

Эволюция электронных состояний тонких Ca(001) пленок в сильных электростатических полях

© Г.В. Вольф, Д.В. Федоров

Физико-технический институт Уральского отделения Российской академии наук,
426001 Ижевск, Россия

E-mail: wolf@otf.fti.udmurtia.su

(Поступила в Редакцию 21 июня 2004 г.

В окончательной редакции 24 сентября 2004 г.)

В подходе теории функционала электронной плотности исследована трансформация электронных состояний Ca(001) пленки в сильных электростатических полях. Показано, что для избыточного заряда пленки обоих знаков в широком интервале полей имеет место „закрепление“ уровня Ферми относительно дна зоны проводимости. При положительном заряде изменение величины плотности состояний на уровне Ферми незначительно, но происходит смена знака ее энергетической производной с ростом избыточного заряда пленки. В отрицательно заряженной пленке Ca(001) изменение величины плотности состояний на уровне Ферми играет ведущую роль в стабилизации ширины занятой части полосы проводимости, что должно проявляться в термодинамических и кинетических свойствах электронов отрицательно заряженных размерно-квантованных Ca(001) пленок.

Работа выполнена в рамках программы президиума РАН „Низкоразмерные квантовые наноструктуры“.

Важную роль в формировании физических свойств металла в сильном внешнем электростатическом поле может играть изменение электронной структуры его поверхности [1,2]. Большой интерес представляет характер трансформации электронных состояний на уровне Ферми E_F при зарядке металлических пленок. Подходящим объектом для изучения подобных явлений может служить кальций. В электронейтральных кристаллах этого металла уровень Ферми лежит вблизи экстремумов локальных плотностей состояний s -, p - и d -типа. В тонких пленках Ca(001) плотность поверхностных состояний также имеет пик в окрестности E_F [3,4]. Приложенное поле, меняющее потенциал в пределах глубины проникновения, может привести к перераспределению носителей тока, изменению их кинетических и термодинамических характеристик [5,6].

Известно очень мало работ, посвященных расчетам электронной структуры реальных металлов во внешних электростатических полях [7–12].¹

Можно выделить две основные причины этого. Первая носит в основном технический характер и связана с далекодействующим характером кулоновского взаимодействия. При применении методов расчета электронной структуры электронейтральных кристаллов к заряженным кристаллам стандартный процесс самосогласования, являющийся неотъемлемой частью нахождения электронного отклика металлов, не сходится [13–15]. Поэтому необходима разработка специальных моделей и методов расчета электронных состояний заряженных кристаллов. С этой целью для массивных кристаллов в работах [16,17] был развит метод потенциала по-

гружения. Нами разработан метод самосогласованного расчета электронейтральных и заряженных пленок, явно учитывающий сильное электронное экранирование электростатического поля на поверхности металла [11].

Вторая причина связана с нулевой напряженностью внешнего электростатического поля в глубине металла. Вследствие этого в массивных металлических кристаллах, помещенных во внешнее поле, эволюционирующая часть полной плотности электронных состояний $n(E)$, связанная лишь с поверхностным вкладом, мала по сравнению с объемным вкладом и незначительно влияет на физические свойства образца.² Иная ситуация складывается в размерно-квантованных пленках, состоящих из 5–20 атомных слоев. В этом случае объемный и поверхностный вклады в $n(E)$ сравнимы, и возможно сильное изменение электронных состояний на E_F и связанных с ними физических свойств.

Настоящая работа, насколько нам известно, — первое исследование эволюции плотности электронных состояний тонкой пленки реального металла, помещенной в сильное электростатическое поле.

1. Постановка задачи и детали вычислений

Электронная структура заряженных Ca(001) пленок рассчитывалась в подходе теории функционала электронной плотности (ТФЭП) [18] новым методом [11], учитывающим характер электронной экранировки на поверхности металла. Следует отметить, что сегодня,

² Исключение составляют поверхностно-чувствительные эффекты. Например, интенсивность генерации второй гармоники электромагнитного излучения при его отражении от кубического кристалла всецело определяется поверхностной трансформацией электронных состояний.

¹ Работ по электростатическому отклику металлов, выполненных в модели желе больше. Однако эта модель слишком груба и используется в основном для определения профиля электронной плотности вблизи поверхности металла.

по-видимому, только ТФЭП позволяет осуществить учет обменно-корреляционных эффектов в электронном отклике неоднородных систем со сложной зонной структурой [19].

