

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ

УДК 539.2.01

РОЛЬ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ В ФОРМИРОВАНИИ ПОТЕНЦИАЛА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ БЛИЗКО РАЗДЕЛЕННЫМИ ВАКУУМНЫМ ПРОМЕЖУТКОМ НЕИДЕНТИЧНЫМИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ (ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ) НАНОЧАСТИЦАМИ

Л.Г. Ильченко, В.В. Лобанов, А.А. Чуйко

*Институт химии поверхности Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164*

Теоретически рассчитана структурная компонента $\Delta V_{st}(\vec{r})$ потенциала взаимодействия $V(\vec{r})$ в разделяющем две диэлектрические (полупроводниковые) наночастицы в вакуумном промежутке L , обусловленная микроскопической (атомной) структурой их поверхностей.

В границах локальной и нелокальной электростатики для несимметричной системы показано, что для малых разделяющих расстояний $L \sim 3 - 20 \text{ \AA}$ суперпозиция модулированной части потенциала $\Delta V_{st}(\vec{r})$ от обеих поверхностей приводит к возникновению областей существенного повышения (понижения) высоты суммарного потенциального барьера во всем разделяющем промежутке.

The structural component $\Delta V_{st}(\vec{r})$ of the interaction potential $V(\vec{r})$ in a vacuum interval dividing two dielectric (semiconductor) nanoparticles determined by the microscopic (atomic) structure of their surfaces is calculated theoretically.

Within the framework of local and nonlocal electrostatics for an asymmetrical system is shown that for the narrow dividing distances $L \sim 3 - 20 \text{ \AA}$ the superposition of the modulated part of the potential $\Delta V_{st}(\vec{r})$ from both surfaces promotes originating of the regions of the considerable increase (decrease) of the total potential barrier height within all the dividing interval.

Введение

Широкое использование наноструктур за последние годы в медицине, биологии, электронике и др. обуславливает быстрое развитие нанотехнологий и нанонауки о свойствах частиц, размеры которых $<100 \text{ нм}$ [1]. Малые размеры наночастиц значительно увеличивают роль поверхностных эффектов в их взаимодействии с другими частицами и их окружением. Особенности во взаимодействии и отход от классических представлений характерны как в случае уменьшения размеров частиц, так и при уменьшении расстояний до $L < 10 \text{ нм}$. Определение основных закономерностей во взаимодействии между двумя наночастицами диэлектриков во внешней среде является также одной из важнейших теоретических задач практического использования дисперсного кремнезема в химии и медицинской практике [2].

А.А. Чуйко, понимая определяющую роль теоретических исследований в обобщении огромного количества разноплановых экспериментальных данных относительно особенностей взаимодействия частиц наноразмерного кремнезема с биологическими объектами, обращал особое внимание своих учеников на необходимость развития моделей, обладающих предсказательной силой и, в определенной степени, универсализмом. Метод нелокальной электростатики позволяет в наиболее общем виде смоделировать взаимодействия, реализующихся на тех расстояниях, на которых еще не наступает перекрывания орбиталей периферийных атомов сближающихся частиц.

Потенциал взаимодействия $V(\vec{r})$ между двумя наночастицами (металлами, полупроводниками или диэлектриками), находящимися во внешней среде на расстоянии L одна от одной, должен учитывать различие в объемных свойствах взаимодействующих частиц и внешней среды (потенциал сил изображения), зарядовое состояние каждой из двух поверхностей, а также микроскопическую структуру поверхностных слоев.

Известно, что потенциал взаимодействия между двумя твердыми телами при уменьшении разделяющего расстояния L между ними определяется распределением потенциала сил изображения $V_j^0(x)$, которое обусловлено различием в объемных свойствах каждой из трех сред ($j = 1, 2, 3$), а дальнейшее изменение $V_j^0(x)$ обусловлено зарядовым состоянием границ раздела, их микроскопической структурой, наличием адсорбционных покрытий и приложенного напряжения [2-6]. В работах [7-11] показано, что непрерывность потенциала сил изображения $V_j^0(x)$ (поляризационного потенциала) между двумя близко разделенными вакуумным промежутком металлами [7], пленками металлов с размерно-квантованным спектром электронов [8], полупроводником и металлом [9], двумя диэлектриками (собственными полупроводниками) [10, 11] и двумя диэлектриками в водной среде [12] обусловлена корректным учетом пространственной дисперсии в их функциях диэлектрической проницаемости, а полученный в рамках нелокальной электростатики потенциальный барьер $V_j^0(x)$ существенно отличается от классического [13]. Потенциал сил изображения $V_2^0(x) = V_0(x)$ между двумя диэлектриками (полупроводниками), которые разделены малым вакуумным промежутком $L \sim 3 - 20 \text{ \AA}$, рассчитанный с учетом эффектов пространственной дисперсии в функциях диэлектрической проницаемости каждого из двух взаимодействующих диэлектриков (полупроводников или металлов), является непрерывным на границах раздела и имеет форму потенциального барьера, высота которого увеличивается с увеличением разделяющего расстояния L .

