

Аналитическая модель размерных осцилляций энергетических и силовых характеристик субатомных металлических пластинок

© В.П. Курбацкий, В.В. Погосов

Запорожский национальный технический университет,
69063 Запорожье, Украина

E-mail: vpogosov@zstu.edu.ua

(Поступила в Редакцию 6 мая 2003 г.)

В модели свободных электронов и потенциальной ямы конечной глубины для протяженной пластины толщиной L проведено разложение энергетических характеристик по степеням $1/L$. Дан анализ ошибок, возникающих в каждом порядке разложения. По точным формулам рассчитаны размерные зависимости работы выхода электронов и электронной силы для пластинок Al, Au, Ag и Na. Утверждается, что работа выхода электронов из низкоразмерных металлических структур всегда меньше работы выхода из полубесконечного металла.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Украины (проект № 06113).

Варианты аналитического подхода к определению плотности состояний и энергии Ферми в модели свободных электронов для металлических пленок были предложены авторами [1,2]. Использование правила суммирования Эйлера–Маклорена позволило провести аналитические вычисления только в модели бесконечно высокого поверхностного барьера. В рамках тех же представлений для пластинки указывалось на возможность квантования контактной разности потенциалов [3], а также давалось объяснение скачков упругой силы точечного контакта [4–6], обнаруженных экспериментально в [7,8]. Однако определение работы выхода электронов выходит за рамки этой простейшей модели.

Существующие детальные вычисления (в том числе и *ab initio*) не дают однозначного ответа на вопрос о характере размерной зависимости работы выхода изолированных пленок и нитей, а ее осцилляции получаются нефизически большими [9–14]. Работа выхода слоев Ag (в количестве от 1 до 12) на подложке Fe(100) была измерена недавно в [15].

В эксперименте [7] исследования точечного контакта золотых образцов в процессе его „удлинения“ вплоть до разрыва показали, что осцилляции его упругих констант возникают одновременно со скачкообразным изменением контактанса. „Размерность“ контакта должна меняться во время размыкания цепи. И если в момент образования контакта его можно представить как пластинку, вставленную в контакт, то в момент разрыва это проволочка или нить. Таким образом, при проведении эксперимента следует говорить о переходе от 2D- (или 0D) к 1D-открытой электронной системе.

В данной статье построена аналитическая теория для размерно-зависящих энергетических и силовых характеристик металлической пластинки в рамках элементарных одночастичных представлений, без применения формулы суммирования Эйлера–Маклорена. Простая модель позволяет исправить или уточнить предложенные ранее теории и рассчитать размерные осцилляции работы выхода и упругой силы. Предположение наличия

идеальной пластической деформации дает возможность считать объем пластинки при растяжении постоянным, что позволяет провести сравнение с результатами эксперимента [7]. Тепловые эффекты не учитываются.

1. Формулировка задачи

Исследуется тонкая металлическая пленка, толщина которой L_z (порядка фермиевской длины волны λ_F^0) намного меньше других размеров: $L_x \gg L_z$, $L_y \gg L_z$, так что дискретность спектра проекций импульса электрона p_x и p_y не влечет за собой никаких наблюдаемых последствий. Для типичной концентрации электронов в металле $\lambda_F^0 \simeq 0.5$ nm.

Профиль потенциальной энергии электронов внутри пластины в первом приближении можно представить в виде прямоугольного потенциального ящика со сторонами L_x , L_y , L_z и постоянной глубиной U_0 . В результате решения уравнения Шредингера для такого потенциала получается набор волновых чисел электрона $k_{xj} = 2\pi j/L_x$, $k_{ys} = 2\pi s/L_y$ ($j, s = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$) и k_{zi} ($i = 1, 2, 3, \dots$), которые являются корнями уравнения

$$k_{zi}L_z = -2 \arcsin(k_{zi}/k_0) + \pi i, \quad (1)$$

где $\hbar k_0 = \sqrt{2mU_0}$, m — масса электрона.

Набор волновых чисел определяет значения энергии электрона

$$E_{ijs} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_{xj}^2 + k_{ys}^2 + k_{zi}^2).$$

Поскольку $E_{ijs} < U_0$, количество возможных состояний электрона ограничено.

Удобно перейти к безразмерным величинам, выбрав в качестве единицы энергии U_0 , а в качестве единицы длины — k_0^{-1} . Введем следующие обозначения:

$$\xi_i = k_{zi}/k_0, \quad \xi_{xj} = k_{xj}/k_0, \quad \xi_{ys} = k_{ys}/k_0,$$

$$l = k_0L_z/\pi, \quad l_x = k_0L_x/2\pi, \quad l_y = k_0L_y/2\pi.$$

При таком выборе единиц энергия может быть интерпретирована как квадрат радиус-вектора состояния в ξ -пространстве $\xi_{ijs}^2 = \xi_{xj}^2 + \xi_{ys}^2 + \xi_i^2$, причем $\xi_{ijs} \leq 1$.

Уравнение (1) приобретает вид

$$l\xi_i = -\frac{2}{\pi} \arcsin \xi_i + i. \quad (2)$$

Заметим, что не только корни уравнения (2), но и число уровней в потенциальной яме полностью определяется шириной l : $i_{\max} = [l] + 1$, где $[a]$ означает целую часть a . Выясним, как распределены состояния электронов.

2. Распределение состояний в ξ -пространстве. Плотность состояний

Оценим интервал $\Delta\xi$ изменения величины ξ_z с учетом того, что промежуток между двумя последовательными значениями квазинепрерывного спектра ξ_x и ξ_y мал: $\Delta\xi_x = \xi_{xj+1} - \xi_{xj} = 1/l_x$, $\Delta\xi_y = 1/l_y$. Из уравнения (2) находим, что при интересующих нас достаточно больших l интервал изменения величины ξ_z

$$\Delta\xi \approx l^{-1}. \quad (3)$$

При оговоренных нами соотношениях между размерами пленки из (3) следует $\Delta\xi \gg \Delta\xi_x, \Delta\xi_y$. Получается, что возможные состояния электрона $\{\xi_{xj}, \xi_{ys}, \xi_i\}$ образуют в ξ -пространстве систему параллельных плоскостей $\xi_z = \xi_i$, причем плотность распределения состояний на всех плоскостях одинакова и составляет

$$\sigma = 2/(\Delta\xi_x \Delta\xi_y) = 2l_x l_y. \quad (4)$$

Множитель 2 учитывает два возможных значения проекции спина электрона.

Заполнение состояний электронами начинается с точки $\{0, 0, \xi_1\}$ и осуществляется в порядке возрастания радиус-вектора, т.е. роста энергии состояний. В результате оказывается, что все занятые электронами состояния заключены в области ξ -пространства, ограниченной плоскостью $\xi_z = \xi_1$ и полусферой радиуса $\xi_F = \sqrt{E_F/U_0}$, где E_F — энергия Ферми, равная максимальной энергии занятых состояний.

Занятые состояния распределены с плотностью σ на кругах, образованных пересечением полусферы Ферми с плоскостями $\xi_z = \xi_i$, $i = 1, 2, \dots, i_F$ (рис. 1). Площадь этих кругов $S_i = \pi(\xi_F^2 - \xi_i^2)$. Число занятых состояний, совпадающее с числом валентных электронов в пленке, равно

$$N = \sigma \sum_{i=1}^{i_F} S_i = 2l_x l_y \sum_{i=1}^{i_F} \pi (\xi_F^2 - \xi_i^2), \quad (5)$$

где i_F — число заполненных уровней в потенциальном ящике.

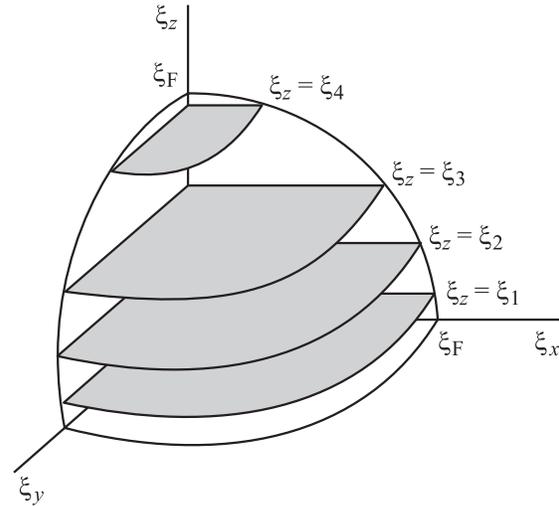


Рис. 1. Геометрическая схема заполнения электронных состояний в ξ -пространстве.

Число занятых состояний, отнесенное к единичному объему, есть

$$\nu \equiv \frac{N}{l_x l_y l} = \frac{2\pi}{l} \left(i_F \varepsilon_F - \sum_{i=1}^{i_F} \xi_i^2 \right), \quad (6)$$

где для энергии Ферми использовано обозначение $\varepsilon_F \equiv E_F/U_0 = \xi_F^2$.

По определению, плотность состояний $\rho(E)$ — число состояний, приходящееся на единичный интервал энергии вблизи значения E и отнесенное к единичному объему металла. Чтобы получить эту величину, представим (6) в виде

$$\nu = \frac{2\pi}{l} \left(i_\varepsilon \varepsilon - \sum_{i=1}^{i_\varepsilon} \xi_i^2 \right) \quad (7)$$

и будем интерпретировать ν как число состояний (на единицу объема) с энергией, не превышающей ε . Здесь i_ε — номер наибольшего из корней ξ_i уравнения (2), удовлетворяющих условию $\xi_i^2 \leq \varepsilon$. Функция $i_\varepsilon(\varepsilon) = \text{const}$ внутри каждого интервала (ξ_i^2, ξ_{i+1}^2) , $i = 1, 2, \dots, [l]$, и изменяется на единицу на границах этих интервалов.

Из (2) находим

$$i = l\xi_i + \frac{2}{\pi} \arcsin \xi_i.$$

Подставляя сюда ξ_i в порядке возрастания номера i , получаем последовательность натуральных чисел. Позволим ξ принимать любые значения в пределах от ξ_1 до 1 и образуем целочисленную возрастающую функцию. В точках $\xi = \xi_i$ значение функции увеличивается на единицу, а в промежутках между этими точками не изменяется. Подставляя $\xi = \sqrt{\varepsilon}$, получаем

$$i_\varepsilon = \left[l\sqrt{\varepsilon} + \frac{2}{\pi} \arcsin \sqrt{\varepsilon} \right], \quad \xi_1^2 \leq \varepsilon \leq 1. \quad (8)$$

Находим $\rho(\varepsilon) = dv/d\varepsilon$, дифференцируя (7) при $i_\varepsilon = \text{const}$. Далее используем (8) и возвращаемся к обычным единицам. В результате получаем ($V = L_x L_y L_z$)

$$\rho(E) = \frac{1}{V} \frac{dN}{dE} = \frac{m}{\pi \hbar^2 L_z} \left[\frac{L_z \sqrt{2mE}}{\pi \hbar} + \frac{2}{\pi} \arcsin \sqrt{\frac{E}{U_0}} \right]. \quad (9)$$

3. Общий характер размерной зависимости энергии Ферми

Из формулы (6) следует выражение

$$\varepsilon_F = \frac{1}{i_F} \left(\frac{\nu l}{2\pi} + \sum_{i=1}^{i_F} \xi_i^2 \right). \quad (10)$$

Используя (8), получим для числа заполненных уровней

$$i_F = \left[l \sqrt{\varepsilon_F} + \frac{2}{\pi} \arcsin \sqrt{\varepsilon_F} \right]. \quad (11)$$

Будем считать в дальнейшем, что концентрация электронов в пластинке не зависит от ее размеров

$$\frac{N}{V} = \frac{k_0^3}{4\pi^3} \nu = \bar{n}. \quad (12)$$

При фиксированном значении глубины ящика это означает $\nu = \text{const}$.

Обращаясь к уравнению (2), легко видеть, что его корни ξ_i определяются исключительно величиной l . Поэтому в соотношениях (10) и (11) зависимость от глубины потенциального ящика проявляется только в значении параметра ν . Таким образом, этот единственный параметр определяет и концентрацию валентных электронов, и глубину потенциальной ямы. Размерную зависимость энергии Ферми $\varepsilon_F(l)$ можно найти путем совместного решения уравнений (10) и (11) при дополнительном условии $\nu = \text{const}$.

Все части соотношения (10) допускают простую геометрическую интерпретацию в ξ -пространстве. Из определения $\nu \equiv N/L_x L_y l$ и формулы (5) следует, что $S = 1/2\nu l$, где $S = \sum_{i=1}^{i_F} S_i$ — общая площадь, занимаемая валентными электронами (суммируются площади кругов на рис. 1). Тогда $\nu l/2\pi = \sum_{i=1}^{i_F} \rho_i^2$, где ρ_i — радиус i -го круга. Соотношение (10) можно рассматривать как результат суммирования, примененного к очевидному равенству $\xi_F^2 = \rho_i^2 + \xi_i^2$.

Подставляя $\bar{n} \equiv (k_F^0)^3/3\pi^2$ в формулу (12) (k_F^0 — фермиевский импульс электронов неограниченного металла), находим, что

$$\nu = \frac{4}{3} \pi (\xi_F^0)^3, \quad (13)$$

где $\xi_F^0 \equiv k_F^0/k_0$, т. е. величина ν равна удвоенному объему полусферы Ферми в ξ -пространстве в предельном случае $l \rightarrow \infty$.

Положим $i_F = \text{const}$. Из формулы (10) получаем

$$\frac{d\varepsilon_F}{dl} = \frac{1}{i_F} \left(\frac{\nu}{2\pi} + \frac{d}{dl} \sum_{i=1}^{i_F} \xi_i^2 \right). \quad (14)$$

Для того чтобы выяснить, как меняются корни уравнения (2) при изменении l , дифференцируем обе его части и находим, что

$$\frac{d}{dl} \xi_i^2 = -\frac{2\xi_i^2}{l + \frac{2}{\pi\sqrt{1-\xi_i^2}}} \leq 0. \quad (15)$$

Равенство здесь достигается только в пределе $l \rightarrow \infty$, когда $\xi_i \rightarrow 0$ при всех значениях i .

С ростом l круги на рис. 1 опускаются. Скорость опускания постепенно уменьшается, так что нижние круги движутся медленнее верхних. В результате расстояние между кругами сокращается и увеличивается их число i_F . Оно возрастает на единицу каждый раз при таких значениях l , когда имеет место равенство $\varepsilon_F = \xi_{i_F+1}^2$ (как это видно из формулы (11)). Процесс опускания кругов сопровождается „пульсацией“ полусферы Ферми. Ее радиус $\xi_F = \sqrt{\varepsilon_F}$ попеременно то увеличивается ($d\varepsilon_F/dl > 0$), то уменьшается ($d\varepsilon_F/dl < 0$), в среднем имея тенденцию к уменьшению.

Исследуем поведение функции $\varepsilon_F(l)$ в точках, где увеличивается число занятых уровней $i_F \rightarrow i_F + 1$. Соответствующее значение l обозначим как l_{i_F+1} . Пусть ε_F^- — предел функции $\varepsilon_F(l)$ при $l \rightarrow l_{i_F+1}$ слева, а ε_F^+ — предел при $l \rightarrow l_{i_F+1}$ справа. Их разность равна

$$\varepsilon_F^+ - \varepsilon_F^- = \frac{\xi_{i_F+1}^2 - \varepsilon_F^-}{i_F + 1}.$$

В точке $l = l_{i_F+1}$, как отмечалось выше, $\xi_{i_F+1}^2 = \varepsilon_F^-$, поэтому $\varepsilon_F^- = \varepsilon_F^+$, что означает непрерывность функции $\varepsilon_F(l)$. С ее производной дело обстоит иначе.

Обозначим $d\varepsilon_F^\pm/dl = \lim_{l \rightarrow l_{i_F+1} \pm 0} d\varepsilon_F/dl$. Их разность

$$\frac{1}{i_F + 1} \frac{d}{dl} (\xi_{i_F+1}^2 - \varepsilon_F^-) \leq 0.$$

В точках $l = l_{i_F+1}$ производная $d\varepsilon_F/dl$ испытывает скачок, причем величина скачка уменьшается с ростом l , так как при возрастании l число заполненных уровней i_F также растет.

Найдем предел функции $\varepsilon_F(l)$ при $l \rightarrow \infty$. Из (2) следует, что при $l \rightarrow \infty$ величина $\xi_i \rightarrow 0$, так что первым слагаемым в правой части можно пренебречь по сравнению с i . Тогда получаем $\xi_i = i/l$. Сумма в (10) легко вычисляется,

$$\varepsilon_F = \frac{\nu}{2\pi} \frac{l}{i_F} + \frac{1}{6l^2} (2i_F^2 + 3i_F + 1).$$

Для больших l из (11) следует

$$i_F \approx l \sqrt{\varepsilon_F}, \quad (16)$$

т. е. i_F и l — величины одного порядка. Используя (16) и (13), в пределах выбранной нами точности получаем

$\varepsilon_F = \varepsilon_F^0$. Асимптотический вид функции $\varepsilon_F(l)$ при больших l будет определен далее разложением в ряд по степеням $1/l$.

4. Размерная зависимость работы выхода

Как уже отмечалось, минимальное значение L_z соответствует пленке толщиной примерно в один атом. Оценим минимальное значение l . Для этого используем $l = L_z \sqrt{2mU_0}/(\pi\hbar)$, $L_z = 0.5$ nm и

$$U_0 = E_F^0 + W_0, \quad E_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \bar{n})^{2/3}, \quad (17)$$

$U_0 = 3.50$ и 15.94 eV для Cs и Al соответственно. В результате получаем $1.6 < l_{\min} < 3.5$. В дальнейшем будем считать величину $1/l$ малой и использовать для расчета энергии Ферми разложение в ряд по степеням $1/l$.

Обозначим $\alpha \equiv 1/l$. Зависимость $\xi_i(\alpha)$ задана в неявном виде при помощи соотношения (2),

$$\frac{\xi_i}{\alpha} = -\frac{2}{\pi} \arcsin \xi_i + i. \quad (18)$$

Ищем ξ_i в виде разложения

$$\begin{aligned} \xi_i &= \xi_i|_{\alpha=0} + \xi_i'|_{\alpha=0} \alpha \\ &+ \frac{1}{2} \xi_i''|_{\alpha=0} \alpha^2 + \frac{1}{6} \xi_i'''|_{\alpha=0} \alpha^3 + \dots \end{aligned} \quad (19)$$

Ограничимся членами порядка α^3 , что позволяет получить для энергии Ферми выражение с точностью α^2 . Из (18) видно, что

$$\xi_i|_{\alpha=0} = 0, \quad \xi_i/\alpha|_{\alpha=0} = i. \quad (20)$$

Продифференцируем обе части (18) по α , результат умножим на α ,

$$\xi_i' - \frac{\xi_i}{\alpha} = -\frac{2}{\pi} \frac{1}{\sqrt{1-\xi_i^2}} \alpha \xi_i'. \quad (21)$$

Полагая $\alpha = 0$, находим, что

$$\xi_i'|_{\alpha=0} = i. \quad (22)$$

Действуя дальше аналогичным образом, получаем

$$\xi_i''|_{\alpha=0} = -\frac{4i}{\pi}, \quad \xi_i'''|_{\alpha=0} = -\frac{24i}{\pi^2}.$$

Теперь, подставляя полученные выражения в (19), имеем

$$\xi_i = i\alpha - \frac{2i}{\pi} \alpha^2 + \frac{4i}{\pi^2} \alpha^3 + O(\alpha^4). \quad (23)$$

Вначале найдем выражение точности α для энергии Ферми. Для этого достаточно при подстановке в (10) ограничиться первыми двумя слагаемыми в выражении (23). При этом будет допущена ошибка $\delta \xi_i$, которая по порядку величины не превышает $i_F \alpha^3$. Ошибка ξ_i^2 равна $2\xi_i \delta \xi_i$ и также по порядку величины не более $i_F \alpha^3$, поскольку $\xi_i \leq 1$. Погрешность суммы $\sum_{i=1}^{i_F} \xi_i^2$ меньше $i_F^2 \alpha^3$, а погрешность всей формулы (10) для энергии Ферми не превысит по порядку величины $i_F \alpha^3$. Поскольку $i_F \simeq \sqrt{\varepsilon_F}/\alpha$ (см. (16)), при таком способе расчета энергии Ферми будет достигнута требуемая точность α .

После указанной подстановки в (10) имеем

$$\varepsilon_F = \frac{v}{2\pi} \frac{1}{i_F \alpha} + \left(\frac{i_F^2}{3} + \frac{i_F}{2} \right) \alpha^2 - \frac{4i_F^2}{3\pi} \alpha^3 + O(\alpha^2). \quad (24)$$

Область изменения α разделяется на интервалы (α_{i+1}, α_i) , $i = 2, 3, \dots$, $\alpha_i \equiv 1/l_i$, в пределах которых $i_F = i$. Значения $\alpha > 0.3$, которые соответствуют $l < l_{\min}$, являются нефизическими. Найдем границы интервалов.

Как показано выше, при $\alpha = \alpha_i$ $\varepsilon_F = \xi_{i+1}^2$. В нулевом приближении

$$\varepsilon_F = \frac{v}{2\pi} \frac{1}{i \alpha_{i+1}} + \frac{i^2}{3} \alpha_{i+1}^2, \quad \xi_{i+1}^2 = i^2 \alpha_{i+1}^2. \quad (25)$$

Используя (25) и (13), находим

$$\alpha_{i+1} = \frac{1}{i} \sqrt{\varepsilon_F^0}. \quad (26)$$

Из (23) и (24) можно получить точное уравнение для определения α_{i+1}

$$\frac{8i^3}{3\pi} \alpha_{i+1}^4 - \left(\frac{2i^3}{3} + \frac{3i^2}{2} \right) \alpha_{i+1}^3 + \frac{v}{2\pi} = 0. \quad (27)$$

По правилу знаков Декарта уравнение (27) имеет два действительных положительных корня. Один из них в нулевом приближении $\sim \sqrt{\varepsilon_F^0}/i$, а другой — большего порядка малости. Нас интересует первый. Именно этот корень уравнения (27) определяет границы интервалов (α_{i+1}, α_i) с постоянным значением i_F ,

$$\alpha_p = \frac{1}{i} \sqrt{\varepsilon_F^0} + \frac{1}{2i^2} \sqrt{\varepsilon_F^0} \left(\frac{4}{\pi} \sqrt{\varepsilon_F^0} \mp 1 \right). \quad (28)$$

Знак минус соответствует $p = i + 1$, а плюс — $p = i$. Таким образом, ширина интервала (α_{i+1}, α_i) убывает с увеличением i (или l) как $1/i^2$: $\alpha_i - \alpha_{i+1} = \sqrt{\varepsilon_F^0}/i^2$.

Исследование функции $\varepsilon_F(l)$ неожиданно оказывается на недостаточность использованного приближения (24), в котором она представляется лишь ступенчатой зависимостью, т.е. самым тривиальным проявлением размерного эффекта. Для учета членов $\sim \alpha^2$ в правой части

(24) следует учесть отброшенные ранее слагаемые

$$\frac{1}{6}\alpha^2 - \frac{2i_F}{\pi}\alpha^3 + \frac{4i_F^2}{\pi^2}\alpha^4. \quad (29)$$

Тогда зависимость $\varepsilon_F(l)$ на каждом интервале (l_i, l_{i+1}) , $i = 2, 3, \dots$, отображается вогнутой кривой. Заметим, что непосредственный численный расчет ε_F по формуле (24) приводит к ошибке, которая связана с некорректным учетом членов $\sim \alpha^2$ и создает иллюзию осцилляционной зависимости от l .

В точках изменения числа заполненных уровней $l = l_i$ производная $d\varepsilon_F/dl$ испытывает скачок величины $-2\varepsilon_F^{3/2}/i^2$. Слева функция растет, а справа убывает. Скачок производной выражается в том, что на графике образуются „зубцы“. С ростом i острота зубцов уменьшается.

Асимптотический вид $\varepsilon_F(l)$. При больших значениях l формулу (11) можно привести к виду

$$i_F = \frac{\sqrt{\varepsilon_F^0}}{\alpha} + O(\alpha^0). \quad (30)$$

Действительно, снимая операцию отделения целой части числа, мы допускаем ошибку, величина которой меньше единицы. Отброшенный член в (11) также не превышает единицы.

Подставляя (30) в (24) и используя обычные единицы, получим

$$E_F = E_F^0 + \frac{\pi\hbar}{2} \sqrt{\frac{E_F^0}{2m}} \left(1 - \frac{8}{3\pi} \sqrt{\frac{E_F^0}{U_0}} \right) \frac{1}{L_z}. \quad (31)$$

Выражение в скобках положительно, т.е. в асимптотике всегда $E_F > E_F^0$.

Размерная работа выхода электронов определяется тривиально:

$$W = U_0 - E_F. \quad (32)$$

В данной формулировке W представляет собой энергетическую дистанцию от верхнего занятого уровня квазинепрерывного спектра до вакуумного уровня электронов. W отличается от W_0 (для полубесконечного металла) и $W < W_0$. Роль размерной зависимости положения дна ямы $U(L_z)$ обсуждается в заключительном разделе.

5. Кинетическая энергия электронов и осцилляционная часть силы

Для определения силовых характеристик необходимо найти размерно-зависящую кинетическую энергию электронов. Обозначим полную кинетическую энергию электронной жидкости как $\varepsilon \equiv K/U_0$.

Как уже отмечалось, кинетическая энергия отдельного электрона ε_{ijk} численно равна квадрату радиус-вектора точки в ξ -пространстве, изображающей его состояние. Вклад соответствующего участка круга dS в общую

кинетическую энергию $d\varepsilon = \varepsilon_{ijk}\sigma dS$, где плотность состояний σ определяется формулой (4). Далее нужно проинтегрировать по площади круга и просуммировать вклады всех кругов.

Обозначим $\rho \equiv (\xi_x^2 + \xi_y^2)^{1/2}$. Максимальное значение, которое принимает эта величина на i -м круге, равно радиусу круга $\rho_i = (\varepsilon_F - \xi_i^2)^{1/2}$. Имеем

$$\varepsilon = 4\pi l_x l_y \sum_{i=1}^{i_F} \int_0^{\rho_i} d\rho \rho (\xi_i^2 + \rho^2) = \pi l_x l_y \left(i_F \varepsilon_F^2 - \sum_{i=1}^{i_F} \xi_i^4 \right). \quad (33)$$

Проводя суммирование с нужной точностью, находим

$$\varepsilon = \pi l_x l_y \left[\left(\frac{v^2}{4\pi^2} \frac{1}{i_F \alpha^2} + \frac{v}{3\pi} i_F^2 \alpha - \frac{4}{45} i_F^5 \alpha^4 \right) + \left(\frac{v}{2\pi} i_F \alpha - \frac{4v}{3\pi^2} i_F^2 \alpha^2 - \frac{1}{6} i_F^4 \alpha^4 + \frac{32}{45\pi} i_F^5 \alpha^5 \right) \right]. \quad (34)$$

Асимптотика этого выражения в обычных единицах имеет вид

$$K = \frac{3}{5} N E_F^0 + \frac{3\pi\hbar}{8} N \sqrt{\frac{E_F^0}{2m}} \left(1 - \frac{32}{15\pi} \sqrt{\frac{E_F^0}{U_0}} \right) \frac{1}{L_z}, \quad (35)$$

где N — число валентных электронов в пластинке. Выясним происхождение различных членов в выражении (35).

Первое слагаемое в (35) — это значение кинетической энергии при такой толщине пленки L_z , когда она становится соизмеримой с другими размерами системы. При этом расстояние между кругами в ξ -пространстве будет столь малым, что в формуле (33) суммирование можно заменить интегрированием.

Зависимость кинетической энергии от площади поверхности пленки $L_x L_y$ заложена изначально в плотности состояний σ (заметим, что ни одно из слагаемых не имеет отношения к поверхностной энергии, которую в данной модели определить нельзя). Первое слагаемое в (35) в отличие от второго зависит также от L_z , что приводит к его пропорциональности объему или при постоянной концентрации электронов к пропорциональной зависимости от числа электронов.

Второе слагаемое в скобках представляет собой поправку на конечную глубину потенциальной ямы. Эта поправка весьма значительна и составляет примерно 50%. В отличие от бесконечной ямы локализация электронов в яме конечной глубины не является жесткой, и поэтому кинетическая энергия в этом случае меньше.

Найдем теперь силу давления электронного газа на стенки. При сокращении размеров пластинки совершается работа против сил давления, в результате которой увеличивается кинетическая энергия электронного газа

при неизменной глубине ящика. В выражении для дифференциала энергии

$$d\varepsilon = \frac{\partial \varepsilon}{\partial l_x} dl_x + \frac{\partial \varepsilon}{\partial l_y} dl_y + \frac{\partial \varepsilon}{\partial l_z} dl_z$$

частные производные с обратным знаком представляют собой соответствующие компоненты безразмерной силы. Например, сила, действующая в направлении оси z , имеет вид

$$f_z = -(\partial \varepsilon / \partial l_z)_{l_x, l_y}.$$

Реальная пластина представляет собой электрон-ионную систему, и поэтому полную силу, возникающую при деформации пластинки, в данной одночастичной формулировке задачи вычислить нельзя.

Для проведения сравнения с результатами эксперимента [7,8] в рамках данной модели можно определить осцилляционную часть электронной силы при условии идеальной пластической деформации, т.е. при сохранении полного объема пластинки в процессе деформации

$$f_z = -(\partial \varepsilon / \partial l_z)_V.$$

Эта часть силы не имеет отношения к тем фазам растяжения, которым соответствует изменение объема, а определяет изменение упругих характеристик пластинки при изменении ее толщины. Данная сила зависит от числа частиц в пластинке, поэтому удобно относить ее к N ,

$$\frac{F_z}{N} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(-\frac{\pi \bar{n}}{i} + \frac{2\pi^2}{3} \frac{i^2}{L_z^3} - \frac{\pi^3}{9\bar{n}} \frac{i^5}{L_z^6} + \pi^2 \frac{i}{L_z^3} - \frac{4\pi^2}{k_0} \frac{i^2}{L_z^4} + \frac{5\pi^3}{24\bar{n}} \frac{i^4}{L_z^6} + \frac{16\pi^3}{15\bar{n}k_0} \frac{i^5}{L_z^7} \right). \quad (36)$$

6. „Точечный“ контакт

При реализации контакта пластины с берегами происходит выравнивание химических потенциалов электронов, и электронную систему следует рассматривать как открытую при условии $W(L_z) = W_0$. Электронейтральность кластера-пластины нарушается, и часть электронной жидкости δN выплескивается в резервуары. В результате возникает контактная разность потенциалов $\delta\varphi$.

Для ее определения воспользуемся энергетическими циклами, в которых электронный заряд переносится сначала на бесконечность, а затем в берега-электроды. Выражая потенциал ионизации уже заряженного зарядом $+e\delta N$ кластера-пластины по аналогии со сферическим кластером [16] как

$$IP = E_{N-\delta N-\Delta} - E_{N-\delta N} = W\Delta + \frac{e^2}{2C} [(\delta N - \Delta)^2 - \delta N^2],$$

а энергию прилипания заряда $-e\Delta$ к резервуарам — как $EA = W_0\Delta$ и приравняв их, получим

$$(W_0 - W) + \frac{e^2}{2C} (-2\delta N + \Delta) = 0. \quad (37)$$

Здесь C — электрическая емкость образца.

Заметим, что величина Δ может быть бесконечно малой, потому что через контакт „последний“ электрон может переходить только частично (т.е. его с отличной от нуля вероятностью можно обнаружить по обе стороны геометрического контакта). Эта ситуация типична для одноэлектронных приборов [17], и δN можно считать непрерывной величиной.

Предполагается также, что C соответствует полной емкости C_c обоих контактов. Справедливость такого предположения зависит от геометрии кластера. Вблизи краев параллелепипеда избыточный положительный заряд из-за наличия граней имеет поверхностное распределение, аналогичное тому, которое должно быть при реальной ионизации. Для кластера-шарика в непосредственном контакте с электродами это неверно, но справедливо для кластера-кубика или пластинки. Тогда, полагая $C_c = e\delta N / \delta\varphi$, $\delta N \ll N$ и $\Delta \rightarrow 0$, из (37) получаем

$$\delta\varphi = (W_0 - W)/e. \quad (38)$$

Теперь нужно найти энергетический спектр оставшихся в пластинке электронов $N_1 = N - \delta N$ для прямоугольной ямы другой глубины $U_1 = U_0 - e\delta\varphi$. В данной постановке задачи значения энергии Ферми в изолированном кластере E_F и кластере в контакте E_{F1} совпадают. Полная кинетическая энергия K_1 оставшихся электронов будет определяться так же, как для изолированной пластинки, но с изменившимся спектром и числом электронов. Для осциллирующей части силы имеем $F_{z1} = -(\partial \Omega / \partial L_z)_V$, где $\Omega = K_1 + W_0 N_1$ — термодинамический потенциал.

7. Результаты вычислений

Вычисления проводились для пластинок трехвалентного Al, одновалентных Au, Ag и Na, имеющих концентрацию электронов $\bar{n} = 3/4\pi r_s^3$, с соответствующими значениями $r_s = 2.07, 3.01, 3.02, 3.99 a_0$ и работы выхода для полубесконечного металла $W_0 = 4.25, 4.3, 4.3, 2.7$ eV.

На рис. 2 представлены результаты расчетов работы выхода электронов из изолированных пластинок разной толщины. Во всем диапазоне размеров соблюдается неравенство $W < W_0$. Эта зависимость в целом хорошо коррелирует с экспериментом [15] и результатами самосогласованных вычислений методом Кона-Шэма для цилиндрических нанопроволочек бесконечной длины [12,14,18] и пластинок [13], но не с результатами расчетов [9–11]. Амплитуды наибольших осцилляций работы выхода $\sim 0.1-0.2$ eV даже более приемлемы, чем в цитируемых работах, так как экспериментально наблюдаемые осцилляции невелики. Сравнивая зависимости для различных металлов, легко увидеть, что все отличия определяются значениями r_s . У алюминия (значения r_s наименьшие) величина осцилляций работы выхода $1 - W/W_0$ наибольшая, а период ΔL наименьший, причем положение зубцов смещено влево. Эти особенности хорошо описываются приближенными соотношениями

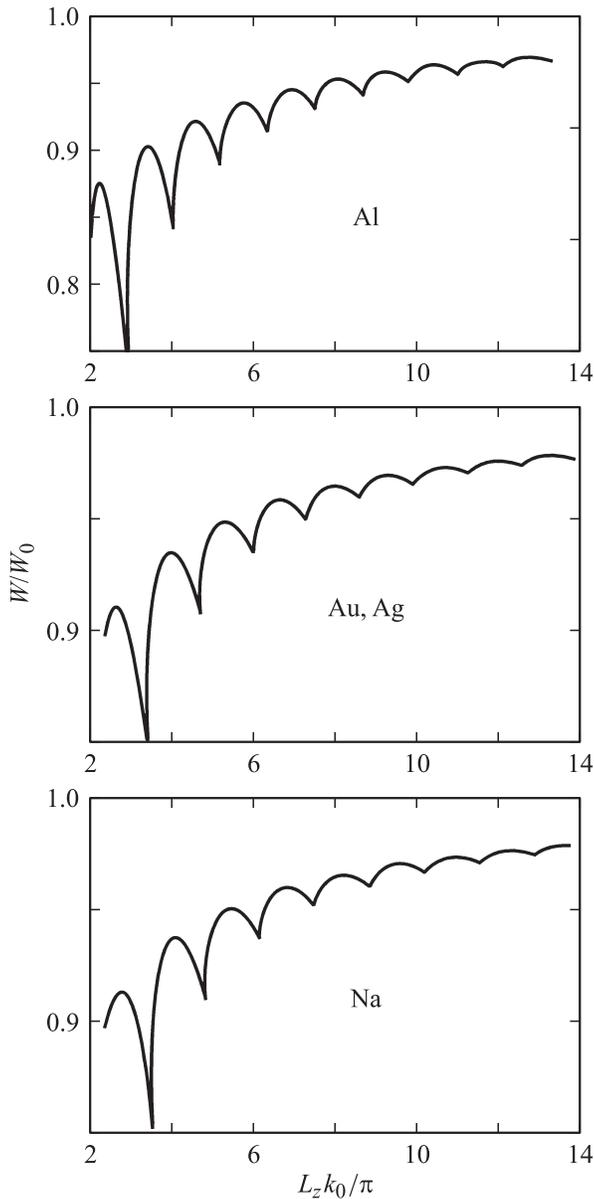


Рис. 2. Размерная зависимость работы выхода электронов для пластинок разной толщины.

$1 - W/W_0 \sim 1/r_s L$, $\Delta L \sim r_s$ и $L_i \sim i r_s$, которые следуют из формул (28), (31).

Заметим, что в эксперименте всегда измеряется потенциал ионизации

$$IP = W + e^2/2C. \quad (39)$$

Для протяженных пленок или нитей $C \rightarrow \infty$, и работа выхода совпадает с потенциалом ионизации. В противном случае W является только полезной методической, но не измеряемой непосредственно величиной. Для расчета потенциала ионизации IP емкость пленки можно оценить как емкость эквивалентного диска той же толщины (например, объемом в 3 nm^3). Условие квазинепрерывности спектра позволяет рассматривать

только первые два периода осцилляций. Как оказалось, в этом интервале размеров $IP > W_0$. Режим $IP < W_0$ реализуется только для нитей [19].

Для выяснения роли размерной зависимости дна ямы рассмотрим данные, представленные на рис. 3. Они извлечены из результатов самосогласованных вычислений [20]. Энергетический спектр электронов в этой работе рассчитан в самосогласованном сферическом потенциале, форма которого далека от прямоугольной. В нашей эквивалентной схеме нижний занятый уровень „следит“ за положением плоского дна ямы и с ростом ширины ямы (т.е. при $N \rightarrow \infty$) опускается на ее дно. Следовательно, по размерному поведению нижнего уровня в потенциальном профиле сферического кластера [20] (нижние точки на рис. 3) можно с уверенностью судить о размерной зависимости глубины прямоугольной ямы.

Эта зависимость близка к монотонной и асимптотически слабая. Более того, она не конкурирует с размерной зависимостью энергии Ферми в (32), а ее вклад в (31) второстепенный. Учет зависимости $U(L_z)$ приводит к усилению неравенства $W < W_0$.

На основании данных рис. 2 может быть определена также величина контактной разности потенциалов $\delta\phi$. Возникающая разность потенциалов (гораздо меньшая предсказанной в [3]) приводит к отрицательному сдвигу глубины потенциальной ямы (для наиболее тонкой пластинки он достигает значения $0.5\text{--}1 \text{ eV}$), а это в свою очередь ведет к сдвигу плотности состояний в область больших толщин. Если говорить о контакте, то по отношению к берегам растягиваемый образец действует как „электронный насос“, способствуя то выплескиванию электронной жидкости, то втягиванию ее обратно.

На рис. 4 представлена часть силы, обусловленная размерным квантованием уровней. Сравнение приведен-

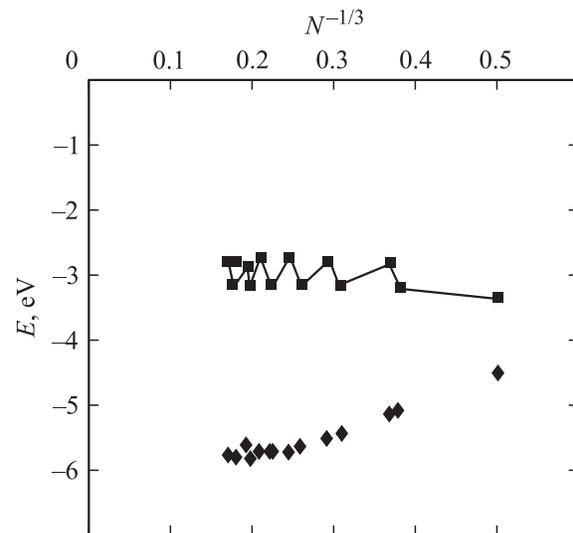


Рис. 3. Положение нижних и верхних занятых уровней в сферических кластерах Na_N , рассчитанных в [20].

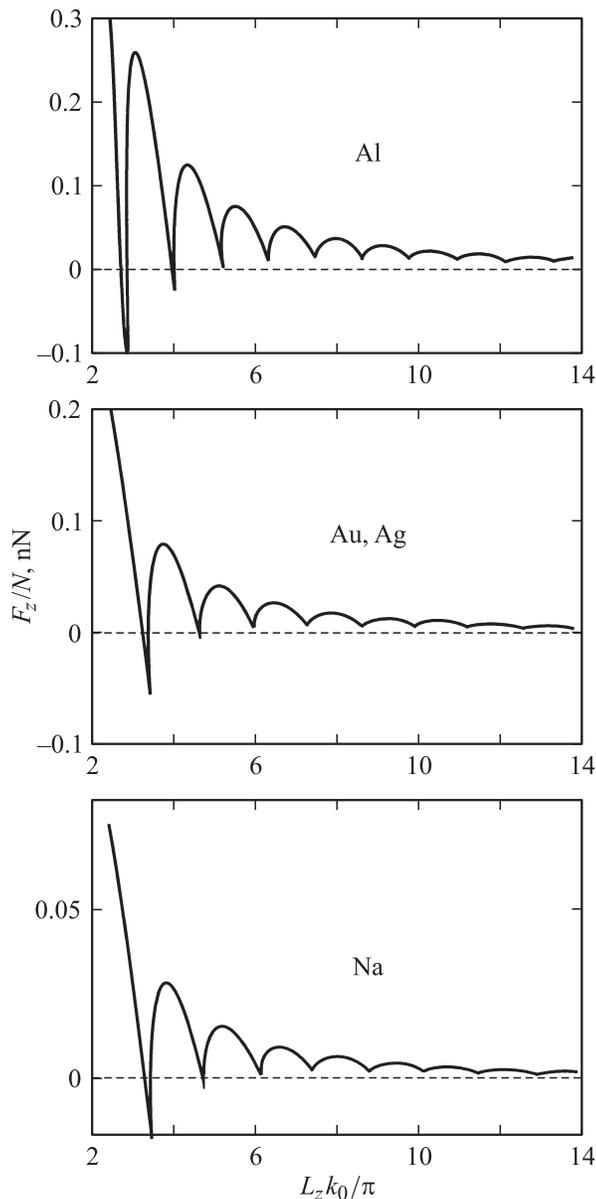


Рис. 4. Осцилляционная часть упругой силы F_z/N пластинок различной толщины.

ных на этом рисунке осцилляций силы по величине позволяет выявить их сильную зависимость от значения r_s . Для натрия осцилляции в 8 раз меньше, чем для алюминия. Характер этой зависимости определяется из (36): $(F_z/N)_i \sim ir_s^3$.

Первая амплитуда осцилляционной части силы F_z/N для Au (она соответствует толщине пластинки в один атом) имеет величину 0.2 nN, что гораздо меньше экспериментального значения для нити, равного 1.5 nN [3]. Разницу можно объяснить как за счет разной размерности электронного газа в нити и пластинке, так и за счет влияния протекающего через контакт тока, оцененного в [21]. Для пластинки экспериментальные данные отсутствуют.

По нашим оценкам пластинке в контакте будут соответствовать похожие как по форме, так и по величине осцилляции силы. Возможны изломы на графике из-за несовпадения плотности состояний для изолированной пластинки и пластинки в контакте.

Список литературы

- [1] J.P. Rogers III, P.H. Cutler, T.E. Feuchtwang, A.A. Lucas. Surf. Sci. **181**, 436 (1987).
- [2] Э.Л. Нагаев. УФН **162**, 9, §3, (1992).
- [3] М.В. Москалец. Письма в ЖЭТФ **62**, 9, 702 (1995).
- [4] J.M. van Ruitenbeek, M.H. Devoret, D. Esteve, C. Urbina. Phys. Rev. B **56**, 19, 12 566 (1997).
- [5] C.A. Stafford, D. Baeriswyl, J. Bürki. Phys. Rev. Lett. **79**, 15, 2863 (1997).
- [6] S. Blom, H. Olin, J.L. Costa-Kramer, N. Garcia, M. Jonson, P.A. Serena, R.I. Shekhter. Phys. Rev. B **57**, 16, 8830 (1998).
- [7] C. Untiedt, G. Rubio, S. Vieira, N. Agraït. Phys. Rev. B **56**, 4, 2154 (1997).
- [8] G. Rubio-Bollinger, S.R. Bahn, N. Agraït, K.W. Jacobsen, S. Vieira. Phys. Rev. Lett. **87**, 2, 026 101 (2001).
- [9] P.J. Feibelman, D.R. Hamann. Phys. Rev. B **29**, 12, 6463 (1984).
- [10] J.C. Boettger. Phys. Rev. B **53**, 19, 13 133 (1996).
- [11] A. Kiejna, J. Peisert, P. Scharoch. Surf. Sci. **54**, 432 (1999).
- [12] N. Zabala, M.J. Puska, R.M. Nieminen. Phys. Rev. B **59**, 15, 12 652 (1999).
- [13] I. Sarria, C. Henriques, C. Fiolhais, J.M. Pitarke. Phys. Rev. B **62**, 3, 1699 (2000).
- [14] E. Ogano, N. Zabala, M.J. Puska. Nanotechnology **13**, 3, 363 (2002).
- [15] J.J. Paggel, C.M. Wei, M.Y. Chou, D.-A. Luh, T. Miller, T.-C. Chiang. Phys. Rev. B **66**, 23, 233 403 (2002).
- [16] I.T. Iakubov, A.G. Khrapak, L.I. Podlubny, V.V. Pogosov. Solid State Commun. **53**, 4, 427 (1985).
- [17] K.K. Likharev. Proc. IEEE **87**, 606 (1999).
- [18] А.Н. Смогунов, Л.И. Куркина, О.В. Фарберович. ФТТ **42**, 10, 1848 (2000).
- [19] V.V. Pogosov, D.P. Kotlyarov, A. Kiejna, K.F. Wojciechowski. Surf. Sci. **472**, 172 (2001).
- [20] W. Ekardt. Phys. Rev. B **29**, 4, 1558 (1984).
- [21] M. Brandbyge, J.-L. Mozos, P. Ordejon, J. Taylor, K. Stokbro. Phys. Rev. B **65**, 16, 165 401 (2002).