Подлежащая решению система самосогласованных уравнений имеет вид³

$$\begin{aligned} \{-\Delta + V[\varrho(\mathbf{r}, q)]\} \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, q) &= E_n(\mathbf{k}, q) \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, q), \\ \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n, q) &= \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_n) \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, q), \\ \int_{\Omega} |\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, q)|^2 d\mathbf{r} &= 1, \quad \varrho(\mathbf{r}, q) = \sum_{n, \mathbf{k}} |\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, q)|^2, \end{aligned} \quad (1)$$

где \mathbf{k} — двумерный приведенный квазиимпульс, \mathbf{R}_n — вектор трансляции решетки Бравэ рассматриваемой пленки, q — число „нескомпенсированных“ электронов в элементарной ячейке пленки Ω . При вычислении электронной плотности $\varrho(\mathbf{r}, q)$ суммирование ведется по всем состояниям с энергиями $E_n(\mathbf{k}, q)$, лежащими ниже уровня Ферми $E_F(q)$.

Эффективный потенциал $V[\varrho(\mathbf{r}, q)]$ представляет собой сумму кулоновского и обменно-корреляционного вкладов. Кулоновский вклад вычислялся по методу работы [20], в котором явно учтена электронейтральность объема металлической пленки. Данное обстоятельство обеспечивает сходимость процесса самосогласования при расчете электронных состояний заряженных пленок. Обменно-корреляционный вклад в $V[\varrho(\mathbf{r}, q)]$ находился в приближении локальной плотности с использованием интерполяционной формулы Хедина–Лундквиста с параметрами, приведенными в работе [21].

Для электронейтральной системы ($q = 0$) граничные условия для $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, q)$ естественно связаны с нулевой асимптотикой эффективного потенциала. Соответствующая асимптотика волновых функций дискретного спектра — убывающая экспонента. В случае заряженной пленки при удалении от поверхности металла в вакуум электростатический потенциал, подобно потенциалу заряженной плоскости, линейно зависит от расстояния [20]. Поэтому для возможности рассмотрения нескомпенсированных зарядов обоих знаков в рамках стационарных состояний в вакууме на расстоянии z_B от поверхности пленки, где электронная плотность пренебрежимо мала, ставился бесконечно высокий потенциальный барьер. Как показано в работах [14,22], при достаточном удалении барьера и выполнении условия $V[\varrho(x, y, z_B, q)] > E_F(q)$ его влияние на энергии занятых состояний пренебрежимо мало. Подробное описание использованного метода расчета изложено в [11].

Постоянная решетки во всей пленке кальция полагалась равной ее значению в массивном кристалле $A_{Ca} = 10.5296$ а.е. и не менялась с изменением заряда пленки, что может быть в некоторой степени оправдано пренебрежимо малым влиянием эффекта поверхностной релаксации на поверхностную плотность электронных состояний электронейтральной Ca(001) пленки [3].

Предельные значения напряженности электростатического поля \mathbf{E} , рассмотренные в данной работе ($|q| \leq 0.3$; $|\mathbf{E}| \leq 1.75 \cdot 10^{10}$ V/m), велики, но вполне достижимы, например, на поверхности электродов электрохимической ячейки [14].

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена эволюция плотности занятых электронных состояний полосы проводимости положительно заряженных пленок Ca(001). Изменения $n(E, q)$; с ростом заряда $Q = qe^-$ (здесь e^- — заряд электрона) совершенно не согласуются с простыми представлениями, основанными на эмпирической модели „жесткой зоны“ [23]. Наши расчеты показывают, что в пятислойной пленке Ca(001) во всем интервале исследуемых зарядов (вплоть до 3 избыточных электронов в 10 ячейках пленки) ширина заполненной части зоны проводимости $\Delta(q)$ меняется не более чем на 0.048 eV, что составляет около 1% от $\Delta(q = 0)$. Таким образом, во всем интервале изменения положительного заряда имеет место своеобразный пиннинг (закрепление) уровня Ферми вблизи пика a (рис. 1), который, согласно данным работы [4], попадает в область энергетической локализации одного из поверхностных состояний (a_1 на рис. 1). Стабильность величины $\Delta(q)$ связана с трансформацией $n(E, q)$ в областях энергий поверхностных состояний a_5, a_4 и a_3 (рис. 1), полученных в [4]. Рост числа электронов в окрестности состояния a_3 (пик b на рис. 1) почти полностью компенсируется убылью электронов вблизи поверхностных состояний a_4 (пик c) и a_5 (пик e). Детальная картина эволюции $E_F(q)$ и $n(E, q)$ вблизи уровней Ферми положительно заряженных пленок представлена на рис. 2. Видно, что измене-