Наличие однородной плотности заряда σ_1 на первой и σ_2 на второй поверхностях диэлектриков будет существенно изменять форму потенциального барьера для всех разделяющих их расстояний L . Однако, как показывают квантово-химические расчеты [3, 4], реальная поверхность диэлектриков квазинейтральная, так что на больших расстояниях от диэлектрической поверхности (или на больших разделяющих два диэлектрика расстояниях) взаимодействие заряда с поверхностью определяется поляризационной компонентой (потенциалом сил изображения) [14]. Макроскопическая квазинейтральность поверхности не означает ее микроскопической квазинейтральности на малых расстояниях, когда значительный вклад в потенциал взаимодействия заряда с поверхностью связан со структурной компонентой потенциала $\Delta V_{st}(\vec{r})$, т. е. микроскопической структурой исследуемой поверхности [14].

Понятно, что даже для квазинейтральных атомарно-гладких диэлектрических поверхностей при уменьшении разделяющего их расстояния L вклад микроструктуры поверхностей в полный потенциал взаимодействия будет увеличиваться.

В работе [15] на основе метода функций Грина нелокального уравнения Пуассона была теоретически рассчитана структурная компонента $\Delta V_{st}(\vec{r})$ потенциала взаимодействия между двумя близко разделенными малым вакуумным промежутком $L < 2$ nm идентичными по своим объемным свойствам диэлектриками, которая обусловлена микроскопической (атомной) структурой диэлектрических поверхностей.

В данной работе проведены теоретические расчеты структурной $\Delta V_{st}(\vec{r})$ и зарядовой $\Delta V_{\sigma}(x)$ компонент полного потенциала в вакуумной щели L , разделяющей два неидентичные по объемным характеристикам диэлектрика (полупроводника). Соответствующие расчеты на примере несимметричной системы *Si(111)–вакуум–SiO₂(111)* проведены в границах локальной и нелокальной электростатики с учетом эффектов пространственной дисперсии в функциях диэлектрической проницаемости диэлектриков $\varepsilon_{1,3}(\vec{k})$.

В работе рассмотрен случай квазинейтральных поверхностей с двумя типами упорядоченных поверхностных решеток $\nu_1, \nu_2 = 2$, когда суммарная плотность заряда $\sigma_{1,2}$ на границах распределения $\sigma_1 = \sum_{i=1}^{\nu_1} \sigma_i = 0$ и $\sigma_2 = \sum_{n=1}^{\nu_2} \sigma_n = 0$. Показано, что учет структурной компоненты $\Delta V_{st}(\vec{r})$ предопределяет латеральное (вдоль границ раздела) изменение высоты потенциального барьера в вакуумной щели. Для малых разделяющих расстояний $L \sim 3-10$ Å структурная компонента $\Delta V_{st}(\vec{r})$ может обусловить повышение (понижение) суммарного потенциального барьера во всем вакуумном промежутке в зависимости от эффективного заряда $e_{i,n}^*$ на поверхностных атомах диэлектриков (полупроводников), их двухмерной концентрации $N_{i,n}$ и типа поверхностной решетки.

Расчеты проведены на примере несимметричной по объемным и поверхностным свойствам системы: кремний-оксид кремния, которые разделены сверхтонким вакуумным промежутком $L \leq 10$ Å. Базируясь на квантово-химических расчетах зарядового состояния поверхностей полупроводника *Si(111)* с разной реконструированной структурой поверхности *Si(111)–(7×7)*, *Si(111)–(5×5)* и *Si(111)–(2×2)* и диэлектрика *SiO₂(111)*, в границах локальной и нелокальной электростатики рассчитана структурная компонента $\Delta V_{st}(\vec{r})$ для малых разделяющих расстояний $L \sim 3-20$ Å. Суперпозиция модулированной части потенциала $\Delta V_{st}(\vec{r})$ от обеих поверхностей не только изменяет форму потенциального барьера $V(\vec{r})$ в вакуумной щели, но и содействует возникновению областей существенного повышения (или понижения) потенциала, т. е. определяет повышение (понижение) высоты суммарного потенциального барьера во всем разделяющем промежутке в зависимости от эффективного заряда $e_{i,n}^*$ на поверхностных атомах полупроводника и диэлектрика, их двухмерной концентрации $N_{i,n}$ и типа поверхностной решетки.

