

СИЛИ ЗОБРАЖЕННЯ МІЖ БЛИЗЬКО РОЗДІЛЕНИМИ ДІЕЛЕКТРИКАМИ

Т.В. Горайчук, Л.Г. Ільченко

*Інститут хімії поверхні Національної академії наук України
вул. Ген. Наумова 17, 03680 Київ-164*

Показано, що в системі двох діелектриків (власних напівпровідників), які розділені малим вакуумним проміжком, коректне врахування ефектів просторової дисперсії призводить до неперервного розподілу потенціалу сил зображення на межах розподілу, що дозволяє коректно врахувати зарядовий стан поверхонь в рамках запропонованої моделі (реальні та гідроксильовані поверхні кремнезему).

It is shown that the correct accounting of the space dispersion effects in the dielectrics (the intrinsic semiconductors) separated by a small vacuum interval leads to continuity of the image potential at the interfaces, making it possible to consider the charged state (microscopic structure) of the dielectric surfaces within the framework of the proposed model (real and hydroxylated silica surfaces).

Вступ

Для розуміння природи взаємодії між двома металами, напівпровідниками чи діелектриками в зовнішньому середовищі (в повітрі чи електроліті) необхідне детальне визначення розподілу потенціалу в розділяючому проміжку, який би враховував різницю в об'ємних властивостях взаємодіючих твердотільних частинок і зовнішнього середовища (потенціал сил зображення), зарядовий стан кожної з двох поверхонь, а також мікроскопічну структуру поверхневих шарів. Потенціальний бар'єр між двома близько розділеними діелектриками (зокрема між двома частинками аморфного діоксиду кремнію) в повітрі (вакуумі) визначається розподілом потенціалу сил зображення для системи діелектрик-вакуумний проміжок-діелектрик (ДВД), а його подальша зміна обумовлена коректним врахуванням зарядового стану діелектричних поверхонь [1-3].

В роботах [4-6] показано, що неперервність потенціального бар'єру між двома близько розділеними металами (напівпровідником та металом) обумовлена коректним врахуванням просторової дисперсії в їхніх функціях діелектричної проникності, проте одержаний в рамках нелокальної електростатики потенціальний бар'єр $V_j^0(x)$ в системі метал-вакуум-метал (МВМ) істотно відрізняється від класичного [7], який в вакуумному проміжку L визначається рівнянням:

$$V_{cl}^0(x) = -\frac{e^2}{2} \left\{ \frac{1}{2x} + \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{nL}{(nL)^2 - x^2} - \frac{1}{nL} \right] \right\} \quad (1)$$

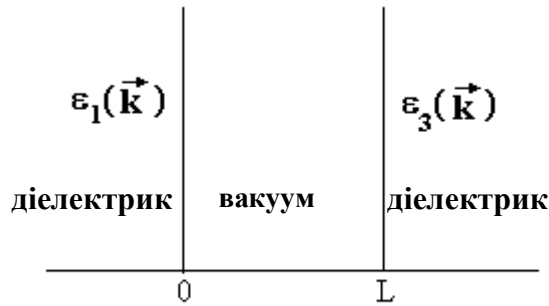


Рис. 1

На рис.1 показано досліджувану тришарову структуру, що складається з двох напівобмежених середовищ з діелектричною функцією $\epsilon_1(\vec{k})$ в області $x \leq 0$ та $\epsilon_3(\vec{k})$ в області $x \geq L$, які розділені вакуумним проміжком $0 \leq x \leq L$.

У випадку близько розділених малим вакуумним проміжком L двох класичних діелектриків (або власних напівпровідників), коли для їхніх функцій діелектричної проникності виконується умова $\epsilon_1(\vec{k}) = \epsilon_1 = const$, $\epsilon_3(\vec{k}) = \epsilon_3 = const$, потенціал сил зображення $V_{cl}^0(x)$ у вакуумному проміжку залежить від діелектричних сталих ϵ_j і відрізняється від випадку двох металів (1). Однак отриманий в рамках класичної електростатики хід потенціалу $V_{cl}^0(x)$ в вакуумному проміжку має розбіжність на межах поділу середовищ, як і у випадку двох класичних металів (1), коли $\epsilon_1, \epsilon_3 \rightarrow \infty$, що унеможливорює коректне врахування зарядового стану меж розподілу.