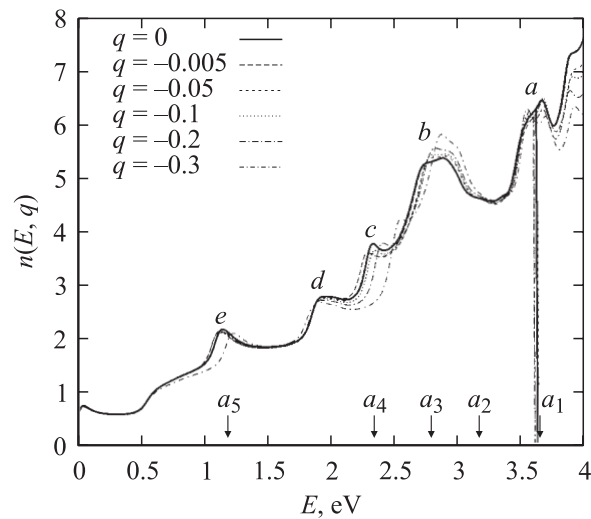


Рис. 1. Плотность состояний занятой части полосы проводимости электронейтральной и положительно заряженных ($Q > 0$) пленок Ca(001). Вертикальные линии показывают положения уровня Ферми $E_F(q)$ относительно дна зоны.

³ Использована атомная система единиц с энергией в Ry.

ния $n(E_F, q)$ не превосходят 0.26 states/(cell·eV) (число состояний, приходящееся на элементарную ячейку и единичный энергетический интервал в eV) или 4.1% от $n(E_F, q = 0)$. Следовательно, термодинамика электронов проводимости (электронные вклады в энтропию, теплоемкость, коэффициент температурного расширения и т.п.) практически не меняется при положительной зарядке пленке. Из кривых, приведенных на рис. 2, можно заметить, что с ростом положительного заряда пленки энергетическая производная плотности электронных состояний на уровне Ферми меняет знак. Для $|q| \leq 0.1 \partial n(E_F, q)/\partial E > 0$, в то время как для $0.2 \leq |q| \leq 0.3 \partial n(E_F, q)/\partial E < 0$. Это может оказаться важным при рассмотрении температурной зависимости химического потенциала, термоэлектрических явлений в заряженных пленках металлов [6].

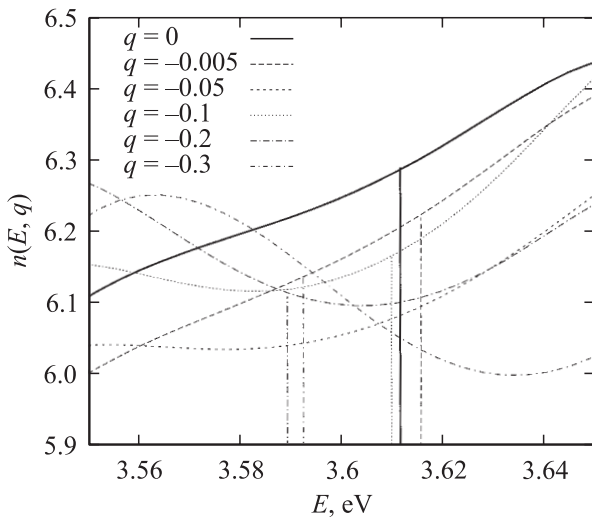


Рис. 2. Плотность электронных состояний на уровне Ферми положительно заряженных пленок Ca(001).

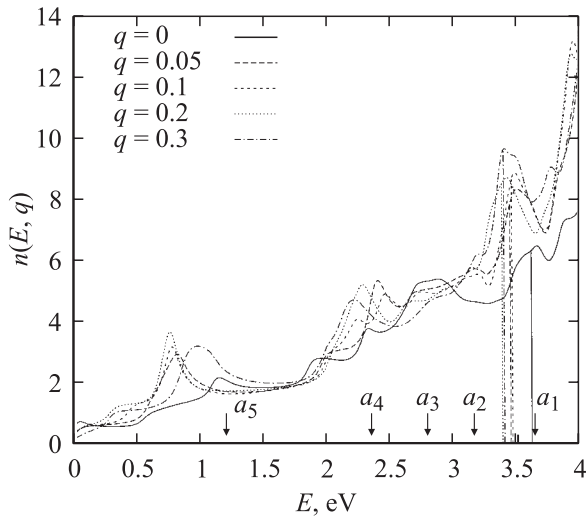


Рис. 3. Занятая часть полосы проводимости электронейтральной и отрицательно заряженных ($Q > 0$) пленок Ca(001).