Теория

Рассмотрим несимметричную трехслойную структуру, состоящую из двух диэлектрических сред с диэлектрической функцией $\varepsilon_1(\vec{k})$ и поверхностной плотностью заряда $\sigma_1(y, z)$ на первом диэлектрике в области $x \leq 0$ и с диэлектрической функцией $\varepsilon_3(\vec{k})$ и поверхностной плотностью заряда $\sigma_2(y, z)$ на втором в области $x \geq L$, которые

разделены вакуумным промежутком $0 \leq x \leq L$ ($\varepsilon_2(\vec{k})=1$). Решение задачи о расчете потенциала точечного заряда e относительно общего (вакуумного) уровня отсчета энергии для приведенной на рис. 1 трехслойной системы ($j=1,2,3$) было найдено в рамках метода функций Грина нелокального уравнения Пуассона в работе [15].

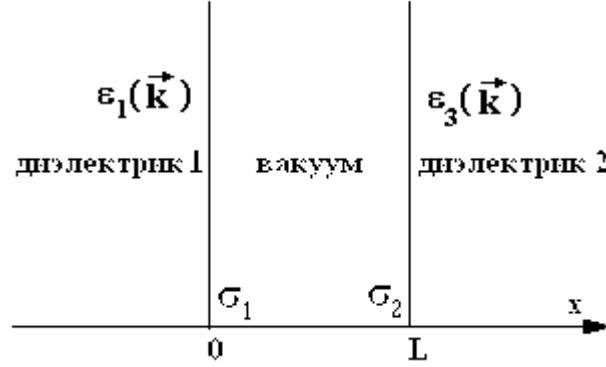


Рис. 1. Трехслойная структура, состоящая из двух полуограниченных сред с диэлектрической функцией $\varepsilon_1(\vec{k})$ в области $x \leq 0$ с плотностью заряда σ_1 на первой поверхности ($x = 0$) и диэлектрической функцией $\varepsilon_3(\vec{k})$ в области $x \geq L$ с плотностью заряда σ_2 на второй поверхности ($x = L$), которые разделены вакуумным промежутком $0 \leq x \leq L$.

Согласно работе [15], функция Грина $D_j(q; x, x)$ для рассматриваемой несимметричной системы имеет следующий вид

$$D_j(q; x, x) = D_j^0(q; x, x) + \Delta D_j(q; x), \quad (1)$$

где $D_j^0(q; x, x)$ однозначно определяет поляризационную компоненту $V_j^0(x)$ полного потенциала, связанную с различием в объемных свойствах трех сред (потенциал сил изображения) [7, 8, 11].

Второй член $\Delta D_j(q; x)$ в (1) определяет компоненту $\Delta V_j(\vec{r})$ полного потенциала, которая связанная с зарядовым состоянием границ распределения, и определяется следующим уравнением

$$\Delta V_j(\vec{r}) = -e \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dq_y dq_z}{(2\pi)^2} \exp[i(q_y y + q_z z)] \cdot \Delta D_j(q_y, q_z; x). \quad (2)$$

Функция Грина $\Delta D_2(q; x)$ для вакуумного промежутка $0 \leq x \leq L$ ($j = 2$) в случае несимметричной по объемным и поверхностным характеристикам системы двух диэлектриков (полупроводников), которые разделены сверхтонким вакуумным промежутком $L \sim 3 - 20 \text{ \AA}$, имеет следующий вид [15]

$$\Delta D_2(q; x) = -\frac{4\pi}{B(q)} \left\{ \sigma_1(q) \cdot a_1(q; 0) \cdot [sh[(L-x) \cdot q] + q \cdot a_3(q; L) \cdot ch[(L-x) \cdot q]] + \right. \\ \left. + \sigma_2(q) \cdot a_3(q; L) \cdot [sh(x \cdot q) + q \cdot a_1(q; 0) \cdot ch(x \cdot q)] \right\}, \quad (3)$$

где

$$B(q) = sh(q \cdot L) \cdot [1 + q^2 \cdot a_1(q; 0) \cdot a_3(q; L)] + q \cdot ch(q \cdot L) \cdot [a_1(q; 0) + a_3(q; L)]. \quad (4)$$