В даній роботі на основі методу функцій Гріна нелокального рівняння Пуассона [4, 8] розраховано потенціал сил зображення $V_j^0(x)$ в системі діелектрик-вакуумний проміжок-діелектрик (ДВД). Показано, що коректне врахування ефектів просторової дисперсії в функціях діелектричної проникності діелектриків забезпечує неперервність розподілу потенціалу сил зображення на межах розподілу [6].

Теоретична частина

Для тришарової системи ($j = 1, 2, 3$), яка наведена на рис. 1, електростатична енергія $V_j^0(x)$ точкового заряду e відносно спільного (вакуумного) рівня відліку енергії (так званий потенціал сил зображення у локальній електростатиці) визначається наступним рівнянням [4, 8]:

$$V_j^0(x) = -e^2 \int_0^\infty q dq \cdot \left[D_j^0(q; x) + \frac{1}{2q} \right], \quad (2)$$

де $D_j^0(q; x, x)$ – функція Гріна поздовжнього кулонівського поля в кожному з трьох середовищ, які мають вигляд:

$$D_1^0(q; x, x) = \frac{a_1^2(q; x)}{B(q)} [a_S(q; 0) + a_A(q; 0) + 2a_3(q, L)] - \frac{1}{2} [a_1(q; 0) + a_1(q; 2x)], \quad (x \leq 0), \quad (3)$$

$$D_3^0(q; x, x) = \frac{a_3^2(q; x)}{B(q)} [a_S(q; 0) + a_A(q; 0) + 2a_1(q, 0)] - \frac{1}{2} [a_3(q; 0) + a_3(q; 2x)], \quad (x \geq L). \quad (4)$$

Для заряду, який знаходиться всередині вакуумного зазору, маємо:

$$\begin{aligned}
D_2^0(q; x, x) = & \frac{1}{2B(q)} \left\{ a_S(q; x) [(a_S(q; x) + a_A(q; x)) \cdot (a_A(q; 0) + a_3(q; L)) + \right. \\
& + (a_S(q; x) - a_A(q; x)) \cdot (a_A(q; 0) + a_1(q; 0))] - \\
& - a_A(q; x) [(a_S(q; x) + a_A(q; x)) \cdot (a_S(q; 0) + a_3(q; L)) + \\
& + (a_S(q; x) - a_A(q; x)) \cdot (a_S(q; 0) + a_1(q; 0))] \left. \right\} - \\
& - \frac{1}{2} [a_S(q; 0) + a_S(q; 2x) + a_A(q; 0) + a_A(q; 2x)]; \quad (0 \leq x \leq L), \tag{5}
\end{aligned}$$

тут

$$B(q) = [a_S(q; 0) + a_1(q; 0)] \cdot [a_A(q; 0) + a_3(q; L)] + [a_S(q; 0) + a_3(q; L)] \cdot [a_A(q; 0) + a_1(q; 0)], \tag{6}$$

$$a_1(q, x) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk_{\perp} e^{ik_{\perp}x}}{(k_{\perp}^2 + q^2) \cdot \varepsilon_1(k_{\perp}, q)}; \quad a_3(q, x) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk_{\perp} e^{ik_{\perp}(x-L)}}{(k_{\perp}^2 + q^2) \cdot \varepsilon_3(k_{\perp}, q)}, \tag{7}$$

$$a_{S,A}(q; x) = \frac{2}{L} \sum_{k_{\perp}^{S,A}} \frac{e^{ik_{\perp}x}}{(k_{\perp}^2 + q^2)}; \quad k_{\perp}^S = 2n \frac{\pi}{L}; \quad k_{\perp}^A = (2n+1) \frac{\pi}{L}; \quad n = 0; \pm 1; \pm 2; \dots \tag{8}$$

У випадку несиметричної системи, тобто для двох різних діелектриків за умови $\varepsilon_1 \neq \varepsilon_3 = const$, потенціал сил зображення у вакуумному проміжку $V_{cl}^0(x)$ визначається в інтегральній формі і має наступний вигляд [4]:

$$V_{cl}^0(x) = -e^2 \int_0^{\infty} q dq \left[\frac{\beta_1(q; x)}{\beta_2(q)} - \Delta D_{vac}^0(q; x, x) + \frac{1}{2q} \right], \tag{9}$$

$$\text{де } \Delta D_{vac}^0(q; x, x) = -\frac{1}{2q} \cdot \frac{\{\cosh[(L-2x)q] + \cosh(Lq)\}}{\sinh(Lq)}; \tag{10}$$

$$\begin{aligned}
\beta_1(q, x) = & \varepsilon_1 \varepsilon_3 \{ \sinh[(L-x)q] \cosh[(L-x)q] + \sinh(xq) \cosh(xq) \} + \\
& + \varepsilon_1 \cosh^2[(L-x)q] + \varepsilon_3 \cosh^2(xq) \tag{11}
\end{aligned}$$

$$\beta_2(q) = q \cdot \sinh(Lq) \cdot [(\varepsilon_1 \varepsilon_3 + 1) \sinh(Lq) + (\varepsilon_1 + \varepsilon_3) \cosh(Lq)]. \tag{12}$$

Підставляючи (11) і (12) в (10) та інтегруючи (9), за умови, коли $\varepsilon_1, \varepsilon_3 \rightarrow \infty$ (два класичні метали), одержуємо потенціал сил зображення $V_{cl}^0(x)$ (1). Одержаний згідно рівнянь (9)-(12) потенціал сил зображення $V_{cl}^0(x)$ в вакуумному проміжку для двох класичних діелектриків також має розбіжність на межах поділу, як і у випадку двох класичних металів (1).

Як показано в [4-6], для одержання неперервного розподілу потенціалу зображення $V_j^0(x)$ в неоднорідній (шаруватій) системі ми повинні вибрати діелектричну функцію кожного з діелектриків $\varepsilon_1(\vec{k})$ і $\varepsilon_3(\vec{k})$ так, щоб виконувалася умова $\lim_{k \rightarrow \infty} \varepsilon_j(\vec{k}) = 1$, оскільки лише за такої умови потенціал є неперервним (скінченним) на межах поділу ($x=0$ і $x=L$).

Для врахування просторової дисперсії в діелектричних функціях $\varepsilon_1(\vec{k})$ і $\varepsilon_3(\vec{k})$ діелектриків (власних напівпровідників) скористаємось інтерполяційною моделлю Інсона, в якій діелектричні функції мають наступний вигляд [9]:

$$\varepsilon_{1,3}(\vec{k}) = 1 + \frac{\varepsilon_{1,3} - 1}{1 + \left(\frac{\vec{k}^2}{\lambda_{1,3}^2}\right)(\varepsilon_{1,3} - 1)}, \quad \vec{k}^2 = k_{\perp}^2 + q^2, \quad (13)$$

де $\varepsilon_{1,3}$ – діелектричні сталі кристалічної ґратки (при $\vec{k} \rightarrow 0$), $\lambda_{1,3}^{-1}$ – ефективні радіуси екранування зв'язаними (валентними) електронами йонних остовів кристалічної ґратки діелектрика (напівпровідника), які по порядку величини рівні розміру атома (іона). Індекс 1 відповідає області $x \leq 0$, індекс 3 – області $x \geq L$.

Підставляючи (13) в (7) та інтегруючи по k_{\perp} , ми отримаємо:

$$a_1(q, x) = \frac{1}{\varepsilon_1 q \sqrt{q^2 + \Lambda_1^2}} \left[\sqrt{q^2 + \Lambda_1^2} \cdot e^{-q|x|} + (\varepsilon_1 - 1) \cdot q \cdot e^{-|x| \cdot \sqrt{q^2 + \Lambda_1^2}} \right]; \quad (14)$$

$$a_3(q, x) = \frac{1}{\varepsilon_3 q \sqrt{q^2 + \Lambda_3^2}} \left[\sqrt{q^2 + \Lambda_3^2} \cdot e^{-q \cdot (x-L)} + (\varepsilon_3 - 1) q \cdot e^{-(x-L) \cdot \sqrt{q^2 + \Lambda_3^2}} \right], \quad (15)$$

тут $\Lambda_{1,3} = \frac{\lambda_{1,3}}{\kappa_{1,3}} \sqrt{\frac{\varepsilon_{1,3}}{\varepsilon_{1,3} - 1}}$. Підсумовуючи (8), для вакуумного проміжку маємо:

$$a_S(q; x) = \frac{1}{q} \cdot \frac{\cosh\left[\left(\frac{L}{2} - x\right) \cdot q\right]}{\sinh\left(\frac{L}{2} \cdot q\right)}; \quad a_A(q; x) = \frac{1}{q} \cdot \frac{\sinh\left[\left(\frac{L}{2} - x\right) \cdot q\right]}{\cosh\left(\frac{L}{2} \cdot q\right)}. \quad (16)$$

Підставляючи (14) - (16) в (3) - (6), а потім в (2), ми отримаємо потенціал сил зображення $V_j^0(x)$ системи ДВД відносно вакуумного рівня. Потенціал сил зображення $V_j^0(x)$ неперервний на межах поділу $x = 0$ і $x = L$ і при $|x| \rightarrow \pm\infty$ визначає енергію спорідненості електронів в об'ємі діелектрика (нижній край зони провідності).

Результати та їхнє обговорення

На рис. 2 показано залежність потенціалу сил зображення $V_j^0(x)$, що розрахований з рівняння (2), враховуючи (3-6, 14, 15), для системи двох однакових діелектриків з параметрами кремнезему $\varepsilon_0 = 2$ та $\lambda_{1,3} = 1,992 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$, які розділені вакуумним проміжком $L = 5 \text{ \AA}$ і $L = 7 \text{ \AA}$ (суцільні криві). Штриховими кривими показано хід потенціалу сил зображення $V_{cl}^0(x)$, розрахований в рамках класичної електростатики.

Бачимо, що зі збільшенням вакуумного проміжку висота потенціального бар'єру збільшується, так що при $L \rightarrow \infty$ потенціал сил зображення $V_j^0(x)$ має вигляд, характерний для напівобмежених діелектриків, функція діелектричної проникності яких визначена в рамках інтерполяційної моделі Інсона [2, 3]. У випадку несиметричної

системи $V_j^0(x)$ має асиметричну форму і значно відрізняється від потенціалу сил зображення $V_{cl}^0(x)$, розрахованого в рамках локальної електростатики.

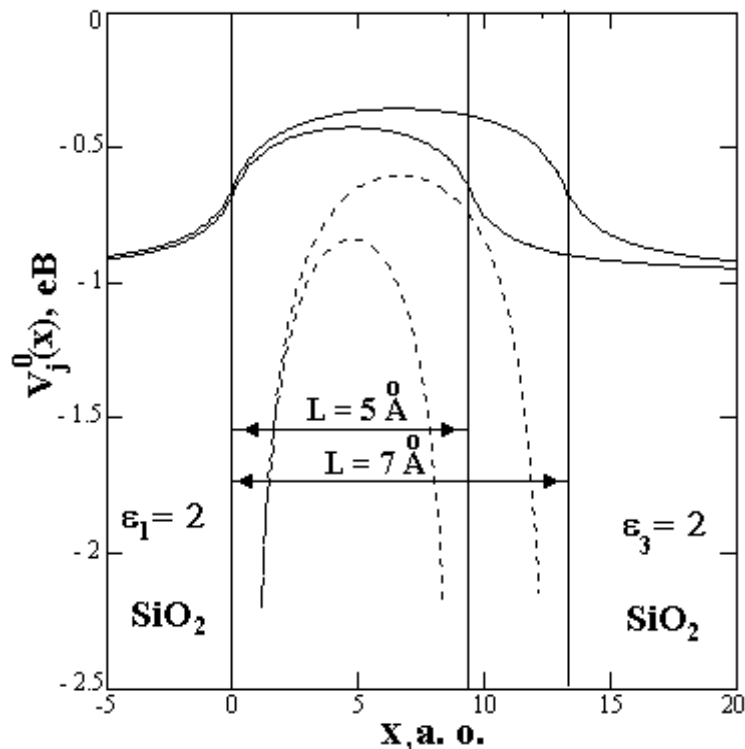


Рис. 2. Потенціал сил зображення $V_j^0(x)$ для симетричної системи SiO₂-вакуум-SiO₂ з різними вакуумними проміжками $L=5 \text{ \AA}$ і $L=7 \text{ \AA}$. Штриховими лініями показано потенціал сил зображення $V_{cl}^0(x)$ для даної системи, розрахований в рамках класичної електростатики ($\epsilon_{1,3}(\vec{k}) = const$).

На рис. 3 показана зонна енергетична діаграма для системи власний напівпровідник (кремній)-вакуум-діелектрик (кремнезем) з відповідними об'ємними параметрами [1, 10, 11] при $L=5 \text{ \AA}$ та розподіл $V_j^0(x)$ для Si-вакуум-SiO₂ структури, порохований без врахування ефектів просторової дисперсії (штрихова крива).

Як видно з рис. 2 і 3, формування потенціального бар'єру в вакуумному проміжку зумовлено різницею в об'ємних властивостях кожного із трьох середовищ і визначається потенціалом сил зображення $V_j^0(x)$ (поляризаційною компонентою повного потенціалу).

Зі збільшенням відстані між двома діелектриками взаємодія між ними істотно послаблюється, а при $L \rightarrow \infty$ потенціал сил зображення біля кожної з поверхонь стає характерним для межі поділу діелектрик-вакуум [2, 3, 6]. Відповідні розрахунки потенціалу зображення для системи кремнезем-вакуум наведені на рис. 4 з використанням тих же параметрів для SiO₂, що і на рис. 2 та 3.

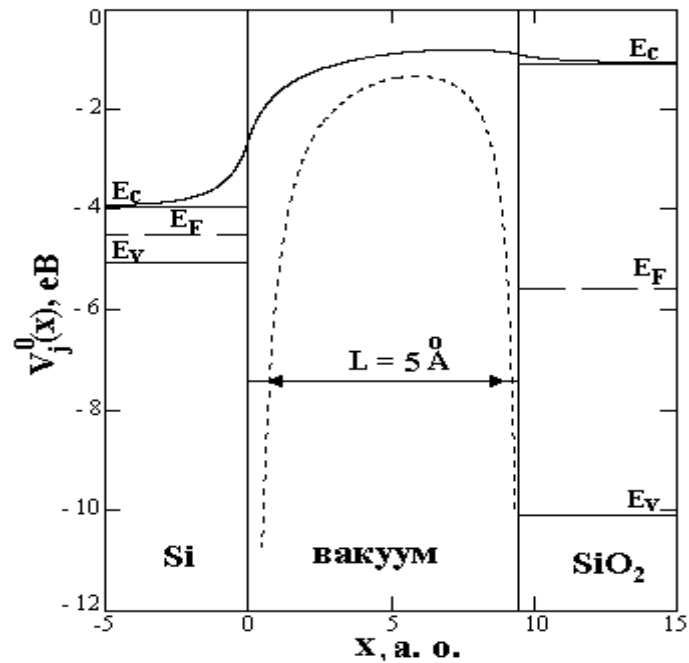


Рис. 3. Зонна енергетична діаграма несиметричної системи SiO_2 -вакуум-Si та розподіл потенціалу сил зображення $V_j^0(x)$ в ній при товщині вакуумного зазору $L=5\text{\AA}$. Потенціал сил зображення $V_{cl}^0(x)$ для цієї ж системи, розрахований в рамках класичної електростатики ($\varepsilon_{1,3}(\vec{k}) = \text{const}$), показано штриховою кривою.

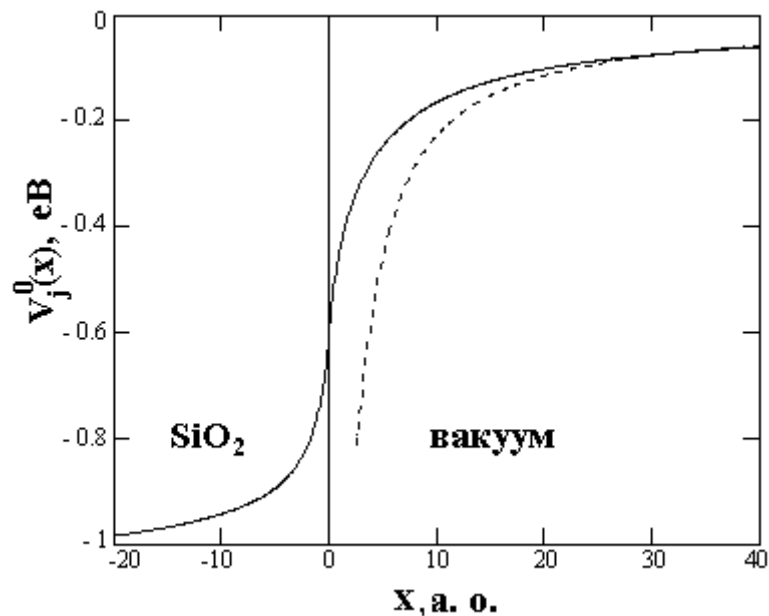


Рис. 4. Потенціал сил зображення $V_j^0(x)$ для системи SiO_2 -вакуум. Штрихова крива - потенціал сил зображення $V_{cl}^0(x)$, розрахований в рамках класичної електростатики ($\varepsilon_1(\vec{k}) = \text{const}$).

Висновки

Виконані в цій роботі обчислення показали, що, як і для межі поділу діелектрик-вакуум, так і для системи ДВД, неперервність потенціалу сил зображення, який визначається різницею в об'ємних властивостях середовищ, зумовлюється коректним врахуванням просторової дисперсії. Врахування цих ефектів в діелектричних функціях діелектриків (власних напівпровідників) $\epsilon_{1,3}(\vec{k})$ в рамках інтерполяційної моделі Інксона забезпечує неперервність потенціалу сил зображення $V_j^0(x)$ на межах поділу, що дозволяє коректне врахування зарядового стану кожної з двох поверхонь діелектриків [1-3, 12], тобто аналіз впливу субмоношарових адсорбційних покриттів, активних центрів, тощо, на потенціал взаємодії двох діелектриків. Зі зменшенням відстані L між діелектричними частинками істотно посилюється взаємний вплив об'ємних властивостей кожного з діелектриків (власних напівпровідників) на формування потенціального бар'єру у вакуумному проміжку. Розподіл потенціалу сил зображення $V_2^0(x)$ у вакуумному інтервалі істотно залежить від діелектричної проникності ϵ_j та від параметру ґратки діелектриків $\lambda_{1,3}$, який розраховується з врахуванням його зонної структури.

Література

1. Химия поверхности кремнезема/ Под ред. А.А. Чуйко, т.1, ч.1-2, Киев: УкрИНТЭИ, 2001. – 1236 с.
2. Лобанов В.В., Горлов Ю.И., Чуйко А.А., Пинчук В.М., Синекон Ю.С., Якименко Ю.И. Роль электростатических взаимодействий в адсорбции на поверхности твердых оксидов, Киев: ТОО “БЕК+”, 1999. – 238 с.
3. Ильченко Л.Г., Савон А.А. Электростатический потенциальный рельеф поверхности диэлектриков с дискретным распределением заряда// Препринт ИТФ 92-27Р. - 1992. – 31 с.
4. P'chenko L.G. and Goraychuk T.V. Role of the image forces potential in the formation of the potential barrier between closely spaced metals// Surf. Sci. - 2001. - V.478. - P.169-179.
5. Huang Z.-H., Weimer M., and Allen R.E. Internal image potential in semiconductors: Effect on scanning tunneling microscopy// Phys. Rev. B.- 1993. - V.48. - P.15068-15076.
6. Войтенко А.И., Габович А.М. Динамические силы изображения вблизи границ раздела полупроводник-вакуум: роль квантовомеханических поправок// ФТТ - 2001. - Т.43.- С.2230-2236.
7. Smythe W.R. Static and Dynamic Electricity. - New York: McGraw-Hill, 1953. – 625 p.
8. P'chenko L.G., Pashitskii E.A., and Romanov Yu.A. Charge interaction in layered systems with spatial dispersion// Surf. Sci.- 1982.- V.121. - P.375-395.
9. Inkson J.C. The electrostatic image potential in metal semiconductor junctions// J. Phys. C. - 1971. -V.4. - P.591-597.
10. P'chenko L.G. and P'chenko V.V. Theoretical calculation on the tunnel characteristics of superthin diamond films on the metal substrate// Technical Digest of the 12th International Vacuum Microelectronics Conference (Darmstadt, 1999). - P.104-105.
11. Jensen K.L. Improved Fowler-Nordheim equation for field emission from semiconductors// J. Vac. Sci. Technol. B. - 1995. - V.13. - P.516-521.
12. Лобанов В.В., Чуйко А.А. Механизм диссоциативной хемосорбции воды на поверхности кремнезема// 3-я Межд. конф. «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии» (С.-Петербург, 2001): Авторефераты докладов. - С.48-50.