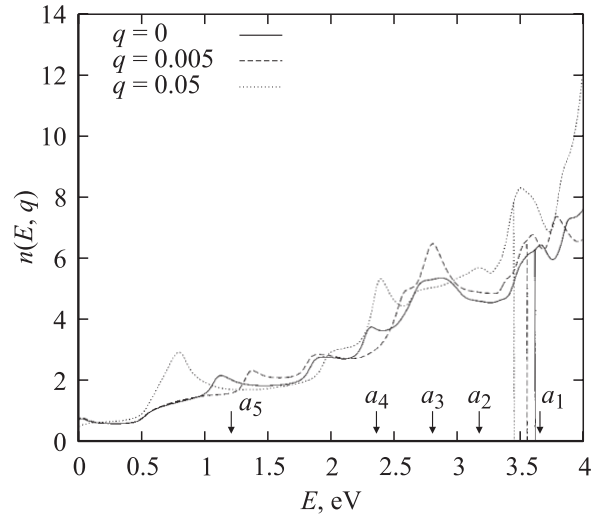


Рис. 4. Энергетическое перераспределение отрицательного экранирующего заряда Ca(001) пленки при малых q .

При отрицательном заряде пленки ($q > 0$) эволюция плотности состояний имеет несколько иной характер. Пиннинг $E_F(q)$ в области энергий поверхностного состояния a_1 сохраняется, но $\Delta(q)$ изменяется на 0.23 eV, что на порядок больше, чем в случае положительного заряда, и составляет 6.4% от $\Delta(q)$ электронейтральной пленки (рис. 3). Основные изменения $n(E, q)$ возникают уже при умеренных отрицательных зарядах. Наличие одного избыточного электрона в 20 ячейках пленки ($q = 0.05$) приводит к значительному (около 27%) повышению плотности состояний на уровне Ферми. Заметно возрастает $n(E, q)$ в области поверхностных резонансов a_4 и a_5 (рис. 3). Интересно, что при очень малых отрицательных зарядах ячейки пленки ($q = 0.005$) весьма сильно возмущаются электронные состояния в окрестности поверхностного состояния a_3 электронейтральной пленки. С ростом q происходит переэкранирование, и уже при $q = 0.05$ превалирует увеличение числа электронов вблизи максимумов a_4 и a_5 поверхностной плотности состояний электронейтральной пленки Ca(001) [4] (рис. 4). При $q \geq 0.05$ общая структура $n(E, q)$ заполненной части зоны проводимости пленки Ca(001) стабилизируется (рис. 3). Изменения $\Delta(q)$ не превосходят 0.08 eV. Это обеспечивается не только трансформацией $n(E, q)$ вблизи энергетической локализации поверхностных состояний a_4 и a_5 , но и ее существенным ростом на уровне Ферми. Из данных, приведенных на рис. 5, видно, что в исследуемом диапазоне отрицательных зарядов $n(E_F, q)$ меняется на 3.362 states/(cell·eV), что составляет 53.4% от $n(E_F, q = 0)$. Соответственно электронный вклад в теплоемкость пленки $C_v^{(e)}(q) \sim n(E_F, q)$ [6] возрастает более чем в 1.5 раза.⁴ Аналогично изменяются и другие

⁴ Заметим, что для положительного заряда $|q| \leq 0.3$ изменения электронной теплоемкости практически нет ($C_v^{(e)}(q)/C_v^{(e)}(0) \leq 1.04$).

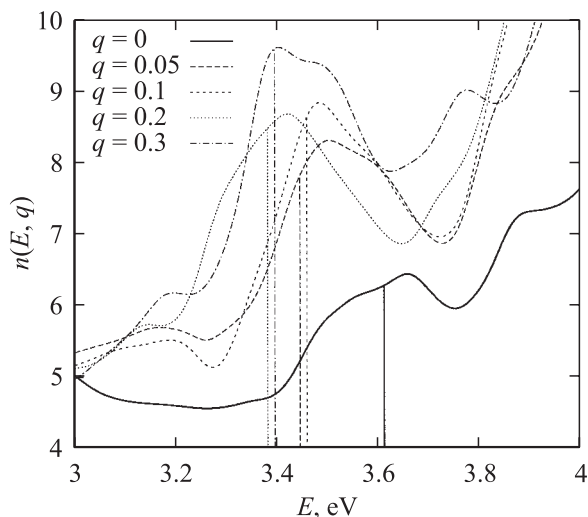


Рис. 5. Плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми отрицательно заряженных пленок Ca(001).

физические величины, зависящие от плотности электронных состояний на уровне Ферми. В отличие от случая положительно заряженной пленки в исследованной области отрицательного заряда энергетическая производная от $n(E, q)$ сохраняет знак на уровне Ферми.

Таким образом, как при положительном, так и при отрицательном зарядах пленки Ca(001) имеет место пиннинг $E_F(q)$ вблизи поверхностного состояния, попадающего на E_F электронейтральной пленки. Однако, если в случае положительного заряда стабильность $\Delta(q)$ обеспечивается распределением поверхностных электронов с энергиями, лежащими в глубине зоны проводимости пленки, при отрицательном заряде большую роль играет рост числа электронов на уровне Ферми. Это должно сказываться на термодинамических и кинетических характеристиках электронов отрицательно заряженных пленок Ca(001).

Список литературы

- [1] D.M. Kolb, W. Boek, Kai-Ming Ho, S.H. Liu. *Phys. Lett.* **47**, 26, 1921 (1981).
- [2] П.П. Борисков, А.А. Величко, А.Л. Пергамент, Г.Б. Стефанович, Д.Г. Стефанович. *Письма в ЖТФ* **28**, 10, 13 (2002).
- [3] L. Ley, G.P. Kerker, N. Martensson. *Phys. Rev. B* **23**, 6, 2710 (1981).
- [4] Г.В. Вольф, Д.В. Федоров. *ФТТ* **45**, 10, 1913 (2003).
- [5] Ю.Ф. Комник. *Физика металлических пленок*. Атомиздат, М. (1979). 155 с.
- [6] И.М. Лифшиц, М.Я. Азбель, М.И. Каганов. *Электронная теория металлов*. Наука, М. (1971). С. 415.
- [7] J.E. Inglesfield. *Surf. Sci.* **188**, 3, L701 (1987).
- [8] G.C. Aers, J.E. Inglesfield. *Surf. Sci.* **217**, 1/2, 367 (1989).
- [9] В.М. Силкин, Л. Юрчишин, Е.В. Чулков, М. Стенслицкая. *Поверхность* **7**, 36 (1994).
- [10] S. Clarke, J.E. Inglesfield, M. Nekovee, P.K. de Boer. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 16, 3571 (1998).

- [11] Г.В. Вольф, Д.В. Федоров. *ФТТ* **43**, 3, 385 (2001).
- [12] A.Y. Lozovoi, A. Alavi, J. Kohanoff, R.M. Lynden-Bell. *J. Chem. Phys.* **115**, 4, 1661 (2001).
- [13] N.D. Lang, W. Kohn. *Phys. Rev. B* **1**, 12, 4555 (1970).
- [14] P. Gies, R.R. Gerhardts. *Phys. Rev. B* **33**, 2, 982 (1986).
- [15] F. Schreier, F. Rebertrast. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20**, 17, 2609 (1987).
- [16] J.E. Inglesfield. *J. Phys. C* **14**, 26, 3795 (1981).
- [17] J.E. Inglesfield, G.A. Benesh. *Phys. Rev. B* **37**, 12, 6682 (1988).
- [18] В. Кон, П. Вашишта. В кн.: *Теория неоднородного электронного газа*. Мир, М. (1987). С. 86.
- [19] А. Уильямс, У. Барт. В кн.: *Теория неоднородного электронного газа*. Мир, М. (1987). С. 191.
- [20] Г.В. Вольф, Д.В. Федоров. *Поверхность* **5**, 105 (1998).
- [21] O. Gunnarson, B.I. Lundqvist. *Phys. Rev. B* **13**, 10, 4274 (1976).
- [22] P. Gies, R.R. Gerhardts. *Phys. Rev. B* **31**, 10, 6843 (1985).
- [23] J. Friedel. *Nuovo Cimento. Suppl.* **7**, 2, 287 (1958).