Учтем микроскопическую структуру диэлектрических (полупроводниковых) поверхностей, считая, что поверхностная плотность заряда σ_1 на первой ($x \leq 0$) и σ_2 на второй ($x \geq L$) поверхностях диэлектриков сформирована упорядоченными решетками поверхностных атомов (для упрощения расчетов в данной работе мы рассматриваем квадратные решетки) с двумерной концентрацией $N_i = a_i^{-2}$, стороной решетки a_i и эффективным зарядом e_i^* на поверхностных атомах i -го типа на первой ($k = 1$) и с двумерной концентрацией $N_n = b_n^{-2}$, стороной решетки b_n и эффективным зарядом e_n^* на поверхностных атомах n -го типа на второй ($k = 2$) поверхностях диэлектриков (собственных полупроводников). Фурье-компонента плотности заряда на упорядоченных квадратных решетках поверхностных атомов первой $\sigma_1(q)$ и второй $\sigma_2(q)$ поверхностей может быть представлена в следующем виде [6, 7, 14, 15]

$$\sigma_1(q) = \sum_{i=1}^{v_1} \sigma_i(q) = (2\pi)^2 \sum_{i=1}^{v_1} e_i^* N_i \left[\delta(q_y) \delta(q_z) + \delta\left(q_y - \frac{2\pi}{a_i}\right) \delta\left(q_z - \frac{2\pi}{a_i}\right) \right], \quad (5)$$

$$\sigma_2(q) = \sum_{n=1}^{v_2} \sigma_n(q) = (2\pi)^2 \sum_{n=1}^{v_2} e_n^* N_n \left[\delta(q_y) \delta(q_z) + \delta\left(q_y - \frac{2\pi}{b_n}\right) \delta\left(q_z - \frac{2\pi}{b_n}\right) \right], \quad (6)$$

где v_1 и v_2 - количество типов атомных решеток на каждой из двух поверхностей, а первый член в (5) и (6) отвечает однородной (не модулированной) плотности заряда на первой и второй поверхностях соответственно.

Рассчитаем структурную $\Delta V_{st}(\vec{r})$ и зарядовую $\Delta V_\sigma(\vec{r})$ компоненты полного потенциала

$$V(\vec{r}) = V_0(x) + \Delta V_\sigma(\vec{r}) + \Delta V_{st}(\vec{r}) \quad (7)$$

в рамках локальной электростатики, имея ввиду, что для расчета полного потенциала $V(\vec{r})$ (7) следует учитывать эффекты пространственной дисперсии в функциях диэлектрической проницаемости диэлектриков (полупроводников), поскольку только непрерывность потенциала сил изображения $V_0(x)$ на границах распределения сред разрешает корректное введение плотности заряда $\sigma_{1,2}$ [5, 6, 14] и внешних полей [14].

Определим $\Delta V(\vec{r})$ в вакуумном зазоре $0 \leq x \leq L$ между двумя классическими диэлектриками (полупроводниками), когда для их функций диэлектрической проницаемости выполняется условие $\varepsilon_1(\vec{k}) = \varepsilon_1 = const$, $\varepsilon_3(\vec{k}) = \varepsilon_3 = const$ (приближение локальной электростатики).

В рамках локальной электростатики функции $a_j(q; x)$ имеют следующий вид [15]:

$$a_1(q; 0) = \frac{1}{\varepsilon_1 q} ; \quad a_3(q; L) = \frac{1}{\varepsilon_3 q} . \quad (8)$$

Подставляя (8) и (5) и (6) в (4), (3), а потом в (2), получаем

$$\Delta V(\vec{r}) = \Delta V_\sigma(x) + \Delta V_{st}(x) ; \quad (9)$$

$$\Delta V_\sigma(x) = \frac{4\pi e}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \left[\varepsilon_3 \cdot (L - x) \sum_{i=1}^{v_1} e_i^* N_i + \varepsilon_1 \cdot x \sum_{n=1}^{v_2} e_n^* N_n \right]; \quad (10)$$

$$\Delta V_{st}(\vec{r}) = -4\pi e \cdot \left\{ \sum_{i=1}^{v_1} \frac{e_i^* N_i \cdot [\varepsilon_3 \cdot sh[(L-x) \cdot \alpha_i] + ch[(L-x) \cdot \alpha_i]]}{\alpha_i \cdot [(\varepsilon_1 \varepsilon_3 + 1) \cdot sh(L \cdot \alpha_i) + (\varepsilon_1 + \varepsilon_3) \cdot ch(L \cdot \alpha_i)]} \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{a_i} y\right) \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{a_i} z\right) + \sum_{n=1}^{v_2} \frac{e_n^* N_n \cdot [\varepsilon_3 \cdot sh[(L-x) \cdot \beta_n] + ch[(L-x) \cdot \beta_n]]}{\beta_n \cdot [(\varepsilon_1 \varepsilon_3 + 1) \cdot sh(L \cdot \beta_n) + (\varepsilon_1 + \varepsilon_3) \cdot ch(L \cdot \beta_n)]} \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{b_n} y\right) \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{b_n} z\right) \right\}, \quad (11)$$

