

Електронні та позитронні стани у шаруватих наноструктурах «метал – діелектрик»

А.В. Бабіч, П.В. Вакула, А.В. Коротун*, В.І. Рева, В.В. Погосов

Запорізький національний технічний університет, вул. Гоголя 64, 69063 Запоріжжя, Україна

(Одержано 14.07.2016, опубліковано online 29.11.2016)

В рамках модифікованого методу Кона – Шема і моделі стабільного желе з урахуванням сил дзеркального зображення і зони провідності діелектрика виконані самоузгоджені розрахунки профілів потенціалів, робіт виходу і бар'єрів Шоттки для асиметричних метал-діелектричних плівкових систем, в яких діелектрики по обидва боки від наноплівки металу різні. Діелектричне оточення в цілому призводить до негативної зміни роботи виходу електронів і поверхневої енергії. З урахуванням зони провідності діелектрика (тверді інертні гази, SiO_2) досліджено розмірні ефекти, вплив ефективних мас на енергетичні та анігіляційні характеристики позитронів у шаруватих структурах із самоузгодженими гібридними потенційними профілями, побудованими в наближенні локальної густини і зшитими з потенціалами дзеркального зображення. Обговорюється можливість локалізації атома позитронію в наносандвічах. Проведено порівняння з експериментами.

Ключові слова: Металева наноплівка, Електронні стани, Контакт метал-діелектрик, Бар'єр Шоттки, Метод функціоналу густини, Позитронні стани, Анігіляційні характеристики.

DOI: [10.21272/jnep.8\(4\(1\)\).04050](https://doi.org/10.21272/jnep.8(4(1)).04050)

PACS numbers: 73.30. + y, 71.60. + z

1. ВСТУП

Дослідження металевих плівок на напівпровідникових або діелектричних підкладках крім фундаментальних цілей ставлять задачу створення нових наномаштабних приладів. Порівняно мала кількість експериментальних досліджень, метою яких є квантово-розмірні ефекти (див. роботи [1-5] та посилання в них) вказує на складність отримання необхідних для дослідження об'єктів і методів вимірювання. Варто відмітити, що металеві плівки напильються на різні підкладки, проте дотепер методи самоузгоджених розрахунків, за виключенням невеликої кількості робіт [4], розроблені лише для гіпотетичних металевих плівок у вакуумі.

Однією з важливих рівноважних характеристик металевих наноструктур є робота виходу електронів. Для металевої плівки на діелектричній підкладці у модель потрібно ввести інформацію не лише про її діелектричні властивості (постійна ϵ), але й про глибину залягання дна зони провідності ($-\chi_e$) по відношенню до вакуумного рівня (χ_e – спорідненість до електрона). Одним наближень є нехтування зони провідності електронів. Такий підхід ($\chi_e = 0$) використовувався при розрахунку роботи виходу, поляризованості і поверхневого плазмонного резонансу в нанокластерах і дротах, розміщених у різних діелектричних матрицях (див., наприклад, роботи [6, 7] і посилання в них).

При виході електрона з металу його супроводжує обмінно-кореляційна дірка, яка локалізується і розпливається на поверхні дзеркального зображення, приймаючи вид заряду дзеркального зображення. Таке уявлення не відповідає наближенню локальної густини (LD), що лежить в основі самоузгоджених розрахунків обмінно-кореляційної енергії неоднорідних багатоелектронних систем. Потенціал дзеркального зображення у цьому наближенні не співпадає з

виразом класичної електродинаміки.

Багаторазові спроби розрахувати потенціал дзеркального зображення в рамках методу Кона – Шема не призвели до задовільного результату (див., наприклад [8]). Проте ще в роботі [9] був запропонований порівняно простий підхід, який дозволяє подолати цю складність, залишаючись у рамках самоузгодженої процедури. Цей підхід застосовується у даній роботі.

Пучки повільних позитронів використовуються для діагностики структури твердих тіл, наноб'єктів, у тому числі за допомогою позитронного мікроскопа. Електрон-позитронна анігіляція дає унікальну інформацію про об'ємну та поверхневу електронну структуру [10-12], точкових дефектах чистих матеріалів та їх оксидів [13,14], а також керамік [15] і наноструктур [16]. Інжектвані позитрони в приповерхневій області металів та їх оксидів [17-19] здатні утворювати атоми позитронію (Ps) зі спектром екситонного типу.

Певний інтерес в літературі також приділяється визначенням енергії зв'язку і часу життя атомів Ps поблизу поверхні оксиду кремнію [20-23], дослідженню транспорту позитронів у системах метал-оксид-напівпровідник [24, 25], а також твердих інертних газів, що використовуються як модератори для позитронних пучків.

В роботі [26] повідомляється про експериментальне виявлення молекули Ps_2 у нанопорах Si, а в роботі [27] – про утворення крапель екситонів у охоложеному GaAs під дією лазерних імпульсів, що робить привабливим пошук умов і структур для конденсації Ps і електрон-позитронних кластерів [28].

Метою даної роботи є розрахунок енергетичних характеристик металевої плівки в контакті з діелектриками, а також спектральних і анігіляційних характеристик позитронів, інжектованих у метал-діелектричні шаруваті структури.

* andko@zntu.edu.ua

2. ЕНЕРГЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕЛЕКТРОНІВ І ПОЗИТРОНІВ

2.1 Постановка задачі

Розглянемо металеву плівку товщиною L при нульовій температурі і направимо вісь z перпендикулярно площині плівки (рис. 1).

Для електронів провідності металеві плівки, товщина якої L має порядок фермієвської довжини хвилі і набагато менше за її інші розміри ($L \ll L_x, L_y$), змінні в тривимірному хвильовому рівнянні розділяються, рух електронів уздовж осей x та y описується плоскими хвилями, а відповідні компоненти хвильових векторів – неперервні. Компоненти одноелектронних хвильових функцій $\psi_i^e(z)$, відповідають руху, який є нормальним до поверхні (з енергією електронної "підзони" ε_i^e).

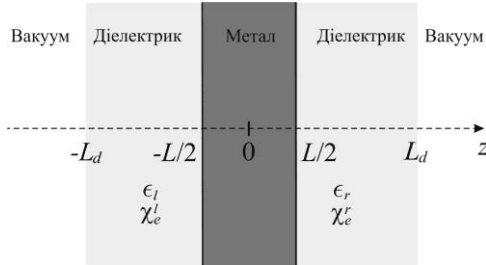


Рис. 1 – Геометрична схема плівки в діелектричному оточенні

Методика розрахунку наступна: спочатку розраховуються усі характеристики електронів у такій системі за відсутності позитронів: профілі електронного просторового розподілу, профілі електронних потенціалів, робота виходу електронів та бар'єри Шотткі. Діелектрики по обидва боки від металеві плівки (рис. 1) моделюються діелектричними сталими ϵ із глибинами залягання дна зони провідності електронів ($-\chi_e$) по відношенню до вакуумного рівня.

Потім в таку систему поміщається позитрон. Вже розраховані (за відсутності позитрона) профілі електронного просторового розподілу використовуються для побудови електрон-позитронного вкладу у функціонал, а потім для ефективного потенціалу, у якому знаходиться позитрон. Тепер діелектрики по обидві боки металеві плівки для позитрона моделюються не лише діелектричними сталими ϵ , але й глибинами залягання дна зони провідності позитронів ($-\chi_p$) по відношенню до вакуумного рівня. В результаті розв'язку хвильового рівняння Шредінгера, знаходяться хвильові функції $\psi_i^e(z)$, просторові розподіли позитрона та ε_j^p (енергія j -ї поверхневої позитронної підзони).

2.2 Розрахунок ефективного потенціалу, поверхневої енергії, роботи виходу електронів та бар'єру Шотткі

Розподіл позитивного (іонного) заряду моделюється східчастою функцією

$$\rho(z) = \bar{n}\theta\left(\frac{L}{2} - |z|\right). \quad (1)$$

Одноелектронні хвильові функції $\psi_i^e(z)$, що відповідають нормальному до поверхні руху (з енергією "підзони" ε_i^e), знаходяться самоузгодженим рішенням системи рівнянь Кона – Шема з ефективним потенціалом

$$v_{\text{eff}}^e[z, n(z)] = \varphi(z) + v_{\text{xc}}^e(z) + \langle \delta v \rangle_{\text{WS}} \theta\left(\frac{L}{2} - |z|\right) \quad (2)$$

і рівняння Пуассона

$$\nabla^2 \varphi(z) = -\frac{4\pi}{\epsilon(z)} [n_e(z) - \rho(z)],$$

в якому використовується східчаста функція

$$\epsilon(z) = \begin{cases} 1; & z < -L/2, -L/2 < z < L/2, z > L/2, \\ \epsilon_l; & -L/2 < z < -L/2, \\ \epsilon_r; & L/2 < z < L/2. \end{cases} \quad (3)$$

Тут ϵ_l і ϵ_r – діелектричні сталі ізоляторів ліворуч і праворуч від плівки, відповідно. Обмінно-кореляційний потенціал $v_{\text{xc}}^e(z)$ використовується в наближенні локальної густини.

Застосовуючи до метал-діелектричних сандвічів (рис. 1) підхід з урахуванням сил дзеркального зображення [9], запишемо

$$v_{\text{xc}}^e(z) = \begin{cases} v_{\text{xc}}^{\text{NL},l}(z), & z \leq Z^l, \\ v_{\text{xc}}^{\text{LD}}(z), & Z^l \leq z \leq Z^r, \\ v_{\text{xc}}^{\text{NL},r}(z), & z \geq Z^r, \end{cases} \quad (4)$$

де $Z^l = -L/2 - z_0^l$, $Z^r = L/2 + z_0^r$ – положення площин зображень ($z_0^{l,r} > 0$ відраховуються від лівої і правої межі плівки товщиною L);

$$v_{\text{xc}}^{\text{NL},l} = -\chi_e^l + \frac{1 - [1 - (z - Z^l)/(4\lambda_l)] e^{(z - Z^l)/\lambda_l}}{4\epsilon_l(z - Z^l)}, \quad (5)$$

$$v_{\text{xc}}^{\text{NL},r} = -\chi_e^r - \frac{1 - [1 + (z - Z^r)/(4\lambda_r)] e^{-(z - Z^r)/\lambda_r}}{4\epsilon_r(z - Z^r)}. \quad (6)$$

Наприклад, вираз (6) при $z \rightarrow \infty$ має асимптотику $\left\{ -\chi_e^r - [4\epsilon_r(z - Z^r)]^{-1} \right\}$ – потенціал зображення ($e = \hbar = m = 1$).

За умови неперервності потенціалу (4) та його похідних у точках $z = Z^l, Z^r$ отримуємо співвідношення:

$$\lambda_{l,r} = -\frac{3}{16\epsilon_{l,r} \left[v_{\text{xc}}^{\text{LD}}(Z^{l,r}) + \chi_e^{l,r} \right]}, \quad (7)$$

$$\frac{\left|dv_{xc}^{LD}/dz\right|_{z=Z^{l,r}}}{\left[v_{xc}^{LD}(Z^{l,r})+\chi_e^{l,r}\right]} = \frac{16}{9}\epsilon_{l,r}. \quad (8)$$

Вираз (8) використовується як рівняння для знаходження $z_0^{l,r}$. Величини $z_0^{l,r}$ ліворуч і праворуч плівки розраховуються на кожній ітерації розв'язком рівнянь Кона – Шема. Нагадаємо, що $v_{xc}^e(z)$, як і електростатичний потенціал $\phi(z)$, є компонентами ефективного (кулонівського) потенціалу $v_{eff}^e(z)$. Таким чином, ефективний потенціал зшивається самоузгоджено з потенціалом дзеркального зображення, точним на великих відстанях від поверхні металевої плівки, з обох боків металевої наноплівки.

Профіль електронної густини $n_e(z)$ виражається за допомогою хвильових функцій $\psi_i^e(z)$

$$n_e(z) = \frac{1}{2\pi} \sum_{i=1}^{i_F} k_{F(i)}^2 \frac{|\psi_i^e(z)|^2}{C_i^2}, \quad (9)$$

де коефіцієнти $C_i^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} dz |\psi_i^e(z)|^2$;

$$k_{F(i)}^2 \equiv 2(\epsilon_F - \epsilon_i^e); \quad (10)$$

i_F – номер останньої зайнятої або частково зайнятої електронної підзони. Величини i_F та ϵ_F визначаються розв'язком рівняння

$$i_F \epsilon_F = \pi L \bar{n}_e + \sum_{i=1}^{i_F} \epsilon_i^e; \epsilon_i^e \leq \epsilon_F; i = 1, 2, \dots, i_F, \quad (11)$$

яке впливає з визначення для енергії Фермі та умови нормування.

Фріделевські осциляції у наноплівці істотні по всьому об'єму, тому енергії відраховуються від вакуумного рівня (це енергія спокою електрона в області $|z| \ll L/2$). Для зв'язаних станів енергії є негативними, для ϵ_F , тощо.

Таблиця 1 – Приклади матеріалів найпростіших покриттів або підкладок [30]

Матеріали	He	Ne	Ar	Kr	Xe	SiO ₂	Al ₂ O ₃
ϵ	1,1 0	1,2 0	1,5 0	1,6 5	1,9 0	4	9
χ_e , eV	– 1,0	0,1 0	0,2 0	0,4 5	0,6 8	1,1	1,35

Застосуємо даний підхід для трьох зразків з "ідеальними" інтерфейсами: плівок Al на SiO₂ і Al₂O₃, а також сандвіча SiO₂/Al/Al₂O₃. В роботі [29] вони позначаються, як $\{1|Al|\epsilon_r\}$ і $\{1|Al|\epsilon_r\}$. Для них використовуємо значення $\chi_e^{l,r}$ з табл. 1 $\chi_e^l = 0$ і $\epsilon_l = 1$ для інтерфейсу метал/вакуум.

Врахування електронної зони провідності діелек-

трика вимагає корекції роботи виходу електронів з плівки: на відміну від роботи виходу для плівки у вакуумі

$$W = -\epsilon_F \quad (12)$$

робота виходу для плівки в діелектричному оточенні

$$W_d^{l,r} = -\epsilon_F - \chi_e^{l,r}. \quad (13)$$

Величина W_d характеризує бар'єр Шоттки (висоту потенційного бар'єру на межі метал/діелектрик), методики вимірювань якого добре відомі [2, 30]. Можливі випадки контактів різних матеріалів: $|\epsilon_F| > \chi_e^{l,r}$ і $\leq \chi_e^{l,r}$. Відзначимо, що в формулах (12) і (13) величини ϵ_F відрізняються одна від одної, якщо вони розраховані для однієї плівки, але в різних середовищах.

2.3 Енергія зв'язку і час життя позитронів

Помістимо в дану структуру позитрон, стан якого описується ефективним потенціалом

$$v_{eff}^p(z) = -e\phi(z) + E_0\theta\left(\frac{L}{2} - |z|\right) + v_{cor}^{p-e}(z), \quad (14)$$

де використовуються недеформовані позитроном розподіли $n_e(z)$ і $\phi(z)$, тобто $\phi(z)$ у виразах (2) і (14) однаковими. Конкуренція доданків у (14) призводить до того, що на межах контактів реалізуються потенційні ями для позитрона.

Позитрон-електронна кореляційна взаємодія визначається, як

$$v_{cor}^{p-e}(z) = \begin{cases} -\chi_p^l - \frac{e^2}{4\epsilon_l(Z^l - z)}, & z \leq Z_{cut}^l, \\ v_{cor,LD}^{p-e}(Z^l), & Z_{cut}^l \leq z \leq Z^l, \\ v_{cor,LD}^{p-e}(z), & Z^l \leq z \leq Z^r, \\ v_{cor,LD}^{p-e}(Z^r), & Z^r \leq z \leq Z_{cut}^r, \\ -\chi_p^r - \frac{e^2}{4\epsilon_r(z - Z^r)}, & z \geq Z_{cut}^r, \end{cases} \quad (15)$$

де $Z^l = -L/2 - z_0^l$, $Z^r = L/2 + z_0^r$ – положення площин зображень ($z_0^{l,r} > 0$), $v_{cor,LD}^{p-e}(z)$ – потенціал, розрахований у наближенні локальної густини [31]. Вирази для радіусів обрізання мають вигляд

$$Z_{cut}^{l,r} = \frac{\pm e^2}{4\epsilon_l [v_{cor,LD}^{p-e}(Z^{l,r}) + \chi_p^{l,r}]} + Z^{l,r},$$

де знаки (+) і (–) відносяться до Z_{cut}^l і Z_{cut}^r відповідно. Сили зображення для електрона і позитрона, згідно класичної електродинаміки, повинні бути однаковими. Тому вважатимемо, що положення їх площин зображення також будуть однакові. Внаслідок цього, значення $z_0^{l,r}$ для $v_{cor}^{p-e}(z)$ збігаються з

аналогічними, розрахованими для $v_{xc}^e(z)$.

Власна енергія позитрона записується у вигляді

$$\varepsilon_{jk_{\parallel}}^p = \varepsilon_j^p + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m_p}, \quad k_{\parallel}^2 = k_x^2 + k_y^2, \quad (16)$$

де ε_j^p – енергія j -ої поверхневої позитронної підзони, якій відповідає хвильова функція $\psi_j^p(z)$.

Для позитрона рівняння Шредінгера розв'язано за допомогою **T**-матриці переносу [32], що зв'язує хвилі, які падають на бар'єр справа-наліво і зліва-направо. Для цього область неоднорідності потенційного профілю $v_{\text{eff}}^p(z)$ була розбита на $N \approx 10^3$ частин, у кожній із яких потенціал вважався незмінним.

Швидкість анігіляції позитрона λ визначається сумою швидкостей анігіляції у металевій пластинці λ^{Al} і діелектриках λ^{d} ($\lambda^{\text{Al}} = \lambda^{\text{d}}$) через відсутність власних вільних електронів у діелектрику. Тому час життя позитрона в наносандвічах $\tau = \lambda^{-1}$ визначається лише одновимірними розподілами електронів провідності металевієї плівки $n_e(z)$ та локалізованого позитрона $n_j^p(z) = |\psi_j^p(z)|^2$:

$$\tau_j^{-1} = \pi r_0^2 c [dz n_e(z) n_j^p(z) \Gamma(n_e(z))], \quad (17)$$

де r_0 – класичний радіус електрона, c – швидкість світла, Γ – фактор підсилення для позитрона у квазіоднорідному електронному газі концентрацією $n_e(z)$.

2.4 Вплив ефективних мас на позитронні стани в метал/діелектричних наносандвічах

Оцінимо вплив ефективних мас на розрахункові характеристики, наприклад, для системи вакуум/Al/SiO₂. Для такої системи $\epsilon_l = 1$ і $\chi_e^l = \chi_e^d = 0$.

Врахування ефективної маси проведимо за аналогією з тим, як це прийнято в гетероструктурах [33].

В області вакууму ($z < -L/2$) $m_p^* = m_e^* = m$, m – маса вільного електрона.

В роботі [34] для металів з кубічною ґраткою розраховані значення ефективної маси $m_p^* = 1,15m$, а в роботі [35] для всіх твердих тіл використовується значення $m_p^* = 1,5m$. У випадку металевих наноплівочок, для розрахунку енергії основного стану виправдані використання величини $m_p^* = m$, якщо мова йде про одиничні позитрони. Причини такого вибору в наступному. Для розрахунку енергій поверхневих підзон ε_j^p потрібно розв'язати одновимірне хвильове рівняння уздовж осі z з відповідною компонентою тензора ефективної маси. Внаслідок того, що найбільший інтерес представляють плівки товщиною у декілька моношарів (МШ), тобто з товщиною набагато меншою від довжини вільного пробігу позитрона,

в області $-L/2 < z < L/2$ обираємо $m_p^* = m_e^* = m$. В напрямках x і y компоненти тензора маси, відмінні від m , впливають лише на густину стану позитронів, але не на енергії підзон.

Ефективна маса позитрона m_p^* в SiO₂ визначалася нами за ефективною масою атому позитронію $M_{\text{Ps}}^* = m_e^* + m_p^*$. Спираючись на емпіричні данні [36] і оцінки в [37], $M_{\text{Ps}}^* = 2,84m$. В області $z > L/2$, використовуючи рекомендоване в [38] значення $m_e^* = 0,42m$, маємо $m_p^* = 0,42m$. З метою тестування цих значень можна визначити енергію зв'язку Ps в об'ємі SiO₂:

$$E_B = \frac{Ry}{\varepsilon^2} \frac{m_e^* m_p^*}{m_e^* + m_p^*}, \quad Ry = 13,6 \text{ eV.}$$

Отримана величина $E_B = 0,304$ eV приблизно в 2 рази більше експериментальної [20] і розрахованої в [23] для Ps на поверхні SiO₂.

Зауважимо, що в результаті введення ефективної маси електрона заново перераховується "електронна" частина задачі, тобто потенціали (2) і (14).

3. РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКІВ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Результати розрахунків характеристик сандвіча за відсутності позитрона

В моделі задаються наступні параметри: r_s – середня відстань між електронами провідності металу, значення ϵ та χ_e ізолятора. Величини λ та z_0 розраховуються самоузгоджено в рамках процедури Кона – Шема. Тому для конкретного металу всі його електронні характеристики є функціями ϵ та χ_e .

Рівняння Кона – Шема (з урахуванням формул (4) – (7)) спільно з рівнянням Пуассона розв'язувалися чисельними методами для моделі стабільного желе металевієї плівки у діелектричному оточенні [29]. Як ілюстрація на рис. 2 наведені результати розрахунків профілів потенціалів.

Для відповіді на питання, чи не є величини $\chi_e^{l,r}$ варіаційними параметрами, розрахунки проведені при $\chi_e^{l,r} = 0$ для всіх трьох структур. Виявилось, що від модернізації v_{xc}^e фактично не залежить ні поведінка потенціалу v_{xc}^e всередині плівки, ні положення ε_F . Від подібних маніпуляцій істотно залежать лише параметри $z_0^{l,r}$, $\lambda^{l,r}$ і крила ями. В цілому поведінка $v_{\text{eff}}^e(z)$ поза ямою зумовлена не лише наявністю зони провідності ($\chi_e \neq 0$) в діелектрику, а й нелокальністю v_{xc}^e .

Виявилось також, що використання нелокального обмінно-кореляційного потенціалу в ітераційній процедурі призводить до істотного придушення зліва у вакуумі потенційного бугра в ефективному (але не в електростатичному) потенціалі (рис. 2). Наявність такого бугра було виявлено в [20].

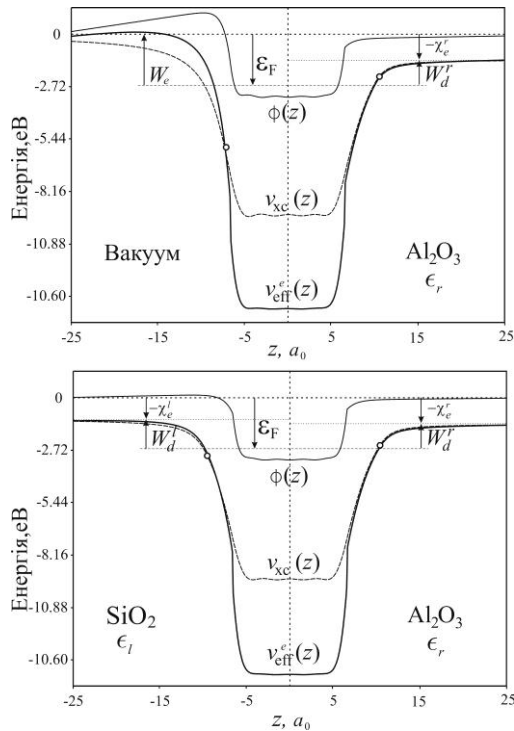


Рис. 2 – Профілі електростатичного, обмінно-кореляційного і ефективного потенціалів для вакуум/Al(111)/Al₂O₃ і сандвіча SiO₂/Al(111)/ Al₂O₃. Товщина плівки $L = 3$ МШ. Кругками позначені координати зшивання нелокального і локального потенціалів

У табл. 2 наведені результати розрахунків для трьох зразків з наноплівки Al (111) (з товщиною L в моношарах (МШ); $1\text{МШ} = 4,4 a_0$ для Al (111)). Проведено також розрахунки для необмежених систем ($L = \infty$): $W_d^r = 1,84$ і $1,29$ еВ для Al/SiO₂ і Al/Al₂O₃, відповідно. Однак ці розрахунки не враховують наявність зліва метал-вакуумного інтерфейсу. Тому порівняння цих значень з даними табл. 2 некоректно, оскільки результат залежить від середнього значення діелектричної постійної $\langle \epsilon \rangle = (\epsilon_l + \epsilon_r) / 2$, а не лише від ϵ_r [29].

Отримані результати вказують на можливість керування бар'єром Шоттки, варіацією товщини плівки металу (у МОН-технологіях товщина підзатворного оксиду є інструментом для контролю ефектів у каналі).

Для струму автопольової емісії, як і в моделі Фаулера – Нордгейма, визначальним є просторовий профіль ефективного потенціалу, який додається із зовнішнім електростатичним потенціалом $\phi_{\text{ext}}(z)$, починаючи з точок $z = Z^{l,r}$.

Проведемо порівняння з експериментальними даними. Розраховане значення роботи виходу грані Al(111)/вакуум складає $4,12$ еВ, експериментальні для Al (111) – від $3,11 \pm 0,10$ до $4,26 \pm 0,03$ еВ; а для полікристалічного Al – $4,28$ еВ [39].

Вимірний у [40] бар'єр Шоттки для Au/Al₂O₃ дорівнює $3,5 \pm 0,1$ еВ. Відзначимо, що експериментальні значення роботи виходу Au і Al в [39] близькі один до одного.

Таблиця 2 – Результати розрахунків для плівок Al на SiO₂ (верхнє значення), Al на Al₂O₃ (середнє значення) і сандвіча SiO₂/Al(111)/ Al₂O₃ (нижнє значення)

L, ML	z_0^l, a_0	z_0^r, a_0	λ^l, a_0	λ^r, a_0	W_d^l, eV	W_d^r, eV	$\gamma, \text{erg/cm}^2$
1	1.05	3.35	0.977	0.706	3.43	2.33	821
	1.00	4.25	0.962	0.518	3.01	1.66	760
	3.30	4.15	0.707	0.519	1.79	1.54	607
2	0.95	2.85	0.946	0.643	3.26	2.16	755
	0.95	3.60	0.945	0.474	2.84	1.49	704
	2.85	3.60	0.640	0.479	1.62	1.37	548
3	0.85	2.60	0.921	0.606	2.94	1.84	734
	0.85	3.50	0.919	0.476	2.63	1.28	696
	2.95	3.80	0.672	0.512	1.56	1.31	562
4	0.90	3.05	0.933	0.683	3.23	2.13	779
	0.95	4.05	0.948	0.531	2.86	1.51	735
	3.10	4.05	0.688	0.535	1.69	1.44	578
5	0.90	2.95	0.932	0.661	3.23	2.13	764
	0.95	3.85	0.948	0.507	2.84	1.49	716
	3.00	3.85	0.671	0.512	1.65	1.40	556
6	0.90	2.85	0.934	0.651	3.13	2.03	751
	0.90	3.65	0.933	0.489	2.73	1.38	705
	2.85	3.65	0.645	0.491	1.54	1.29	550
7	0.90	2.95	0.934	0.669	3.17	2.07	770
	0.90	3.90	0.933	0.520	2.80	1.45	726
	3.05	3.95	0.684	0.527	1.65	1.40	569

З іншого боку, вимірний в [41] бар'єр Шоттки для Al, Ag, Cu на тонкій (товщиною 35 нм) плівці Al₂O₃ дорівнює $1,66; 1,72; 1,80$ еВ. Це узгоджується з величиною $1,5$ еВ для Al/Al₂O₃ в [30]. В [30] також реко-

мендується $W_d = 3,19$ еВ для Al/SiO₂.

До режиму $|\epsilon_F| \leq \chi_e^{l,r}$ слід віднести значення $W_d = 0,5 \dots 0,8$ еВ для 15 металів, напилених на Si

[30]. В [41] виміряна висота бар'єру змінювалася від 0,6 до 0,49 еВ зі збільшенням товщини плівки Ti/Si від 50 до 90 нм. Як бачимо, дані вимірювань є неоднозначними.

Відмітимо, що введення нелокального потенціалу суттєво не впливає на положення рівня Фермі в металевій плівці яка контактує з діелектриком.

Врахування зони провідності в діелектрику і самоузгодження форми ями для електронів плівки змінює спектр (число підзон) і густина стану, а отже, величину матричних елементів оптичних переходів та коефіцієнт оптичного поглинання [42]. Рівноважний профіль електронів і електростатичного потенціалу необхідний для розрахунку автопольової емісії електронів і анігіляційних характеристик позитронів у наноструктурах.

3.2 Результати розрахунків позитронних станів

Вхідними параметрами для розрахунків є величини ϵ_r , χ_e^r та χ_p^r : значення ϵ_r і χ_e^r для використовуваних діелектриків наведено в табл. 1, а $\chi_p^r = (0,6; 1,55; 2; 2,3)$ еВ для Ne, Ar, Kr, Xe, відповід-

но, взяті з огляду [19].

Внаслідок того, що експериментальне значення χ_p для SiO₂ невідомо, ми оцінювали його, використовуючи цикл Борна

$$\chi_{Ps} - \chi_e - \chi_p + \frac{Ry}{2} = 0,$$

де χ_{Ps} – робота виходу атома позитронія з SiO₂ у вакуум. В якості допущення тут передбачається, що в SiO₂ електрон знаходиться у дна зони провідності. Використовуючи для SiO₂ експериментальні значення робіт виходу $\chi_{Ps} = -3,27$ еВ [23] і $\chi_e = 1,1$ еВ, отримуємо $\chi_p^r = 2,43$ еВ.

На рис. 3 наведені просторові розподіли компонент потенціалів позитрона для плівок алюмінію товщини $L = 1$ і 3 МШ. Суцільні лінії відповідають самоузгодженим обчисленням, виконаними в припущенні про $m_e = m_p = m$, а пунктирні лінії – при $m_e^* = 0,42m$ і $m_p^* = 2,42m$ в області SiO₂.

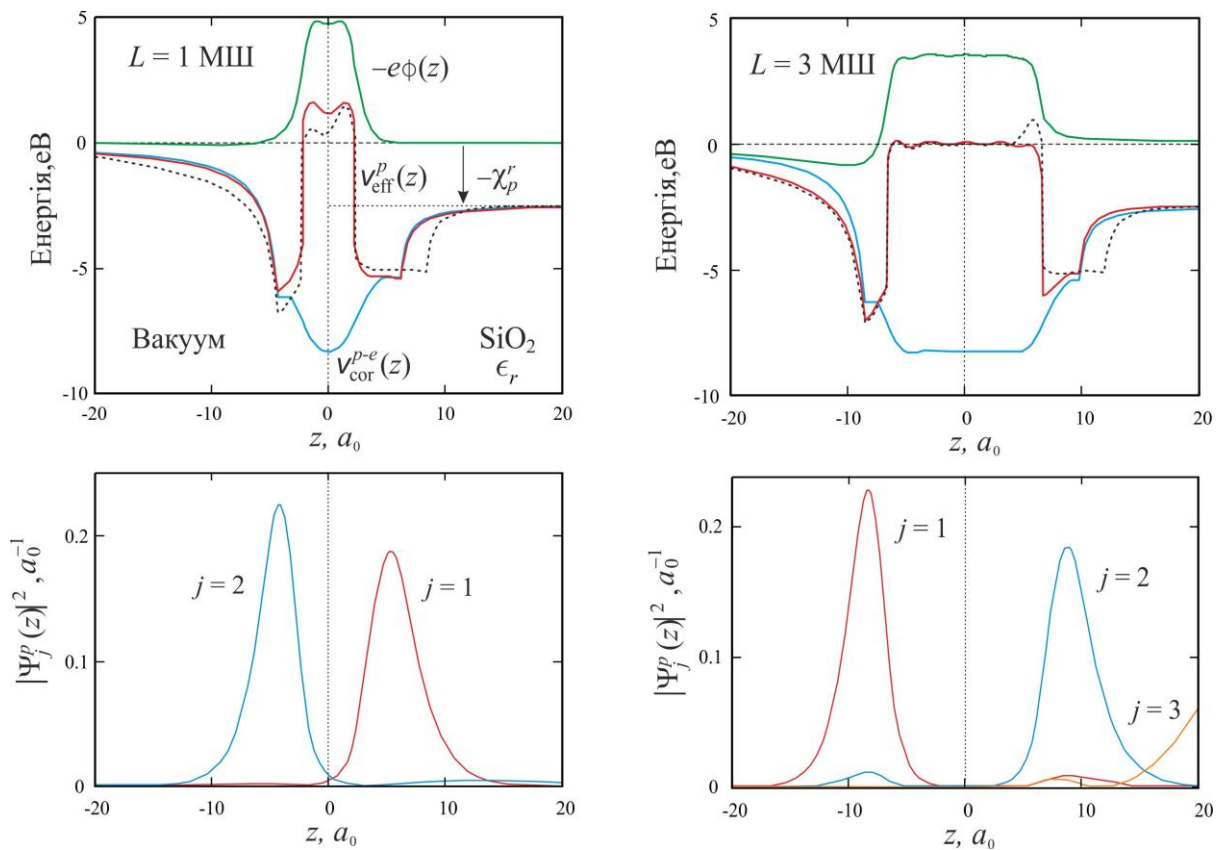


Рис. 3 – Самоузгоджені профілі електростатичного (із зворотним знаком), кореляційного та ефективного потенціалів позитрона, а також його просторового розподілу $|\Psi_j^p(z)|^2$ для плівки вакуум/Al(111)/SiO₂. j – номер підзони. Товщина плівки Al 1 і 3 МШ. Пунктирними лініями виділений профіль отриманий з урахуванням ефективних мас

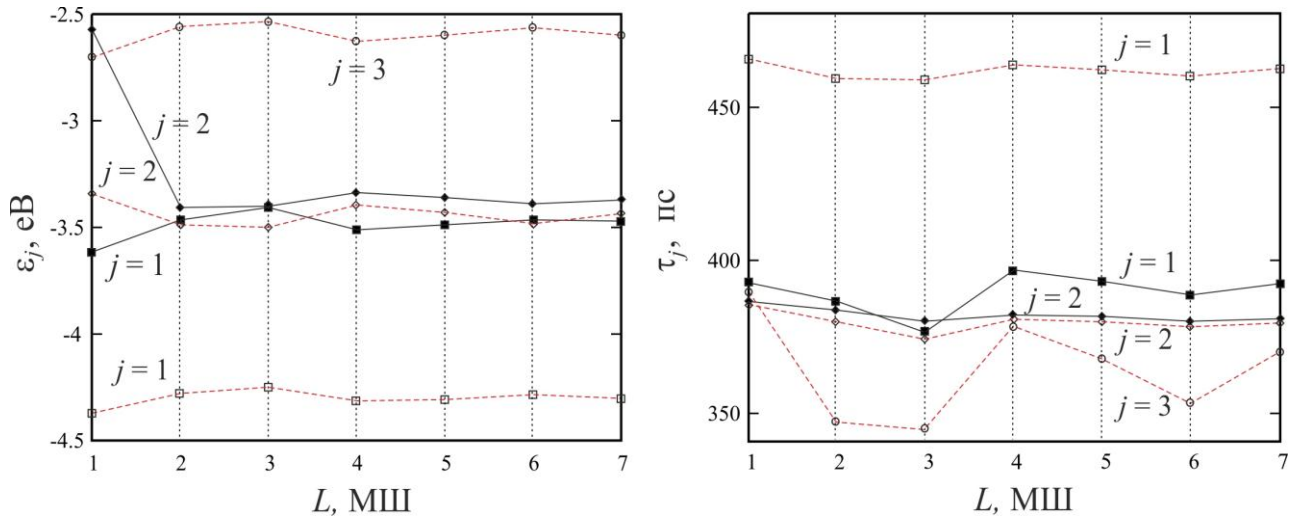


Рис. 4 – Розмірні залежності енергій підзон і часів життя позитрона для плівки вакуум/Al(111)/SiO₂. Пунктирними лініями виділений профіль отриманий з урахуванням ефективних мас

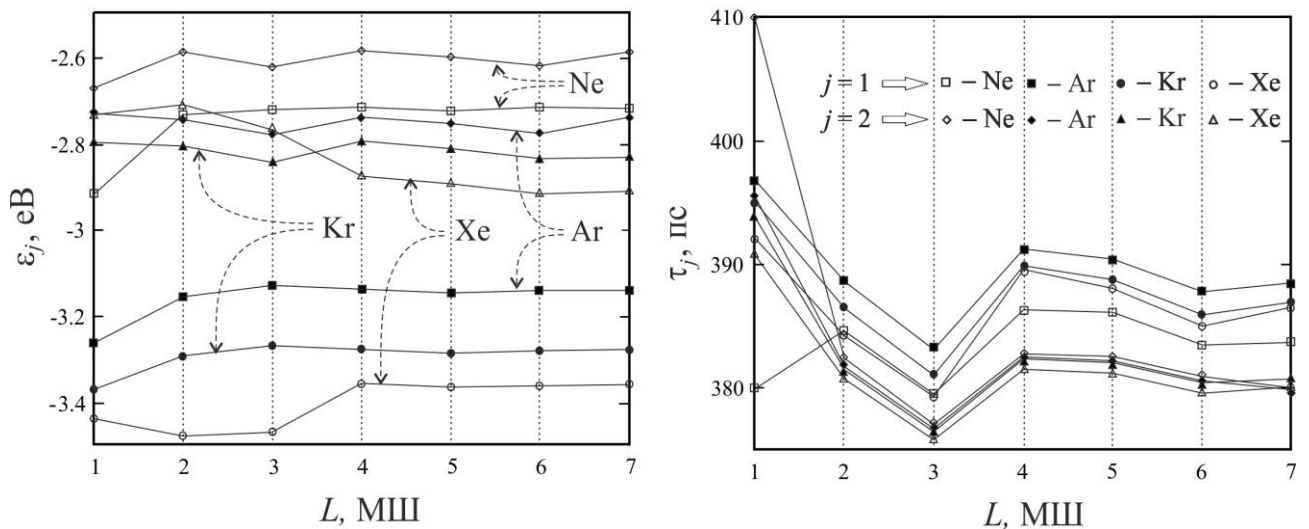


Рис. 5 – Розмірні залежності енергій підзон і часів життя позитрона для плівки Al (111) в контактi з твердими інертними газами

Внаслідок того, що розподіл потенціалу $\phi(z)$ в області вакууму ($z < -L/2$) має максимум (потенційний бугор [29]), залежність $-\phi(z)$, відповідно, повинна мати мінімум, що і спостерігається на рис. 3. Його глибина зростає зі збільшенням різниці між величинами ϵ_l і ϵ_r , і збільшенням товщини плівки L .

Цікаво порівняти отримані значення з результатами розрахунку для контакту алюміній/вакуум ($\tau_1 = 334$ ps). Різниця становить десятки пікосекунд, при експериментальній точності вимірювань в 1 ps.

Рис. 5 містить інформацію для структур вакуум/Al(111)/тверді інертні гази, аналогічну представлену на рис. 4 для $j=1$ і 2 за умови $m_e = m_p = m$.

Дублетність станів для даних ізоляторів менш виражена, однак розмірна залежність часів життя більш значна, ніж на рис. 4. При товщинах плівки $L > 1$ МШ і контакті з Ne, Ar, Kr і Xe, значення τ_j відрізняються приблизно на 10 ps.

Якщо плівку помістити між двома ізоляторами, то результати розрахунків визначаться грою між характеристиками діелектриків і Al, і навряд чи зазнають принципових змін. Від сорту металу залежить величина бар'єра між двома ямами. Якщо замінити Al, наприклад, на Na, бар'єр фактично зникає, і ями об'єднуються.

Відзначимо також, що при протіканні струму в неідеальних метал-діелектричних контактах частина зовнішніх електронів захоплюються пастками поблизу поверхні металу. Створюваний ними додатково потенціал сприятиме локалізації позитронів.

Були також проведені розрахунки роботи виходу атома позитронію W_{Ps} у вакуум, наприклад, для системи вакуум/Al(111)/SiO₂, скориставшись циклом Борна: $W_{Ps}(L) = W_e(L) - \epsilon_1^p(L) - Ry/2$. Тут $W_e(L)$ – робота виходу електронів для цієї ж системи за відсутності позитрона. Скориставшись табл. 1, маємо $W_e(L) = 3,43, 3,26; 2,94; 3,17$ eV для $L = 1, 2, 3, 7$

МШ, відповідно. Розраховані значення енергій основного стану позитрона наведена $\varepsilon_1^p(L)$ на рис. 4. Після підстановки маємо $W_{Ps}(L) = +0,25; -0,08; -0,45; -0,16$ еВ для $L = 1, 2, 3, 7$ ML, відповідно. Нагадаємо, що якщо $W_{Ps} > 0$, то атом Ps локалізується в системі, що і відбувається при $L = 1$. Порівняння значення W_{Ps} для $L = 1$ МШ з експериментальним значенням роботи виходу $\chi_{Ps} = -3,27$ еВ [20] для вакуум/SiO₂ вказує на те, що позитроній замкнений і з боку SiO₂. Ці оцінки зроблені у припущенні $m_p^* = m_e^* = m$. Введення ефективних мас $m_e^* \neq m$ і $m_p^* \neq m$ робить можливою локалізацію за будь-яких значень L .

Отже, можна зробити оптимістичний висновок про здатність метал-діелектричних наносандвічей до конденсації атомів позитронія.

Ефект локалізації позитронів і атомів позитронія в поверхневому потенціалі можна очікувати і для кластерів металів, впроваджених в діелектричні матриці по аналогії з квантовими точками [43].

4. ВИСНОВКИ

В роботі запропоновано метод самоузгоджених

розрахунків характеристик металеві плівки у діелектриках. В рамках модифікованого методу Кона – Шема і моделі стабільного желе розглянуто випадок асиметричних метал-діелектричних сандвічів: різних діелектриків по обидві боки від плівки. З урахуванням сил зображення і зони провідності діелектрика знайдені профілі потенціалів, робіт виходу електронів і бар'єрів Шоттки для наноплівок алюмінію з ідеальними інтерфейсами вакуум/Al(111)/SiO₂, вакуум/Al(111)/Al₂O₃ та сандвіча SiO₂/Al(111)/Al₂O₃. Діелектричне оточення в цілому призводить до зменшення роботи виходу електронів і поверхневої енергії. Крім розмірних осциляцій, зміна роботи виходу електронів визначається середньоарифметичним значенням діелектричних констант зліва і справа від металеві плівки.

Виконано самоузгоджені розрахунки профілів потенціалів, хвильових функцій, енергій поверхневих підзон і часу життя позитронів в наноплівках алюмінію, які контактують з діелектриками (тверді інертні гази та SiO₂). Досліджено розмірні ефекти, вплив ефективних мас електронів і позитронів на енергетичні та анігільційні характеристики в системах з подвійними потенційними ямами, зумовленими потенціалами зображення. Обговорюється можливість локалізації атома позитронію в наносандвічах.

Электронные и позитронные состояния в слоистых наноструктурах «металл – диэлектрик»

А.В. Бабич, П.В. Вакула, А.В. Коротун, В.И. Рева, В.В. Погосов

Запорожский национальный технический университет, ул. Гоголя 64, 69063 Запорожье, Украина

В рамках модифицированного метода Кона – Шема и модели стабильного желе с учетом сил зеркального изображения и зоны проводимости диэлектрика выполнены самосогласованные расчеты профилей потенциалов, работ выхода и барьеров Шоттки для асимметричных металл-диэлектрических пленочных систем, в которых диэлектрики по обе стороны нанопленки металла разные. Диэлектрическое окружения в целом приводит к негативному изменению работы выхода электронов и поверхностной энергии. С учетом зоны проводимости диэлектрика (твердые инертные газы, SiO₂) исследованы размерные эффекты, влияние эффективных масс на энергетические и аннигиляционные характеристики позитронов в слоистых структурах с самосогласованными гибридными потенциальными профилями, построенными в приближении локальной плотности и шитыми с потенциалами зеркального изображения. Обсуждается возможность локализации атома позитрония в наносандвичах. Проведено сравнение с экспериментами.

Ключевые слова: Металлическая нанопленка, Электронные состояния, Контакт металл-диэлектрик, Барьер Шоттки, Метод функционала плотности, Позитронные состояния, Аннигиляционные характеристики.

Electron and Positron State in Layered Nanostructures «Metal – Insulator»

A.V. Babich, P.V. Vakula, A.V. Korotun, V.I. Reva, V.V. Pogosov

Zaporizhzhya National Technical University, 64, Gogol st., 69063 Zaporizhzhya, Ukraine

Within the framework of modified method of Kohn-Sham and stable jelly model with taking into account image forces and conduction band profiles of the dielectric self-consistent calculations of potential profiles, and the work functions, the Schottky barriers for asymmetric metal dielectric film systems in which insulators on both sides of the metal nanofilms are different were done. Dielectric environment generally leads to negative changes in the electron work function and surface energy. In view of the conduction band of the dielectric (solid inert gases, SiO₂) dimensional effects, the impact of effective mass to energy and positron annihilation characteristics in layered structures with self-consistent hybrid potential profiles, which built in the local density approximation and crosslinked with image potentials were investigated. The possibility of localization of positronium atoms in nanosandvich is discussed. Comparison with the experiments were done.

Keywords: Metal nanofilm, Electronic states, The metal-dielectric contact, The Schottky barrier, Density functional method, Positron states, Annihilation characteristics.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- M. Liu, Y. Han, L. Tang, J.-F. Jia, Q.-K. Xue, F. Liu, *Phys. Rev. B* **86** No 12, 125427 (2012).
- R.T. Tung, *Appl. Phys. Rev.* **1** No 1, 011304 (2014).
- R.-Y. Liu, A. Huang, C.-C. Huang, C.-Y. Lee, C.-H. Lin, C.-M. Cheng, K.-D. Tsuei, H.-T. Jeng, I. Matsuda, S.-J. Tang, *Phys. Rev. B* **92**, 115415 (2015).
- V.V. Pogosov, A.V. Babich, P.V. Vakula, *Phys. Solid State* **55** No 10, 2120 (2013).
- A.V. Korotun, *Phys. Solid State* **57** No 2, 391 (2015).
- A. Rubio, L. Serra, *Phys. Rev. B* **48** No 24, 18222 (1993).
- P.M. Dinh, P.-G. Reinhard, E. Suraud, *Phys. Rep.* **485** No 2-3, 43 (2010).
- L.A. Constantin, J.M. Pitarke, *Phys. Rev. B* **83** No 7, 075116 (2011).
- P.A. Serena, J.M. Soler, N. Garcia, *Phys. Rev. B* **34** No 10, 6767 (1986).
- M.J. Puska, R.M. Nieminen, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 841 (1994).
- F. Tuomisto, I. Makkonen, *Rev. Mod. Phys.* **85**, 1583 (2013).
- S. Mukherjee, M.P. Nadesalingam, P. Guagliardo, A.D. Sergeant, B. Barbiellini, J.F. Williams, N.G. Fazleev, A.H. Weiss, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 247403 (2010).
- Z. Wang, S. Su, F.C.-C. Ling, W. Anwand, A. Wagner, *J. Appl. Phys.* **116**, 033508 (2014).
- S. Hagiwara, C. Hu, K. Watanabe, *Phys. Rev. B* **91**, 115409 (2015).
- F.A. Selim, D. Solodovnikov, V.Y. Weber, K.G. Lynn, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 104105 (2007).
- S.W.H. Eijt, A. van Veen, H. Schut, P.E. Mijnders, A.B. Denison, B. Barbiellini, A. Bansil, *Nat. Mat.* **5**, 23 (2006).
- R. Paulin, G. Ambrosino, *J. Phys. (Paris)* **29**, 263 (1968).
- S.M. Curry, A.L. Schawlow, *Phys. Lett. A* **37**, 5 (1971).
- P.J. Schultz, K.G. Lynn, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 3 (1988).
- P. Sferlazzo, S. Berko, K.F. Canter, *Phys. Rev. B* **35**, 5315 (1987).
- Y. Nagashima, Y. Morinaka, T. Kurihara, Y. Nagai, T. Hyodo, T. Shidara, K. Nakahara, *Phys. Rev. B* **58**, 12676 (1998).
- H. Saito, T. Hyodo, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 193401 (2003).
- R. Saniz, B. Barbiellini, P.M. Platzman, *Phys. Rev. Lett.* **99** No 9, 096101 (2007).
- M. Clement, J.M.M. de Nijs, P. Balk, H. Schut, A. van Veen, *J. Appl. Phys.* **81**, 1943 (1997).
- M.P. Petkov, K.G. Lynn, A. van Veen, *Phys. Rev. B* **66**, 045322 (2002).
- D.B. Cassidy, S.H.M. Deng, R.G. Greaves, T. Maruo, N. Nishiyama, J.B. Snyder, H.K.M. Tanaka, A.P. Mills Jr., *Phys. Rev. Lett.* **95**, 195006 (2005).
- A.E. Almand-Hunter, H. Li, S.T. Cundiff, M. Mootz, M. Kira, S.W. Koch, *Nature* **506**, 471 (2014).
- A.N. Ipatov, V.K. Ivanov, R.G. Polozkov, *JETP* **117** No 4, 631 (2013).
- A.V. Babich, V.V. Pogosov, *Phys. Solid State* **55** No 1, 196 (2013).
- Э.Х. Родерик, *Контакты металл – полупроводник* (Москва: Радио и связь: 1982) (E.Kh. Roderik, *Kontakty metall – poluprovodnik* (Moskva: Radio i svyaz': 1982)).
- N.D. Drummond, P. Lopez Rios, R.J. Needs, C.J. Pickard, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 207402 (2011).
- C. W. J. Beenakker, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 731 (1997).
- A.V. Korotun, A.V. Babich, Ya.V. Karandas, *Phys. Metal. Metallography* **117** No 5, 426 (2016).
- P. Kubica, M.J. Stott, *J. Phys. F: Metal Phys.* **4** No 11, 1969 (1974).
- O.V. Boev, M.J. Puska, R.M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **36** No 15, 7786 (1987).
- H. Ikari, K. Fujiwara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **46** No 1, 92 (1979).
- I.V. Bondarev, *Phys. Solid State* **41** No 6, 909 (1996).
- М.И. Векслер, С.Э. Тягинов, Ю.Ю. Илларионов, *ФТП* №5, 675 (2013) (M.I. Veksler, S.E. Tyaginov, Yu.Yu. Illarionov, *Semiconductors* No 5, 675 (2013)).
- В.С. Фоменко, *Эмиссионные свойства химических элементов и их соединений* (Киев: Наукова думка: 1980) (V.S. Fomenko, *Emissionnyye svoystva khimicheskikh elementov i ikh soyedineniy* (Kiyev: Naukova dumka: 1980)).
- J.C. Brewer, R.J. Walters, L.D. Bell, D.B. Farmer, R.G. Gordon, H.A. Atwater, *Appl. Phys. Lett.* **85** No 18, 4133 (2004).
- K. Singh, S.N.A. Hammond, *Tr. J. Phys.* **22** No 4, 315 (1998).
- V.P. Kurbatsky, A.V. Korotun, V.V. Pogosov, *Ukr. J. Phys.* **53** No 6, 569 (2008).
- А.П. Шпак, С.И. Покутний, В.Н. Уваров, *Дон. НАНУ*, № 6, 85 (2011) (A.P. Shpak, S.I. Pokutniy, V.N. Uvarov, *Dop. NANU* No 6, 85 (2011)).