

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА**

УДК 537.533.2

**К РАСЧЕТУ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ,
РАБОТ ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНОВ И ПОЗИТРОНОВ
ИЗ МЕТАЛЛА С ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЕМ**

© 2022 г. В. В. Погосов*

Национальный университет "Запорожская политехника", Запорожье, 69063 Украина

**e-mail: vrogosov@zntu.edu.ua*

Поступила в редакцию 09.08.2021 г.

После доработки 10.09.2021 г.

Принята к публикации 13.09.2021 г.

В рамках метода Ритца и квантостатистического функционала в модели стабильного желе аналитически решена задача по нахождению удельной поверхностной энергии, работ выхода электронов и позитронов из металла с диэлектрическим покрытием. Расчетные величины чувствительны к градиентному ряду кинетической энергии невзаимодействующих электронов и не чувствительны к виду монотонного профиля электронов. Проведено сравнение с вычислениями методом Кона–Шема поверхностной энергии и работ выхода для конкретных изоляторов. Рассмотрены простейшие композитные покрытия. Аналитически установлена связь теории метода Ритца для композитных покрытий с расчетами методом Кона–Шема поверхностной энергии и работы выхода электронов для металл-диэлектрических наносандвичей. Предложено влияние композитного покрытия на характеристики металлической поверхности учитывать масштабированием случая однородного покрытия. Обсуждается возможность использования полученных результатов в различных экспериментальных ситуациях.

Ключевые слова: метод Ритца, работа выхода, композитные покрытия

DOI: 10.31857/S0015323022010090

I. ВВЕДЕНИЕ

Исследования электронных свойств металлической поверхности с диэлектрическим покрытием представляют интерес для современных технологий с целью создания, например, материалов, обладающих значительным сенсорным откликом и селективностью.

Наиболее исследованным в этом направлении является барьер Шоттки — работа выхода электронов в диэлектрик или полупроводник [1–3].

Высота барьера Шоттки Φ_e контакта металл-изолятор оценивается на основе правила Шоттки–Мотта [3] с характеристиками изолированных друг от друга металла и изолятора

$$\Phi_e \approx W_e - \chi_e, \quad (1)$$

где $W_e > 0$ и $-\chi_e$ — работа выхода электронов из металла в вакуум и глубина залегания зоны проводимости электронов в изоляторе до контакта. При малых зазорах металла и изолятора хвост электронного распределения металла находится под влиянием поляризации изолятора.

При инъекции позитронов в металлы, обладающие отрицательной по величине работой выхода позитронов $W_p < 0$ (справедливо и для антиводоорода [4]), позитроны встречают барьер высотой

$$\Phi_p \approx -W_p. \quad (2)$$

Для уточнения (1) и (2) можно ввести зависимость $W_{e,p}(\epsilon)$, где ϵ — диэлектрическая константа изолятора в приближении сплошной среды.

В приближении сплошной среды, при расчетах металл-диэлектрических интерфейсов, изолятор характеризуется лишь диэлектрической постоянной ϵ . В рамках такого подхода, используя приближения локальной плотности (LDA), выполнены многочисленные вычисления поляризуемости и поверхностного плазмонного резонанса в металлических наносферах и нитях в различных диэлектрических матрицах (см., например, [5]), а также предсказано изменение знака работы выхода позитронов в зависимости от ϵ диэлектрического покрытия металла [6]. В рамках метода Кона–Шема нами рассчитывались поверхностные

характеристики металл-диэлектрических наносандвичей с учетом зоны проводимости (χ_e) [7, 8].

О сложности получения подходящих для исследования объектов и методов измерения говорит сравнительно малое количество экспериментальных исследований, целью которых, как правило, являются квантово-размерные эффекты. Например, пленки (пластины), выращенные на различных подложках [9–11]. В [11] экспериментально исследовались пленки Pb(111) толщиной L от 1 до 16 монослоев, выращенные на подложке Ge(111). Измерялась работа выхода в вакуум методом фотоэмиссионной спектроскопии. По-видимому, авторами [11] наблюдался пиннинг уровня Ферми в пленке Pb(111): все значения $W(\epsilon, L)$ находятся ниже примерно 4 эВ (это значение соответствует χ для Ge), а размерные флуктуации $\Delta W(\epsilon, L) \in (0.2, 0.5)$ эВ. Примерно такие значения $\Delta W(L)$ получены нами [8] для Vacuum/Al/Al₂O₃, но в отсутствии пиннинга.

Проблема описания металла с композитным покрытием непосредственно связана с вопросом о *анизотропии* работы выхода или о *локальной работе выхода*, которая по сути соответствует локальному значению эффективного одноэлектронного потенциала, зависящего от координат [12–17]. Исследования подобного рода принято выполнять либо методом Кона–Шема [14, 16], либо *ab initio* методами [13, 15, 17], которые зачастую не позволяют провести детальный анализ получаемых результатов. Такой анализ возможен в рамках вариационного метода Ритца.

Целью работы является определение методом Ритца работ выхода электронов и позитронов, удельной поверхностной энергии плоской металлической поверхности, участки которой покрыты различными диэлектриками.

II. МОДЕЛЬ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ С ПОКРЫТИЕМ

Однородное покрытие. Вначале рассмотрим плоскую поверхность металла, покрытую однородным диэлектриком. Руководствуясь опытом нашей предыдущей работы [16], для простоты вычислений мы приняли толщины диэлектриков бесконечно большими. Достаточно быстрое убывание электронного распределения вне металла (примерно на расстояния 5–10 ангстрем) позволяет пренебречь эффектом толщины этого покрытия, минимальная толщина которого должна быть гораздо больше моноатомного слоя диэлектрика. Длина свободного пробега электронов в диэлектриках l_e – это десятки ангстрем [18].

В модели желе (J) и методе Ритца используем однопараметрический профиль электронов $n(z)$, а однородное распределение положительно заря-

женного фона зададим с помощью функции Хевисайда

$$\rho(z) = \bar{n}\Theta(-z).$$

Здесь $\bar{n} = (4\pi r_s^3/3)^{-1}$ – концентрация электронного газа в объеме металла, r_s – среднее расстояние между электронами.

Профили распределения зарядов удовлетворяют условию электронейтральности

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dz v(z) = 0, \quad v(z) \equiv n(z) - \rho(z). \quad (3)$$

Квантостатистический функционал с объемной плотностью энергии электронов g в LDA, состоит из: квазиоднородной кинетической энергии невзаимодействующего электронного газа (здесь и дальше атомные единицы Хартри)

$$g_t(n) = n \frac{3}{10} (3\pi^2 n)^{2/3};$$

членов градиентного разложения Вейцеккера–Киржница–Ходжа [19] кинетической энергии, содержащего четные степени градиентов

$$g_g \equiv g_{g1} + g_{g2} + g_{g3} + g_{g4} = \frac{|\nabla n|^2}{72n} + \frac{n^{1/3}}{540(3\pi^2)^{2/3}} \times \left[\left(\frac{\nabla^2 n}{n} \right)^2 - \frac{9}{8} \left(\frac{\nabla^2 n}{n} \right) \left| \frac{\nabla n}{n} \right|^2 + \frac{1}{3} \left| \frac{\nabla n}{n} \right|^4 \right]; \quad (4)$$

обменной энергии Дирака

$$g_{ex}(n) = -n \frac{3}{4\pi} (3\pi^2 n)^{1/3}$$

и корреляционной энергии Пайнса–Нозьера

$$g_{cor}(n) = n \left[0.0474 + 0.0155 \ln(3\pi^2 n)^{1/3} \right].$$

Нелокальная (электростатическая) составляющая энергии имеет вид:

$$E_q(n) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \phi v, \quad (5)$$

а электростатический потенциал ϕ находится решением уравнения Пуассона:

$$\nabla^2 \phi(z) = -\frac{4\pi}{\epsilon(z)} v(z), \quad \phi(\infty) = 0. \quad (6)$$

Функция $\epsilon(z)$ равна 1 внутри металла, где электроны и ионы находятся в вакууме, и равна ϵ снаружи металла. Решение уравнения (6) имеет вид:

$$\phi(z) = \bar{\phi} - 4\pi \int_{-\infty}^z dz' (z - z') \frac{v(z')}{\epsilon(z')} \quad (7)$$

Таблица 1. Значения коэффициентов в выражении (18), рассчитанные с использованием функций (13) (верхнее значение) и (14) (нижнее значение)

C_q	C_t	C_{ex}	$C_{cor} \times 10^3$	$C_{g1} \times 10^3$	$C_{g2} \times 10^4$	$C_{g3} \times 10^4$	$C_{g4} \times 10^4$	C_{ws}
0.785	-1.842	0.2502	6.589	9.627	5.115	-4.832	1.611	-1/2
1.886	-2.179	0.3288	3.499	6.944	2.861	-3.359	1.120	-0.693

со значением потенциала в глубине металла

$$\bar{\phi} = -4\pi \int_{-\infty}^{+\infty} dz z \frac{v(z)}{\epsilon(z)} < 0. \quad (8)$$

Удельная поверхностная энергия в модели обычного желе равна по определению

$$\sigma_J = \int_{-\infty}^{\infty} dz \left[g(n(z)) + \frac{1}{2} \phi(z) v(z) - g(\bar{n}) \Theta(-z) \right], \quad (9)$$

а в модели стабильного желе [20, 21]

$$\sigma = \sigma_J + \langle \delta v \rangle_{WS} \int_{-\infty}^0 dz v(z), \quad (10)$$

где стабилизационный потенциал

$$\langle \delta v \rangle_{WS} = 2 \left(0.0026 + k_F / 8\pi - k_F^2 / 10 \right), \\ k_F = (3\pi^2 \bar{n})^{2/3}.$$

В модели стабильного желе работа выхода электронов определяется как

$$W_e = -\bar{\phi} - \frac{dg(\bar{n})}{d\bar{n}} - \langle \delta v \rangle_{WS}, \quad (11)$$

а для позитронов

$$W_p = \bar{\phi} + W_p^b(r_s), \quad (12)$$

где W_p^b содержит вклады от позитрон-электронных корреляций в однородном электронном газе и позитрон-ионного взаимодействия в элементарной ячейке металла [22, 23] ($W_p^b = 3.97$ эВ для Al).

Для сравнительного анализа вычисления выполнены с "антисимметричной" функцией

$$n(z) = \bar{n} \begin{cases} 1 - \frac{1}{2} e^{z/\lambda}, & z \leq 0, \\ \frac{1}{2} e^{-z/\lambda}, & z \geq 0 \end{cases} \quad (13)$$

и функцией фермиевского вида

$$n(z) = \frac{\bar{n}}{1 + e^{z/\lambda}}. \quad (14)$$

Подстановкой (13) и (14) в (7) и (8), а затем последующим интегрированием получаем соответственно

$$\phi(z) = -2\pi \bar{n} \lambda^2 \begin{cases} \left(1 + \frac{1}{\epsilon}\right) - e^{z/\lambda}, & z \leq 0, \\ \frac{1}{\epsilon} e^{-z/\lambda}, & z \geq 0 \end{cases} \quad (15)$$

и

$$\phi(z) = \bar{n} \lambda^2 \times \begin{cases} -\frac{1}{3} \pi^3 \left(1 + \frac{1}{\epsilon}\right) - 4\pi \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \frac{1}{k^2} e^{kz/\lambda}, & z \leq 0, \\ \frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \frac{1}{m^2} e^{-mz/\lambda}, & z \geq 0. \end{cases} \quad (16)$$

Выражение (15) совпадает с соответствующим результатом работы [24]. В (15) и (16) при $z = 0$ легко прослеживается связь со значением электростатического потенциала на границе проводящего шара в однородном диэлектрике [25].