где $\alpha_i = (2\pi/a_i) \cdot \sqrt{2}$ и $\beta_n = (2\pi/b_n) \cdot \sqrt{2}$ (в случае квадратных решеток поверхностных атомных структур).

Для учета пространственной дисперсии в диэлектрических функциях $\varepsilon_1(\vec{k})$ и $\varepsilon_3(\vec{k})$ диэлектриков (собственных полупроводников) воспользуемся интерполяционной моделью Инксона, в которой диэлектрические функции имеют следующий вид [16]

$$\varepsilon_{1,3}(\vec{k}) = 1 + \frac{\varepsilon_{1,3} - 1}{1 + (\vec{k}^2 / \lambda_{1,3}^2)(\varepsilon_{1,3} - 1)}, \quad \vec{k}^2 = k_{\perp}^2 + q^2, \quad (12)$$

где $\varepsilon_{1,3}$ – диэлектрические постоянные кристаллической решетки (при $\vec{k} \rightarrow 0$), $\lambda_{1,3}^{-1}$ – эффективные радиусы экранирования связанными (валентными) электронами ионных остовов кристаллической решетки диэлектрика (полупроводника), которые по порядку величины равны размеру атома (иона). Индекс 1 отвечает области $x \leq 0$, индекс 3 – области $x \geq L$.

В границах интерполяционной модели Инксона (нелокальная электростатика) функции $a_j(q; x)$ имеют следующий вид

$$a_1(q, x) = \frac{1}{\varepsilon_1 q \sqrt{q^2 + \Lambda_1^2}} \left[\sqrt{q^2 + \Lambda_1^2} \cdot e^{-q|x|} + (\varepsilon_1 - 1) \cdot q \cdot e^{-|x| \cdot \sqrt{q^2 + \Lambda_1^2}} \right]; \quad (13)$$

$$a_3(q, x) = \frac{1}{\varepsilon_3 q \sqrt{q^2 + \Lambda_3^2}} \left[\sqrt{q^2 + \Lambda_3^2} \cdot e^{-q \cdot (x-L)} + (\varepsilon_3 - 1) \cdot q \cdot e^{-(x-L) \cdot \sqrt{q^2 + \Lambda_3^2}} \right] \quad (14)$$

здесь $\Lambda_1 = \lambda_1 \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1 - 1}}$ и $\Lambda_3 = \lambda_3 \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_3 - 1}}$.

Подставляя (13), (14) и (5), (6) в (4), (3), а потом в (2), получаем

$$\Delta V_{\sigma}(x) = -\frac{4\pi e}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \cdot \left\{ \sum_{i=1}^{v_1} e_i^* N_i \cdot \left[\frac{\varepsilon_3 - 1}{\Lambda_3} + \varepsilon_3(L-x) \right] + \sum_{n=1}^{v_2} e_n^* N_n \cdot \left[\frac{\varepsilon_1 - 1}{\Lambda_1} + \varepsilon_1 x \right] \right\}. \quad (15)$$

Как видно из сравнения (15) и (10), учет пространственной дисперсии в диэлектрических функциях $\varepsilon_1(\vec{k})$ и $\varepsilon_3(\vec{k})$ в модели Инксона (18) приводит к появлению в зарядовой компоненте $\Delta V_{\sigma}(x)$ постоянной составляющей, зависящей от объемных характеристик взаимодействующих диэлектриков (полупроводников). Полученная в рамках нелокальной электростатики структурная компонента $\Delta V_{st}(\vec{r})$, также довольно

существенно зависящая от объемных характеристик взаимодействующих диэлектриков (полупроводников) – диэлектрических постоянных $\varepsilon_{1,3}$ кристаллической решетки и эффективных радиусов экранирования $\lambda_{1,3}^{-1}$ связанными (валентными) электронами ионных остовов кристаллической решетки, которые рассчитываются с учетом зонной структуры диэлектриков (полупроводников) [11], здесь не приводится вследствие его громоздкости.

Результаты и их обсуждение

Рассмотрим формирование потенциала в вакуумном промежутке между частицами кремния и кремнезема при их приближении на расстояние $L < 20 \text{ \AA}$. С уменьшением разделяющего расстояния L между двумя диэлектриками (полупроводниками) взаимодействие между ними существенно усиливается, так что в случае вакуумного промежутка формируется потенциальный барьер, обусловленный различием в объемных свойствах каждой из трех сред, который определяется потенциалом сил изображения $V_j^0(x)$ (поляризационной компонентой полного потенциала) [7, 8, 11].

На рис. 2 сплошной кривой показано распределение потенциала сил изображения $V_j^0(x)$ и соответствующая зонная энергетическая диаграмма для системы собственный полупроводник (кремний) – вакуум – диэлектрик (кремнезем), рассчитанные согласно работе [11], при разделяющем вакуумном промежутке $L = 5 \text{ \AA}$. Распределение потенциала сил изображения $V_j^0(x)$ для $Si - \text{вакуум} - SiO_2$ структуры, рассчитанное в рамках локальной электростатики без учета эффектов пространственной дисперсии в функциях диэлектрической проницаемости диэлектриков $\varepsilon_{1,3}(\vec{k})$, когда выполняется условие $\varepsilon_1(\vec{k}) = \varepsilon_1 = const$, $\varepsilon_3(\vec{k}) = \varepsilon_3 = const$, приведено на рис. 2 штриховой кривой. Были использованы следующие значения параметров объемных фаз кремния $\varepsilon_1 = 11,9$ и $\lambda_1 = 7,345 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$ и аморфного кремнезема $\varepsilon_2 = 2$ и $\lambda_2 = 1,992 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$.

Как видно из рис. 2 (см. также [7, 8, 11]), учет эффектов пространственной дисперсии в диэлектрических функциях диэлектрика (кремнезем) и собственного полупроводника (кремний) $\varepsilon_{1,3}(\vec{k})$ в рамках интерполяционной модели Инксона обеспечивает непрерывность потенциала сил изображения $V_j^0(x)$ на границах раздела в отличие от соответствующих расчетов в рамках классических представлений [13]. Непрерывность потенциала сил изображения $V_j^0(x)$ на границах раздела разрешает корректный учет зарядового состояния каждой из двух поверхностей диэлектриков (полупроводников).

Определим структурную компоненту $\Delta V_{st}(\vec{r})$ потенциала взаимодействия несимметричной по объемным свойствам $Si - \text{вакуум} - SiO_2$ системы с квазинейтральными поверхностями, когда суммарная плотность заряда $\sigma_{1,2}$ на границах раздела

$$\sigma_1 = \sum_{i=1}^{v_1} \sigma_i = 0 \text{ и } \sigma_2 = \sum_{n=1}^{v_2} \sigma_n = 0.$$

Для примера проанализируем реконструированную поверхность кремния $Si(111) - (7 \times 7)$ с двумя типами поверхностных квадратных решеток $v_1 = 2$, что обеспечивает электронейтральность поверхности в случае собственного полупроводника, когда экранированием свободными носителями (электронами или дырками) можно пренебречь. Наряду с использованными выше значениями параметров ε_1 и λ_1

объемной фазы кристаллического кремния были выбраны следующими значениями его поверхностных параметров $e_1^* = 0.02$, $N_1 = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, $e_2^* = -0.98$, $N_2 = 2.041 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ [14, 18]. Объемные параметры аморфного кремнезема составляли $\epsilon_{1,3} = 2$ и $\lambda_{1,3} = 1.992 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$.

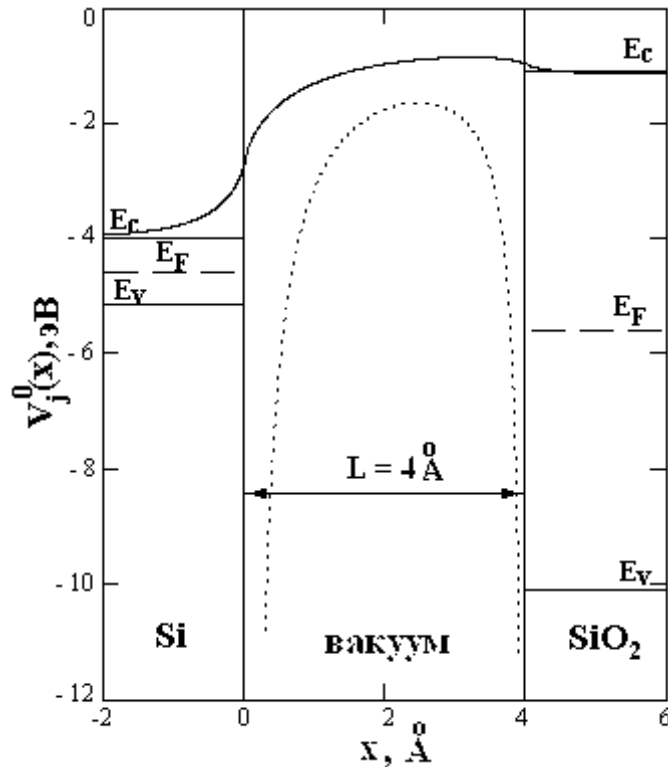


Рис. 2. Зонная энергетическая диаграмма несимметричной системы Si-вакуум-SiO₂ и распределение потенциала сил изображения $V_j^0(x)$ в ней при толщине вакуумного зазора $L = 5$.

Рассмотрим диоксид кремния с объемными параметрами аморфного кремнезема с поверхностной структурой грани SiO₂(111) β -кристобалита, квазинейтральность которой обусловлена двумя типами поверхностных квадратных решеток $\nu_2 = 2$, со следующими параметрами [4]: эффективным зарядом $e_1^* = 1$ на атомах кремния, их двумерной концентрацией $N_1 = 4.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и с эффективным зарядом $e_2^* = -0.5$ на атомах кислорода и концентрацией $N_2 = 9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

Распределение структурной компоненты потенциала $\Delta V_{st}(x, 0, 0)$ для системы Si(111)–(7×7)–вакуум–SiO₂(111) в вакуумной щели при увеличении толщины вакуумного промежутка $L = 4, 6, \text{ и } 8 \text{ \AA}$, рассчитанное в границах нелокальной электростатики приведено на рис. 3 сплошными кривыми. Соответствующими штриховыми кривыми на нем показано распределение $\Delta V_{st}(x, 0, 0)$, рассчитанное в классическом приближении соответственно уравнению (11).

На рис. 4 сплошной кривой показано латеральное распределение структурной компоненты потенциала $\Delta V_{st}(L/2, y, 0)$ в центре вакуумной щели $x = L/2$ при $L = 4 \text{ \AA}$ для системы Si(111)–(7×7)–вакуум–SiO₂(111), рассчитанное в рамках нелокальной

электростатики. Для сравнения штриховой кривой показан $\Delta V_{st}(L/2, y, 0)$, посчитанный в рамках классического приближения согласно уравнению (11).

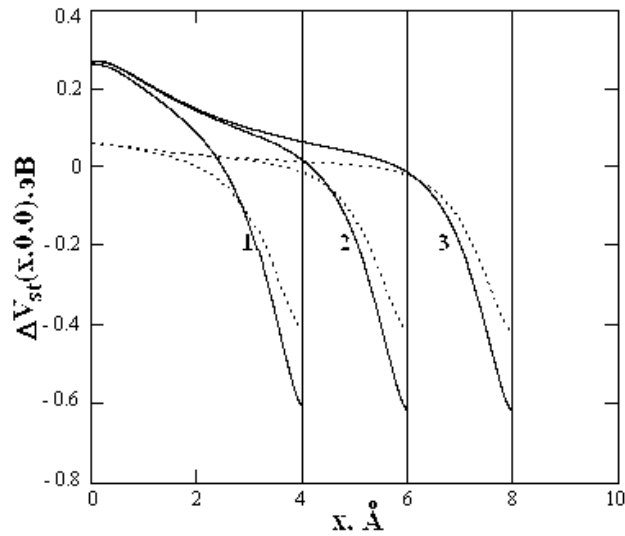


Рис. 3. Распределение структурной компоненты $\Delta V_{st}(x, 0, 0)$ потенциала в вакуумном промежутке при $L = 4 \text{ \AA}$, $L = 6 \text{ \AA}$ и $L = 8 \text{ \AA}$, (сплошные кривые 1-3) для системы $Si(111) - (7 \times 7)\text{-вакуум} - SiO_2(111)$.

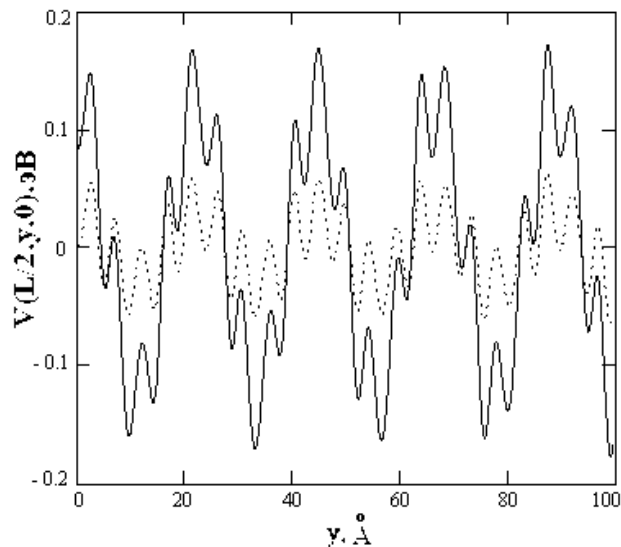


Рис. 4. Латеральное распределение структурной компоненты $\Delta V_{st}(L/2, y, 0)$ потенциала в вакуумном промежутке при $L = 4 \text{ \AA}$ (сплошная кривая) для системы $Si(111) - (7 \times 7)\text{-вакуум} - SiO_2(111)$.

Как видно из рис. 3 и 4, учет структурной компоненты потенциала $\Delta V_{st}(x, y, z)$ должен довольно существенно содействовать изменению формы потенциального барьера $V(\vec{r})$ при уменьшении разделяющего диэлектрическую и полупроводниковую частицы расстояния L во всем вакуумном промежутке вдоль границ раздела. Сравнение расчетов с применением методов локальной (штриховые кривые на рис. 2 - 4) и нелокальной (сплошные кривые на рис. 2 - 4) электростатики показывают, что результаты, полученные в границах классического подхода, принципиально (рис. 2) и

существенно (рис. 3, 4) отличаются от результатов, полученных при применении нелокальной электростатики с учетом эффектов пространственной дисперсии в функциях диэлектрической проницаемости кремния (полупроводник) $\epsilon_1(\vec{k})$ и кремнезема (диэлектрик) $\epsilon_3(\vec{k})$.

Определим распределение полного потенциала $V(x,0,0)$ в вакуумной щели при постепенном увеличении ее толщины $L = 4, 6$ и 8 \AA , рассчитанное с учетом эффектов пространственной дисперсии в границах интерполяционной модели Инксона (12). Соответствующие расчеты в границах нелокальной электростатики приведены на рис. 5. Из него видно, что при уменьшении разделяющего две частицы расстояния L вклад структурной компоненты $\Delta V_{st}(x, y, z)$ в формирование полного потенциала взаимодействия $V(\vec{r})$ существенно увеличивается, приводя к локальному изменению высоты потенциального барьера вдоль границ раздела. Соответствующие расчеты латерального распределения полного потенциала $V(L/2, y, 0)$ в центре вакуумного промежутка $L = 5 \text{ \AA}$ приведены на рис. 6.

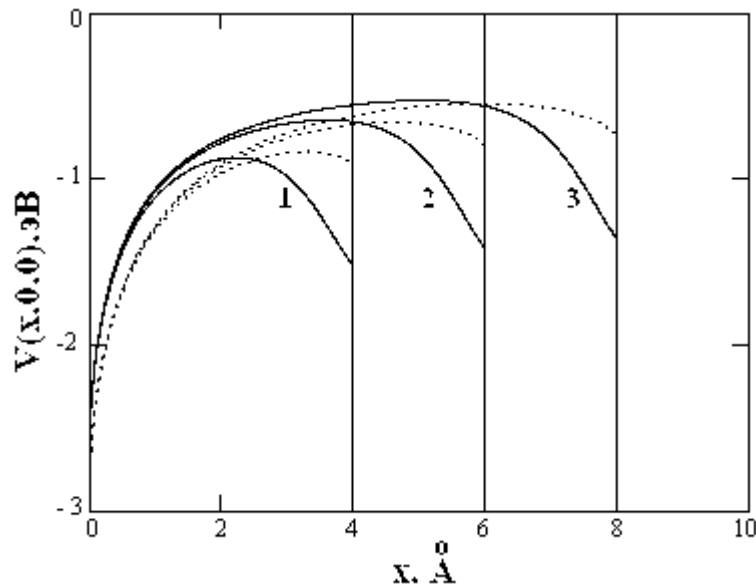


Рис. 5. Распределение полного потенциала $V(x,0,0)$ в вакуумной щели толщиной $L = 4, 6$ и 8 \AA при изменении расстояния $x (\text{Å})$ между частицами кремния $Si(111) - (7 \times 7)$ и диоксида кремния с поверхностной структурой грани $SiO_2(111)$ β -кристобалита. