

## О влиянии зонной структуры диэлектриков и сил изображения на спектральные характеристики металл–диэлектрических пленочных систем

© В.В. Погосов, А.В. Бабич, П.В. Вакула

Запорожский национальный технический университет,  
Запорожье, Украина

E-mail: vpogosov@zntu.edu.ua

(Поступила в Редакцию 19 марта 2013 г.)

В рамках метода Кона–Шема и предложенной нами ранее модели с учетом сил изображения и зоны проводимости диэлектрика выполнены самосогласованные вычисления профилей потенциалов, работ выхода и барьеров Шоттки для нанопленок алюминия с идеальными интерфейсами вакуум/Al(111)/SiO<sub>3</sub>, вакуум/Al(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и сэндвича SiO<sub>2</sub>/Al(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Работа выполнена при частичном финансировании в рамках программы „Физика твердотельных наноструктур“ Министерства образования и науки Украины (проект № 04313).

1. Самосогласованные вычисления работы выхода электронов протяженных металлических пленок выполняются для гипотетических пленок, контактирующих с вакуумом по обе стороны поверхности. Для металлической пленки на диэлектрической подложке в модель необходимо ввести информацию не только о ее диэлектрических свойствах (постоянной  $\epsilon$ ), но еще и о глубине залегания дна зоны проводимости ( $-\chi$ ) по отношению к вакуумному уровню ( $\chi$  — электронное сродство).

В качестве приближения наличием зоны пренебрегают. Такой подход ( $\chi = 0$ ) использовался при вычислении работы выхода, поляризуемости и поверхностного плазмонного резонанса в желе-сферах и проволоках, погруженных в различные диэлектрические матрицы бесконечных размеров (см., например, работы [1–3] и ссылки в них).

При выходе электрона из металла сопровождающая его обменно-корреляционная дырка локализуется и расплывается вблизи поверхности, принимая вид заряда-изображения. Такое представление не соответствует приближению локальной плотности (LDA), которое лежит в основе самосогласованных вычислений обменно-корреляционной энергии неоднородных многоэлектронных систем. Потенциал мнимого изображения классической электродинамики не воспроизводится в этом приближении. Многочисленные попытки вычислить из первых принципов потенциал изображения в рамках схемы Кона–Шема не привели к удовлетворительному результату (см., например, [4]). Однако еще в работе [5] был предложен сравнительно простой подход, позволяющий эту сложность преодолеть, оставаясь в рамках самосогласованной процедуры.

Характеристики металл-диэлектрических сэндвичей самосогласованно рассчитаны в LDA [2]. Цель настоящей работы — усовершенствование модели учетом зоны проводимости диэлектрического окружения, а также потенциала изображения.

2. Для полубесконечного металла, граничащего с диэлектриком (ось  $z$  перпендикулярна поверхности), пространственное распределение дырки записывалось в виде свертки

$$n_{xc}(\bar{x}, z'; z) = \int d\bar{x}'' n_{c1}(\bar{x}''; z) n_{xc}^{LD}(\bar{x}'' - \bar{x}', z'; z_0),$$

где  $\bar{x}'$  — координаты, перпендикулярные оси  $z$ ;  $n_{xc}^{LD}(\bar{x}', z'; z_0)$  — сферически-симметричное дырочное распределение (в LDA), когда электрон находится на плоскости изображений, расположенной за границей металла в  $z = z_0 > 0$ ; распределение  $n_{c1}(\bar{x}''; z)$  выбрано в виде распределения поверхностного классического заряда, наведенного на плоскости изображений электроном, находящимся вне металла в точке  $z$ . Далее сферически-симметричное распределение  $n_{xc}^{LD}(\bar{x}'' - \bar{x}', z'; z_0)$  задавалось в параметрическом виде [5]

$$n_{xc}^{LD}(r) = (32\pi\lambda^3)^{-1} (1 + r/\lambda)e^{-r/\lambda},$$

где  $r = [(\bar{x}' - \bar{x}'') + (z' - z_0)]^{1/2}$ . Таким образом, предполагается, что при выходе из металла электрон сопровождается сферически-симметричной дыркой, которая задерживается на поверхности изображения и расплывается на ней по мере удаления электрона от поверхности металла. В результате интегрирования уравнения Пуассона получено аналитическое выражение для нелокального кулоновского потенциала дырки. Затем этот нелокальный обменно-корреляционный потенциал  $v_{xc}^{NL}(z)$  сшивался на плоскости изображений с локальным обменно-корреляционным потенциалом  $v_{xc}^{LD}$ .