При выводе (16) во внутреннем интегрировании в (7) использовано разложение (14) по степеням малости $e^{-|z|/\lambda} \ll 1$. Такое разложение хорошо работает за исключением окрестности $z = 0$. Несмотря на это интегрированием такая особенность нивелируется при выводе $\phi(z)$ и нахождении электростатической компоненты поверхностной энергии

$$\sigma_q = \frac{1}{8\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dz (\nabla \phi)^2. \quad (17)$$

Результат аналитических вычислений компактно может быть записан в виде:

$$\sigma = \bar{n}^2 \lambda^3 C_q (1 + \epsilon^{-1}) + \lambda (\bar{n}^{5/3} C_t + \bar{n}^{4/3} C_{ex} + \bar{n} C_{cor}) + \frac{\bar{n}}{\lambda} C_{g1} + \frac{\bar{n}^{1/3}}{\lambda^3} (C_{g2} + C_{g3} + C_{g4}) + \bar{n} \lambda C_{ws} \langle \delta v \rangle_{WS}. \quad (18)$$

Значения коэффициентов C зависят от вида пробной функции и приведены в табл. 1.

Простейшее композитное покрытие. Рассмотрим макроскопическую металлическую сплошную сферу радиуса R , покрытую слоем диэлектриков с различными постоянными ϵ_i (приближение сплошной среды).

Для аналитического решения задачи положим, что на металлической поверхности граничат всего два диэлектрика 1 и 2 ($i = 1, 2$). Область диэлектрика с ϵ_1 может быть задана полярным углом θ_m (рис. 1а). Рисунок 1а в случае $\epsilon_1 = 1$ может быть применен к металлической капле, лежащей на диэлектрической подложке с ϵ_2 .

Задавая долю $\alpha = S_1/S$ поверхности сферы, занятую диэлектриком 1 получаем значение пограничного угла $\cos \theta_m = 1 - 2\alpha$. В соответствии с рис. 1а, каждой области соответствуют свои профили, которые характеризуются λ_1 и λ_2 . Случай $\alpha = 0,1$ на рис. 1а в пределе $R \rightarrow \infty$ представляет поверхность металла, покрытую однородным диэлектриком.

Для металлов с однородным покрытием работа выхода электронов $W(\epsilon)$ уменьшается с увеличением ϵ . Нанесение на поверхность металла разных диэлектриков ($\epsilon_1 \neq \epsilon_2$) приведет к перетеканию электронной жидкости вблизи поверхности из области 1 в область 2 (или наоборот) вследствие возникающей разности потенциалов. Подсчитывая число электронов, перетекающих из одной области в другую, можно получить важное условие:

$$\lambda_1 = \lambda_2. \quad (19)$$

Рассмотрим случай $\alpha = 1/2$ на рис. 1а, когда центр металлического шара расположен на плоской границе двух диэлектриков. Ось Z направлена перпендикулярно границе ($\theta_m = \pi/2$). “Сплюсывающая” шар в диск (рис. 1б), мы получаем макроскопическую “пластину” толщиной L в диэлектрическом окружении — металл-диэлектрический сэндвич с плоским интерфейсом (рис. 1в).

Выбирая за основу функцию (13), для сэндвича выберем профиль электронного распределения в виде:

$$n(z) = \bar{n} \begin{cases} \left(\frac{1}{2} + \delta_1\right) e^{(z+Z_1)/\lambda_1}, & z < -Z_1, \\ 1 - \left(\frac{1}{2} - \delta_1\right) e^{-(z+Z_1)/\lambda_1}, & -Z_1 \leq z \leq 0, \\ 1 - \left(\frac{1}{2} - \delta_2\right) e^{(z-Z_2)/\lambda_2}, & 0 \leq z \leq Z_2, \\ \left(\frac{1}{2} + \delta_2\right) e^{-(z-Z_2)/\lambda_2}, & z > Z_2, \end{cases} \quad (20)$$

где $Z_i = L/2 + \delta_i$.

Параметры δ_i, λ_i характеризуют сдвиги профиля вследствие перезарядки поверхности, т.е. размеры локальных дипольных барьеров областей 1 и 2. Условие сшивки профиля (20) в $z = 0$ для произвольного L и условие электронейтральности подтверждают (19), но выполняются при $\delta_1 = -\delta_2 = 0$.

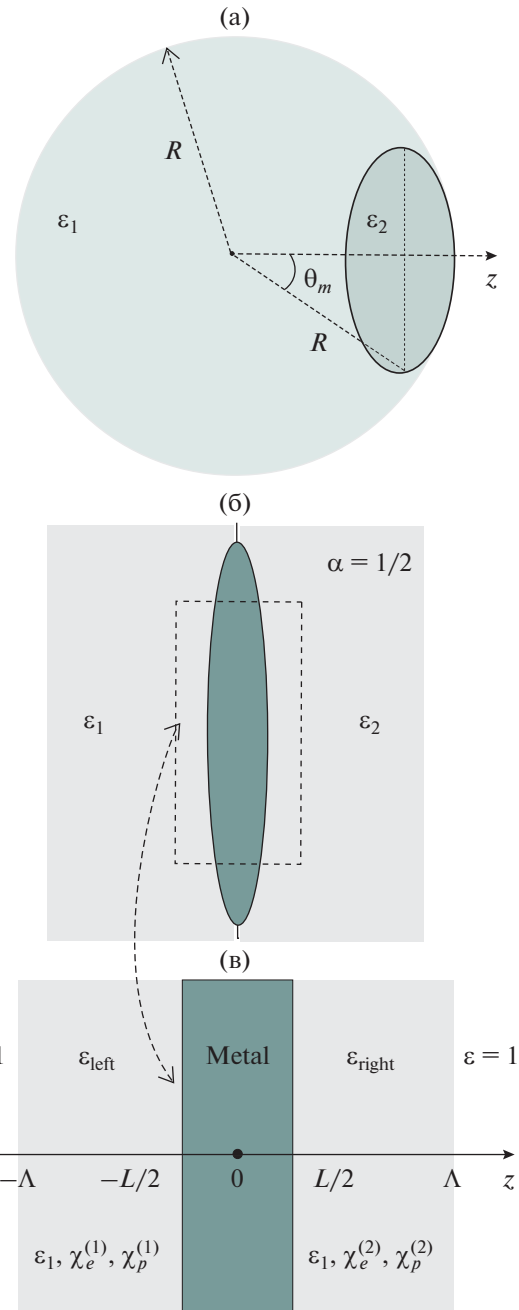


Рис. 1. Геометрическая схема металлической сферы, покрытой двумя разными диэлектриками (а); переход от сферы к диску, симметрично расположенному между диэлектриками (б); пластина (в).

Это легко проверить, рассчитывая, например, при произвольных δ_i :

$$\left[\frac{1}{2} \sigma_t(\lambda_1, \delta_1) + \frac{1}{2} \sigma_t(\lambda_2, \delta_2, \lambda_2, \delta_2) \right]_{\lambda_1=\lambda_2=\lambda} = \sigma_t(\lambda). \quad (21)$$

Ограничение условием $\delta_i = 0$ является всего лишь следствием использования однопараметрической пробной функции.

Таблица 2. Результаты вычислений для Al с функцией (13) с учетом полного градиентного ряда и только с поправкой Киржница (*). Для сравнения через косую черту приведены результаты минимизации с функцией (14), а также ниже значения, рассчитанные методом Кона–Шема (**). В круглых скобках – экспериментальные значения

ϵ	λ, a_0	$\sigma, \text{эрг/см}^2$	$W_e, \text{эВ}$
1	0.709/0.543	872/876	4.88/4.723
	0.602*	567*	3.60*
		927**	4.30**
		(926)	(4.25)
2	0.760/0.590	698/ 691	4.25/4.21
	0.661*	456*	3.27*
		715**	3.56**
3	0.784/0.611	630/630	4.03/4.03
	0.687*	411*	3.16*
		630**	3.27**
4	0.797/0.623	593/598	3.91/3.94
	0.701*	387*	3.09*
		592**	3.15**
5	0.805/0.623	570/598	3.84/3.94
	0.711*	371*	3.06*
		554**	3.02**

Подставляя (20) в выражение электростатического потенциала сэндвича и сохраняя только экспоненциальную координатную зависимость для $L \rightarrow \infty$, получим:

$$\phi(z) = -2\pi\bar{n}\lambda^2 \cdot \begin{cases} \frac{1}{\langle \epsilon \rangle} e^{(z+L/2)/\lambda}, & z < -L/2, \\ 1 + \frac{1}{\langle \epsilon \rangle} - e^{-(z+L/2)/\lambda}, & -L/2 \leq z \leq 0, \\ 1 + \frac{1}{\langle \epsilon \rangle} - e^{(z-L/2)/\lambda}, & 0 \leq z \leq L/2, \\ \frac{1}{\langle \epsilon \rangle} e^{-(z-L/2)/\lambda}, & z > L/2, \end{cases} \quad (22)$$

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{1}{2}(\epsilon_1 + \epsilon_2). \quad (23)$$

Профиль (22) отражает эквипотенциальность поверхности пластины непосредственно на границе положительно заряженного фона. Поэтому $\phi(\mathbf{r})$ изменяется только по нормали к поверхности.

Таким образом, для пластины можно применить то же выражение (9), используя (23), а для

работы выхода $\bar{\phi}$ в (11) нужно заменить на $\phi(0) = -2\pi\bar{n}\lambda^2(1 + \langle \epsilon \rangle^{-1})$.

Выражение (23) имеет аналогии. Во-первых, наблюдается прямая связь со значением электростатического потенциала на границе проводящего шара, симметрично расположенного между двумя диэлектриками с ϵ_1 и ϵ_2 [25]. Во-вторых, обнаруживается прямая связь формулы (23) с численными результатами метода Кона–Шема [7] поверхностной энергии и работы выхода электронов для металл-диэлектрических наносэндвичей, например, нанопластины Al, слева и справа от которой находятся диэлектрики: $\{\epsilon_{\text{left}} | \text{Al}_L | \epsilon_{\text{right}}\}$.

