. Розмірна залежність потенціалу сил зображення поблизу тонкої металевої плівки з розмірно-квантованим спектром електронів // Вісн. кийвськ. ун-ту. Радиофізика і електроніка. – 2000. – Вып. 2. – С. 29 – 33.
4. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса, П. Аливисатоса. – М.: Мир, 2002. – 292 с.
5. Химия поверхности кремнезема / Под ред. А.А. Чуйко – Киев: УкрИНТЭИ, 2001. – Ч. 1. – 736 с.
6. P'chenko L.G., Goraychuk T.V. Role of the image forces potential in the formation of the potential barrier between closely spaced metals // Surf. Sci. – 2001. – V. 478. – P. 169 – 179.
7. P'chenko L.G., Goraychuk T.V. Image potential between closely separated quantum size film and metal // Ultramicroscopy. – 2003. – V. 95. – P. 67 – 73.
8. Huang Z.-H., Weimer M., Allen R.E. Internal image potential in semiconductors: Effect on scanning tunneling microscopy // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48, № 20. – P. 15068 – 15076.
9. Войтенко А.И., Габович А.М. Динамические силы изображения вблизи границ раздела полупроводник-вакуум: роль квантовомеханических поправок // Физика тверд. тела. – 2001. – V. 43, № 12. – С. 2230 – 2236.
10. Горайчук Т.В., Ільченко Л.Г. Сили зображення між близькорозділеними діелектриками // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2003. – Вип. 9. – С. 11 – 17.

11. Ільченко Л.Г., Лобанов В.В., Чуйко О.О. Теоретичне визначення потенціалу взаємодії між двома близько розділеними діелектриками у воді // Доп. НАН України. – 2005. – Т. 1 – С. 76 – 81.
12. Ільченко Л.Г., Лобанов В.В., Чуйко О.О. Вплив мікроструктури поверхні на потенціал взаємодії між наночастинками діелектриків // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2004. – Т. 2, Вип. 4. – С. 1145 – 1158.
13. Ільченко Л.Г., Лобанов В.В., Чуйко О.О. Формування потенціального бар'єру між двома близько розділеними металами з субмоносаровим адсорбційним покриттям // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т. 6, № 3 – С. 471 – 475.
14. Ільченко Л.Г., Лобанов В.В., Чуйко А.А. Роль мікроструктури поверхності в формуванні потенціала взаємодії між близькорозділеними вакуумним проміжком неідентичними діелектричними (полупроводниковими) наночастинками // Хімія, фізика і технологія поверхності. – 2006. – Вип. 11 – 12. – С. 4 – 19.

ROLE OF SURFACE ATOMIC STRUCTURE IN FORMING A POTENTIAL WITHIN VACUUM INTERVAL BETWEEN NEARLY SEPARATED METAL AND SEMICONDUCTOR

L.G. Il'chenko, V.V. Lobanov

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164*

With in the framework of a non-local electrostatics, the structure component $\Delta V_{st}(\vec{r})$ has been calculated in the vacuum interval L between a metal and a semiconductor with the quasi-neutral surfaces of two types of well-organized superficial lattices.

It has been shown that structural potential $\Delta V_{st}(\vec{r})$, which is a superposition of the microscopic structures of both surfaces, is asymmetrical and stipulates a lateral (along the interfaces) change in the total potential barrier $V(\vec{r})$ in the vacuum gap. The increase $\Delta V_{st}(\vec{r})$ (amplitudes) is related to decrease in the distance L between semiconductor and metal as well as with decrease in the free electrons concentration in the metal.