Применяя данный подход к металл-диэлектрическим сэндвичам (рисунок), запишем

$$v_{xc}(z) = \begin{cases} v_{xc}^{NL,l}(z), & z \leq Z^l, \\ v_{xc}^{LD}(z), & Z^l \leq z \leq Z^r, \\ v_{xc}^{NL,r}(z), & z \geq Z^r, \end{cases} \quad (1)$$

**Таблица 1.** Примеры материалов простейших покрытий или подложек [6]

Параметр	He	Ne	Ar	Kr	Xe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si
$\epsilon$	1.10	1.20	1.50	1.65	1.90	4	9	13
$\chi$ , eV	-1.0	0.10	0.20	0.45	0.68	1.1	1.35	4.05

где  $Z^l = -L/2 - z_0^l$ ,  $Z^r = L/2 + z_0^r$  — положения плоскостей изображений ( $z_0^{l,r} > 0$  отсчитываются от левой и правой границы пленки толщиной  $L$ );

$$v_{xc}^{NL,l} = -\chi^l + \frac{1 - [1 - (z - Z^l)/(4\lambda_l)] e^{(z-Z^l)/\lambda_l}}{4\epsilon_l(z - Z^l)}, \quad (2)$$

$$v_{xc}^{NL,r} = -\chi^r - \frac{1 - [1 + (z - Z^r)/(4\lambda_r)] e^{-(z-Z^r)/\lambda_r}}{4\epsilon_r(z - Z^r)}. \quad (3)$$

Например, выражение (3) при  $z \rightarrow \infty$  имеет асимптотику  $\{-\chi^r - [4\epsilon_r(z - Z^r)]^{-1}\}$  — потенциал изображения. Используются единицы Хартри,  $e = \hbar = m = 1$ .

Из условия непрерывности потенциала (1) и его производных в  $z = Z^l, Z^r$  получим простые соотношения

$$\lambda_{l,r} = -\frac{3}{16\epsilon_{l,r} [v_{xc}^{LD}(Z^{l,r}) + \chi^{l,r}]}, \quad (4)$$

$$\frac{|dv_{xc}^{LD}/dz|_{z=Z^{l,r}}}{[v_{xc}^{LD}(z^{l,r}) + \chi^{l,r}]^2} = \frac{16}{9} \epsilon_{l,r}. \quad (5)$$

Выражение (5) используется как уравнение для нахождения  $z_0^{l,r}$ . Величины  $z_0^{l,r}$  слева и справа от пленки вычисляются на каждой итерации решением уравнений Кона–Шема. Напомним, что  $v_{xc}(z)$ , как и электростатический потенциал  $\phi(z)$ , являются компонентами эффективного (кулоновского) потенциала  $v_{eff}(z)$ . Таким образом, эффективный потенциал сшивается самосогласованно с потенциалом мнимого изображения, точным на больших расстояниях от поверхности металлической пленки. Для полубесконечного металла, полагая формально  $\epsilon = 1$  и  $\chi = 0$ , получаем формулы работы [5].

Модернизация обменно-корреляционного потенциала, как и наличие  $\chi$  в (2) и (3), не приводит к изменениям формул итерационной схемы, предложенной в [2]. Величина  $\chi$  в схему самосогласованных вычислений контактных профилей, насколько нам известно, вводится впервые.

Применим данный подход для трех образцов с „идеальными“ интерфейсами: пленок Al на SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также сэндвича SiO<sub>2</sub>/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В работе [2] они обозначаются как  $\{1|Al|\epsilon_r\}$  и  $\{\epsilon_l|Al|\epsilon_r\}$ . Для них используем значения  $\chi^{l,r}$  из табл. 1 [6].  $\chi^l = 0$  и  $\epsilon_l = 1$  для металл-вакуумного интерфейса.

Учет зонной структуры диэлектрика требует переопределения работы выхода электронов из пленки: в отличие от работы выхода для пленки в вакууме

$$W = -\epsilon_F \quad (6)$$

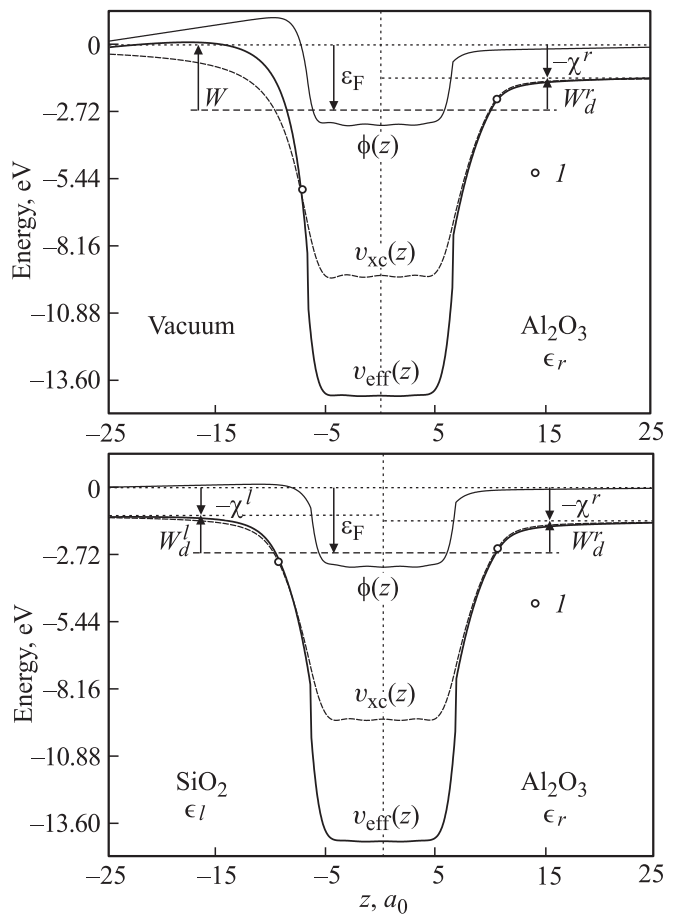
работа выхода для пленки в диэлектрическом окружении

$$W_d^{l,r} = -\epsilon_F - \chi^{l,r}. \quad (7)$$

Величина  $W_d$  представляет собой барьер Шоттки (высоту потенциального барьера на границе металл–диэлектрик), методики измерений которого хорошо известны. Возможны случаи контактов разных материалов:  $|\epsilon_F| > \chi^{l,r}$  и  $|\epsilon_F| \leq \chi^{l,r}$ . Отметим, что в формулах (6) и (7) величины  $\epsilon_F$  отличаются друг от друга, если они вычислены для пленки в разных окружениях.

3. Уравнения Кона–Шема (с учетом формул (1)–(4)) совместно с уравнением Пуассона решались численно для модели стабильного желе металлической пленки в диэлектрическом окружении (детали см. в [2]). В качестве иллюстрации на рисунке представлены результаты самосогласованных вычислений профилей потенциалов.

Для ответа на вопрос, не являются ли величины  $\chi^{l,r}$  вариационными параметрами, вычисления проведены при  $\chi^{l,r} = 0$  для всех трех структур. Оказалось, что от модернизации  $v_{xc}$  фактически не зависит ни



Самосогласованные профили электростатического, обменно-корреляционного и эффективного потенциалов для структуры вакуум/Al(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и слоистой структуры SiO<sub>2</sub>/Al(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Толщина пленки  $L = 3$  ML.  $I$  — координаты сшивки нелокального и локального потенциалов.

**Таблица 2.** Результаты вычислений для пленок Al на SiO<sub>2</sub> (верхнее значение), Al на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (среднее значение) и сэндвича SiO<sub>2</sub>/Al(111)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (нижнее значение)

$L, ML$	$z_0^l, a_0$	$z_0^r, a_0$	$\lambda^l, a_0$	$\lambda^r, a_0$	$W_d^l, eV$	$W_d^r, eV$	$\gamma, \text{erg/cm}^2$
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

Примечание.  $L$  — толщина пленки;  $z_0^l$  и  $z_0^r$  — расстояния от пленки до левой и правой плоскостей изображения;  $\lambda^l$  и  $\lambda^r$  — вариационные параметры распределений обменно-корреляционной дырки при  $z \leq Z^l$  и  $z \geq Z^r$ ;  $W_d^l$  и  $W_d^r$  — барьер Шоттки для SiO<sub>2</sub>/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, для Al/SiO<sub>2</sub> и Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> величина  $W_d^l$  равна  $W$  — работе выхода в вакуум;  $\gamma$  — усредненная по двум боковым поверхностям удельная поверхностная энергия [2].

поведение потенциала  $v_{\text{eff}}(z)$  внутри пленки, ни положение  $\epsilon_F$ . От подобных манипуляций существенно зависят только параметры  $z_0^{l,r}$ ,  $\lambda^{l,r}$  и крылья ямы. В целом зависимость  $v_{\text{eff}}(z)$  вне ямы обусловлена не только наличием зоны проводимости ( $\chi \neq 0$ ) в диэлектрике, но и нелокальностью  $v_{\text{xc}}$ .

Оказалось также, что использование нелокального обменно-корреляционного потенциала в итерационной процедуре приводит к существенному подавлению слева в вакууме потенциального „бугра“ в эффективном (но не в электростатическом) потенциале (см. рисунок). Наличие такого бугра было обнаружено в [2].

В табл. 2 приведены результаты расчетов для трех образцов с нанопленками Al(111) (с толщиной в монослоях (ML); 1 ML = 4.4 $a_0$  для Al(111)). Проведены также вычисления для неограниченных систем ( $L = \infty$ ):  $W_d^r = 1.84$  и 1.29 eV для Al/SiO<sub>2</sub> и Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответственно. Однако эти вычисления не учитывают наличия слева металл-вакуумного интерфейса. Поэтому сравне-

ние этих значений с данными табл. 2 некорректно, так как результат зависит от среднего значения диэлектрической постоянной  $\langle \epsilon \rangle = (\epsilon_l + \epsilon_r)/2$ , а не только от  $\epsilon_r$  [2].

Наши результаты указывают на возможность управления барьером Шоттки, изменяя толщину пленки металла (в МОП-технологиях<sup>1</sup> толщина затворного оксида является инструментом для контроля эффектов в канале). Для тока автополевой эмиссии, как и в модели Фаулера–Нордгейма, определяющим является пространственный профиль эффективного потенциала, сложенного с внешним электростатическим потенциалом  $\varphi_{\text{ext}}(z)$ , начиная с точек  $z = Z^{l,r}$ .

Проведем сравнения с экспериментальными данными. Наше расчетное значение работы выхода грани Al(111)/вакуум — 4.12 eV, экспериментальные значения для Al(111) составляют от  $3.11 \pm 0.10$  до  $4.26 \pm 0.03$  eV [7], а для поликристаллического Al — 4.28 eV [8]. Значения  $\chi = 3.03 \pm 0.1$ ,  $3.3 \pm 0.1$  eV в [9] для SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответственно отличаются от данных табл. 1. Измеренный барьер Шоттки [9] для Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> равен  $3.5 \pm 0.1$  eV. Отметим, что экспериментальные значения работы выхода Au и Al в [7] близки друг к другу, а в [8] различаются почти на 1 eV.

С другой стороны, измеренный в [10] барьер Шоттки для Al, Ag, Cu на тонкой (толщиной 35 nm) пленке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> равен 1.66, 1.72, 1.80 eV соответственно. Это согласуется с 1.5 eV для Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в [6]. В [6] также рекомендуется  $W_d = 3.19$  eV для Al/SiO<sub>2</sub>.

В соответствии с вычислениями в [2] к режиму  $|\epsilon_F| \leq \chi^{l,r}$  следует отнести значения  $W_d = 0.5–0.8$  eV для 15 металлов, напыленных на Si [6]. В [11] высота барьера менялась от 0.6 до 0.49 eV с увеличением толщины пленки Ti/Si от 50 до 90 nm. Данные измерений являются неоднозначными.

К сожалению, проделать вычисления для режима контактов  $|\epsilon_F| \leq \chi^{l,r}$  нам пока не удастся. Тем не менее мы надеемся на правильную оценку размерного поведения характеристик пленок в контакте с диэлектриками, для которых значения  $\epsilon$  и  $\chi$  невелики.

**4.** В заключение сформулируем следующие методические выводы.

Введение нелокального потенциала существенно не влияет на положение уровня Ферми в металлической пленке, граничащей с диэлектриком.

Учет зоны проводимости в диэлектрике и самосогласования формы ямы для электронов пленки меняет спектр (число подзон) и плотность состояния, а следовательно и величину матричных элементов оптических переходов и соответственно коэффициент оптического поглощения [12]. Равновесный профиль электронов и электростатического потенциала необходим для расчета автополевой эмиссии электронов и аннигиляционных характеристик позитронов в наноструктурах.

<sup>1</sup> МОП — металл–оксид–полупроводник.

## Список литературы

- [1] K. Hirabayashi. Phys. Rev. B **3**, 4023 (1971).
- [2] А.В. Бабич, В.В. Погосов. ФТТ, **55** 177 (2013).
- [3] A. Rubio, L. Serra. Phys. Rev. B **48**, 18 222 (1993).
- [4] L.A. Constantin, J.M. Pitarke. Phys. Rev. B **83**, 075 116 (2011).
- [5] P.A. Serena, J.M. Soler, N. Garcia. Phys. Rev. B **34**, 6767 (1986).
- [6] Э.Х. Родерик. Контакты металл–полупроводник. Радио и связь, М. (1982). 208 с.
- [7] В.С. Фоменко. Эмиссионные свойства химических элементов и их соединений. Наукова думка, Киев (1980). 339 с.
- [8] H.B. Michaelson. J. Appl. Phys. **48**, 4729 (1977).
- [9] J.C. Brewer, R.J. Walters, L.D. Bell, D.B. Farmer, R.G. Gordon, H.A. Atwater. Appl. Phys. Lett. **85**, 4133 (2004).
- [10] K. Singh, S.N.A. Hammond. Turkish J. Phys. **22**, 315 (1998).
- [11] M. Jang, J. Lee. ETRI Journal **24**, 461 (2002).
- [12] В.П. Курбацкий, А.В. Коротун, В.В. Погосов, Е.В. Васютин. ФТТ **50**, 909 (2008); V.P. Kurbatsky, V.V. Pogosov. Phys. Rev. B **81**, 155 404 (2010).