В результатах работы [7] имели место особенности, которые не получили объяснения. Зависимости $W(L)$ для сэндвичей $\{1 | \text{Al}_L | 5\}$ и $\{3 | \text{Al}_L | 3\}$ совпадали. Расчет для $\{1 | \text{Al}_L | 9\}$ и $\{5 | \text{Al}_L | 5\}$ дал тот же результат, т.е. работа выхода для асимметричных сэндвичей $\{\epsilon_{\text{left}} | \text{Al}_L | \epsilon_{\text{right}}\}$ совпадала с работой выхода симметричных сэндвичей $\{\langle \epsilon \rangle | \text{Al}_L | \langle \epsilon \rangle\}$ со среднеарифметическим значением $\langle \epsilon \rangle = \frac{1}{2}(\epsilon_{\text{left}} + \epsilon_{\text{right}})$ (см. рис. 5 в [7]). Теперь на основании метода Ритца можно дать краткие комментарии.

В случае $\alpha \neq 1/2$ электростатический потенциал в аналитических функциях не выражается даже приближенно вследствие того, что не является малым параметром. В этом случае можно предложить следующий подход.

В электростатике при расчете емкости плоского конденсатора, частично заполненного разными диэлектриками, величины ϵ_i входят в комбинации $\epsilon_i S_i$, где $S_i = \alpha_i S$ – площади контактов. Можно предложить обобщение выражений (15) и (9) с помощью замены

$$\tilde{\epsilon} \rightarrow \sum_i \epsilon_i \alpha_i \quad (24)$$

для произвольного числа контактов *плоской* металлической поверхности с диэлектриками. В рассматриваемом нами случае

$$\tilde{\epsilon} \rightarrow \epsilon_1 \alpha + \epsilon_2 (1 - \alpha). \quad (25)$$

В случае двух диэлектриков на поверхности и $\alpha = 1/2$ имеем $\tilde{\epsilon} = \langle \epsilon \rangle$.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 и 3 представлены результаты вычислений для плоских поверхностей поликристаллических Al ($r_s = 2.07a_0$) и Na ($r_s = 3.99a_0$) с однородным покрытием. a_0 – боровский радиус.

Оптимальные значения вариационного параметра $\lambda(\epsilon)$, характеризующего “ширину” поверхностного электронного распределения, находились из условия $\sigma(\bar{n}, \epsilon, \lambda) \rightarrow \min$.

С увеличением константы ϵ покрытия величина параметра λ растет, выходя на плато. Зависимость $\lambda(\epsilon)$ качественно согласуется с поведением электронных профилей, рассчитанных методом Кона–Шема, но значения λ в несколько раз меньше, если сравнить с рис. 2, на котором видны фриделевские осцилляции электронной плотности.

Полностью самосогласованные вычисления в методе Кона–Шема и LDA приводят к гораздо более значительным величинам ширины поверхностного слоя, а сшивка с потенциалом изображения – к еще большим величинам [8]. Поэтому используемый метод Ритца частичного самосогласования процедуры, хотя и позволяет аналитическое рассмотрение подобных задач, проигрывает в воспроизведении профиля эффективно-одноэлектронного потенциала $v_{\text{eff}}(z)$ вблизи поверхности при полном самосогласовании.

Полученную нами зависимость $\lambda(\epsilon)$ можно прокомментировать и с точки зрения “механического” равновесия металла с покрытием в терминах тензора натяжений или давлений [26].

Тензор натяжений содержит неэлектростатические составляющие, а также максвелловский тензор натяжений. В общем случае он зависит от константы покрытия ϵ и дает вклад $\mp \frac{1}{8\pi} (\nabla\phi)^2$ в нормальную и тангенциальную компоненту давления, соответственно, определяя тем самым зависимость $\lambda(\epsilon)$, а также (17). Условия равновесия поверхности требуют равенства нулю нормальной компоненты давления при отсутствии внешнего давления. В методе Кона–Шема (рис. 2) этот тензор натяжений отвечает за “вытягивание” профилей $n(\epsilon, z)$ и одноэлектронного эффективно-потенциала $v_{\text{eff}}(z)$ в область диэлектрика, в тоже время к “вдавливанию” профиля $\phi(z)$ в металл [$\phi(z)$ является компонентой $v_{\text{eff}}(z)$].

С увеличением константы ϵ покрытия величины σ и W_e уменьшаются и выходят на плато. Расчет наблюдаемых характеристик слабо зависит от вида пробной функции, но весьма чувствителен к градиентному приближению. Вычисления для полного градиентного ряда лучше согласуется с известными экспериментальными значениями при $\epsilon = 1$ и расчетом методом Кона–Шема для σ , но вместе с тем, дают завышенные значения для W_e . Расчеты только с градиентной поправкой Киржница [$C_{g2}, C_{g3}, C_{g4} = 0$ в (18)] приводят, наоборот, к лучшему согласию по W_e , чем по σ .

Зависимость от полноты градиентного ряда ярче проявляется на зависимости работы выхода

Таблица 3. Результаты вычислений для Na с функцией (13). Обозначения такие же как и в табл. 2

ϵ	λ, a_0	$\sigma, \text{эрг/см}^2$	$W_e, \text{эВ}$
1	1.061	178	3.66
	0.749*	121*	2.94*
		172**	2.93**
		(191)	(2.35, 2.75)
2	1.107	167	3.40
	0.789*	118*	2.82*
		159**	2.69**
3	1.127	163	3.30
	0.805*	116*	2.77*
		155**	2.59**
4	1.137	161	3.26
	0.814*	115*	2.75*
		152**	2.55**
5	1.144	159	3.23
	0.820*	115*	2.73*
		150**	2.51**

Таблица 4. Параметры, используемые в модели, и результаты вычислений с функцией (13) работы выхода позитрона для идеальных контактов Al/изолятор (в эВ). Измеренные значения χ_p (χ_p – глубина залегания зоны проводимости термализованных позитронов в изоляторе до контакта) взяты из [27]. Обозначения такие же как и в табл. 2

	Вакуум	Kr	Xe	SiO ₂	Al ₂ O ₃
ϵ	1.5	1.65	1.9	4	9
χ_e	0	0.45	0.68	1.1	1.35
χ_p	0	2	2.3	2.43	–
W_p	–0.65	–0.16	–0.06	0.32	0.52
	0.63*	0.89*	0.94*	1.14*	1.25*
	–0.67**	–0.06**	0.06**	0.56**	0.85**

позитрона. В табл. 4 приведены результаты вычислений для конкретных изоляторов на поверхности Al, из которых следует изменение знака $W_p(\epsilon)$. Наблюдается удовлетворительное согласие результатов метода Кона–Шема и метода Ритца с полным градиентным рядом. Это также означает и такое же согласие рассчитанных величин дипольных барьеров в этих версиях метода функционала плотности.

В табл. 5 приведены результаты вычисления методом Ритца для Al с различными значениями $\alpha, \epsilon_1, \epsilon_2$. Величины λ, σ и W_e при $\epsilon_1 = \epsilon_2$ соответствуют значениям в табл. 2.

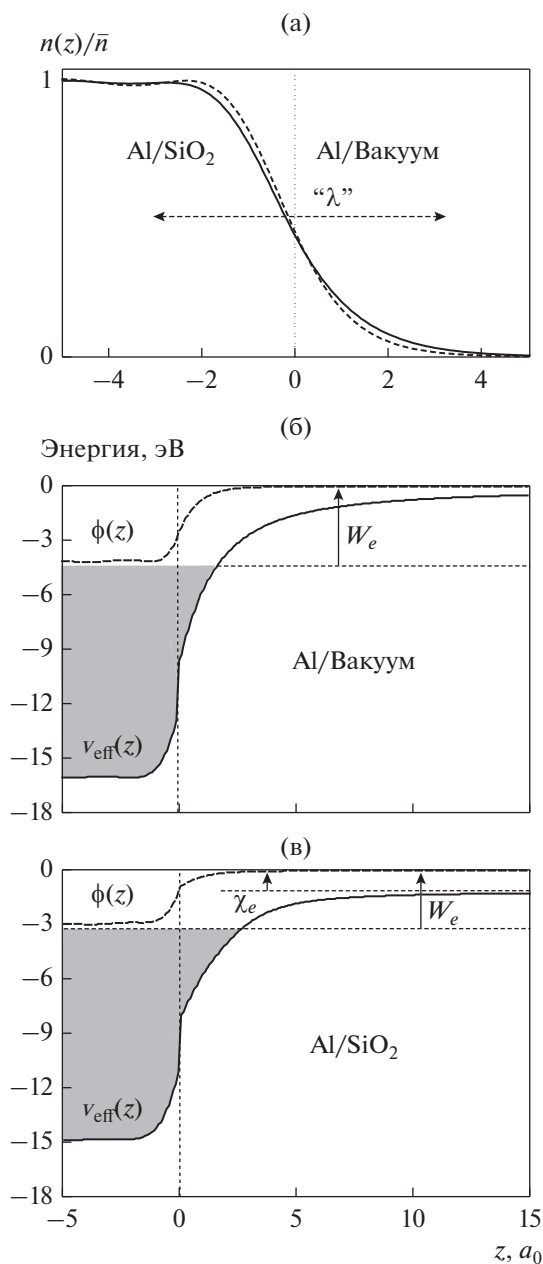


Рис. 2. Одномерный электронный профиль (а) и энергетические диаграммы (б и в), рассчитанные методом Кона–Шема для контактов: Al/вакуум и Al/SiO₂. Заштрихованная область – ферми-жидкость.

Сопоставление данных из табл. 5 и 2 для σ и W_e при $\alpha = 1/2$; $\epsilon_1 = 3$ и $\epsilon_2 = 1$, а также $\epsilon_1 = 5$ и $\epsilon_2 = 1$, показывают совпадение со значениями $\langle \epsilon \rangle = 2$ и 3, соответственно, что и является следствием эквипотенциальности металлической поверхности.

”Композитность” покрытия в (9) и (11) формально определяется электростатической составляющей σ и W_e . Поэтому величины из табл. 5, если для них комбинация $\epsilon_1\alpha + \epsilon_2(1 - \alpha)$ является

целочисленной, совпадают с соответствующими величинами из табл. 2 для однородных покрытий. Таким образом табл. 2 является ключевой а, используя соотношение (24) в качестве масштабного преобразования, можно получить значения σ и W_e для произвольного композитного покрытия.

Работа выхода электронов $W_e(\bar{\epsilon})$, как энергия электрона в глубине металла, отсчитанная от вакуумного уровня, является изотропной, независимо от формы поверхности металлического образца и диэлектрического покрытия. Такой вывод следует из эквипотенциальности металлической поверхности [12, 13]. Барьер Шоттки для композитного покрытия

$$\Phi_e^{(i)} = W_e(\bar{\epsilon}) - \chi_e^{(i)}, \quad (26)$$

наоборот, является анизотропной величиной и в процессах переноса определяется наибольшей величиной $\chi_e^{(i)}$ (наименьшим $\Phi_e^{(i)}$).

Обсудим возможность наблюдения зависимостей $W_{e,p}(\epsilon)$ для различных контактов.

Если работа выхода электронов в вакуум $W_e(\epsilon)$ измеряется в результате внешнего фотоэффекта, то такая возможность относится только к металлу с покрытием толщиной $\Lambda < l_e$ (отсутствие энерго-

Таблица 5. Результаты вычислений с функцией (13) для Al с композитным покрытием. Обозначения такие же как и в табл. 2

α	ϵ_1	ϵ_2	λ, a_0	$\sigma, \text{эрг/см}^2$	$W_e, \text{эВ}$
1/2	2	1	0.741	760	4.47
			0.638*	497*	3.39*
1/2	3	1	0.760	698	4.25
			0.661*	456*	3.27*
1/2	5	1	0.784	630	4.03
			0.687*	411*	3.16*
1/2	4	3	0.791	609	3.96
			0.695*	397*	3.12*
1/3	2	1	0.732	790	4.58
			0.628*	516*	3.44*
1/3	3	1	0.748	736	4.39
			0.647*	481*	3.34*
1/3	4	3	0.789	615	3.98
			0.692*	402*	3.13*
1/4	2	1	0.727	807	4.64
			0.623*	527*	3.48*
1/4	3	1	0.741	760	4.47
			0.638*	497*	3.39*
1/4	4	3	0.787	619	3.99
			0.691*	404*	3.14*

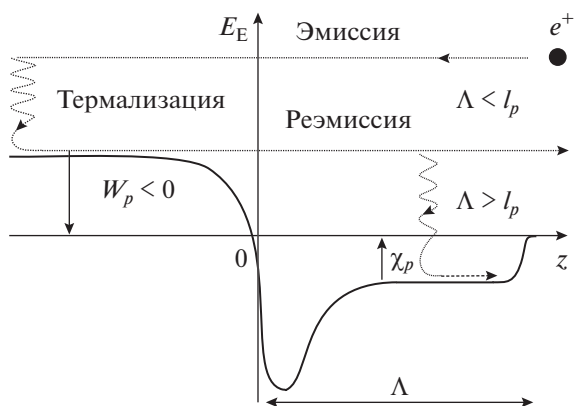


Рис. 3. Качественная зонная диаграмма идеального контакта металл/изолятор для позитрона.

обмена электрона с изолятором). В случае энергообмена ($\Lambda > l_e$) величина W_e может быть восстановлена по формуле (26) и измерению Φ_e в результате внутреннего фотоэффекта.

Вследствие короткого времени жизни позитрона в среде работа выхода позитронов в вакуум $W_p(1)$ измеряется по нижней границе кинетической энергии позитронов обратной эмиссии [27], т.е. только для тех металлов, для которых $W_p(1) < 0$. Поэтому в случае контактов с изоляторами измерение зависимости $W_p(\epsilon)$ возможно только при выполнении условия $\Lambda < l_p$, l_p — длина диффузии позитрона в изоляторе. В случае $\Lambda > l_p$ позитрон растеряет избыточную энергию в изоляторе, опустившись ниже вакуумного уровня энергии (рис. 3) и там аннигилирует.

В приведенных экспериментальных ситуациях в результате решения обратной задачи по измерениям $W_e(\epsilon, \Lambda)$ и $W_p(\epsilon, \Lambda)$ можно оценить l_e и l_p в изоляторе.

В нашем исследовании мы предполагали отсутствие химических изменений в контакте, что достаточно правдоподобно для изоляторов с малым χ_e . Для полупроводников Si, Ge наличие поверхностных состояний приводит к пиннингу энергии Ферми. В этом случае задача решается кластерным методом [28].

В методе Ритца для металлической поверхности с диэлектрическим покрытием удельная поверхностная энергия выполняет вспомогательную роль: в результате оптимизации определялось “истинное” значение параметра $\lambda(\epsilon_1, \epsilon_2)$, которое необходимо для расчета измеряемой характеристики — работы выхода электронов W_e . Можно предложить следующее практическое использование полученных результатов для $\sigma(\epsilon_1, \epsilon_2)$.

Экспериментально поверхностное натяжение определяется краевым углом смачивания по закону Юнга [29]. При этом полученная в данной работе зависимость $\sigma(\alpha, \epsilon_1, \epsilon_2)|_{\epsilon_1=1}$ в определенном смысле моделирует металлическую каплю, касающуюся площадью $(1 - \alpha)S$ диэлектрической подложки с константой ϵ_2 . Предложенный в данной работе подход, возможно, позволит уточнить измерения σ .

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе в рамках метода Ритца и квантостатистического функционала в модели стабильного желе аналитически решена задача по нахождению удельной поверхностной энергии, работ выхода электронов и позитронов из металла с диэлектрическим покрытием. Для однородного покрытия расчетные величины нечувствительны к выбору однопараметрических функций для электронного профиля, но чувствительны к градиентному ряду кинетической энергии невзаимодействующих электронов. Тем не менее это не повлияло на качественные выводы работы.

Предложено влияние композитного покрытия на характеристики металлической поверхности оценивать масштабированием случая однородного покрытия. Это позволило аналитически установить связь теории метода Ритца для композитных покрытий с расчетами методом Кона—Шема для металл-диэлектрических наносандвичей. Показано, что работа выхода электронов, отсчитанная от вакуумного уровня, является скалярной величиной, независимо от формы поверхности металлического образца и диэлектрического покрытия. Барьер Шоттки для композитного покрытия, наоборот, является величиной анизотропной.

Автор выражает благодарность Бабичу А.В. за помощь в проведении вычислений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prada S., Martinez U., Pacchioni G. Work function changes induced by deposition of ultrathin dielectric films on metals: A theoretical analysis // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. № 23. id. 235423-8.
2. Chiquito A.J., Amorim C.A., Berengue O.M., Araujo L.S., Bernardo E.P., Leite E.R. // Back-to-back Schottky diodes: the generalization of the diode theory in analysis and extraction of electrical parameters of nanodevices // J. Phys.: Condens. Matter. 2012. V. 24. id. 225303-7.
3. Tung R.T. The physics and chemistry of the Schottky barrier height // Appl. Phys. Rev. 2014. V. 1. id. 011304-54.
4. Comparat D. Reflection of Rydberg antihydrogen by surfaces // Phys. Rev. A. 2020. V. 102. № 6. id. 062812-7.
5. Dinh P.M., Reinhard P.-G., Suraud E. Dynamics of clusters and molecules in contact with an environment // Phys. Rep. 2010. V. 485. P. 43–146.

6. *Погосов В.В., Бабич А.В., Вакула П.В., Кравцова А.Г.* О работе выхода позитрона из металла с диэлектрическим покрытием // *ЖТФ*. 2011. Т. 81. № 11. С. 150–151.
7. *Бабич А.В., Погосов В.В.* Квантовая металлическая пленка в диэлектрическом окружении // *ФТТ*. 2013. Т. 55. № 1. С. 177–185.
8. *Бабич А.В., Вакула П.В., Погосов В.В.* О влиянии зонной структуры диэлектриков и сил изображения на спектральные характеристики металл-диэлектрических пленочных систем // *ФТТ*. 2013. Т. 55. № 10. С. 2004–2007.
9. *Barbagiovanni E.G., Lockwood D.J., Simpson P.J., Goncharova L.V.* Quantum confinement in Si and Ge nanostructures // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111. id. 034307-9.
10. *Liu M., Han Y., Tang L., Jia J.-F., Xue Q.-K., Liu F.* Interplay between quantum size effect and strain effect on growth of nanoscale metal thin films // *Phys. Rev. B*. 2012. V. 86. № 12. id. 125427-5.
11. *Liu R.Y., Han Y., Huang C.C., Lee C.-Y., Lin C.-H., Cheng C.-M., Tsuei K.-D., Jeng H.-T., Matsuda I., Tang S.-J.* Deeper insight into phase relations in ultrathin Pb films // *Phys. Rev. B*. 2015. V. 92. № 11. id. 115415-7.
12. *Ashcroft N.W., Mermin N.D.* Solid State Physics. N.Y.: Holt, Rinehart and Winston, 1976. Part 18 (Fig. 18.3).
13. *Fall C.J.* Ab initio study of the work function of elemental crystals // Ph.D. dissertation. 1999. (École Polytechnique Fédérale de Lausanne). 144 p.
14. *Pogosov V.V., Kurbatsky V.P.* Density-functional theory of elastically deformed finite metallic sample: work function and surface stress // *J. Exp. Theor. Phys.* 2001. V. 92. № 2. P. 304–311.
15. *Fall C.J., Binggeli N., Baldereschi A.* Work Functions at Facet Edges // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 88. № 15. id. 156802-4.
16. *Бабич А.В., Погосов В.В.* Работа выхода электронов и натяжение металлической поверхности с диэлектрическим покрытием // *ФММ*. 2008. Т. 106. № 4. С. 346–354.
17. *Gao L., Souto-Casares J., Chelikowsky J.R., Demkov A.A.* Orientation dependence of the work function for metal nanocrystals // *J. Chem. Phys.* 2017. V. 147. № 21. id. 214301-8.
18. *Тиньков В.А.* Длина свободного пробега медленных электронов в твердом теле в зависимости от их энергии // *Успехи физ. мет.* 2006. Т. 7. № 2. С. 117–134.
19. *Hodges C.H.* Quantum Corrections to the Thomas–Fermi Approximation. The Kirzhnits Method // *Can. J. Phys.* 1973. V. 51. № 13. P. 1428–1439.
20. *Perdew J.P., Tran H.Q., Smith E.D.* Stabilized jellium: Structureless pseudopotential model for the cohesive and surface properties of metals // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 42. № 18. P. 11627–11636.
21. *Погосов В.В.* К вопросу о влиянии вакансий на характеристики металла. Работа выхода и поверхностная энергия // *ФТТ*. 2019. Т. 61. № 2. С. 224–229.
22. *Drummond N.D., Lopez Rios P., Needs R.J., Pickard C.J.* Quantum Monte Carlo Study of a Positron in an Electron Gas // *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 107. № 11. id. 207402-5.
23. *Nieminen R.M., Oliva J.* Theory of positronium formation and positron emission at metal surfaces // *Phys. Rev. B*. 1980. V. 22. № 5. P. 2226–2247.
24. *Hirabayashi K.* Dielectric Theory of the Barrier Height at Metal-Semiconductor and Metal-Insulator Interfaces // *Phys. Rev. B*. 1971. 3. № 12. P. 4023–4032.
25. *Батыгин В.В., Топтыгин И.Н.* Сборник задач по электродинамике и специальной теории относительности. С.-Петербург–Москва–Краснодар: Лань, 2010. 480 с.
26. *Pogosov V.V.* Curvature correction to the surface tension of metal droplet // *Chem. Phys. Lett.* 1992. V. 193. № 6. 473–477.
27. *Schultz P.J., Lynn K.G.* Interaction of positron beams with surfaces, thin films, and interfaces // *Rev. Mod. Phys.* 1988. V. 60. № 3. P. 701–784.
28. *Zavodinsky V.G., Kuyanov I.A.* Schottky barrier at Al/Si(111) doped and double-doped interfaces: a local-density cluster study // *Superlattice. Microst.* 1998. V. 24. № 6. 55–60.
29. *Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А., Тоцкий Е.Е., Тимпорт Д.Л., Фомин В.А.* Теплофизические свойства щелочных металлов. М.: Издательство стандартов, 1970. 487 с.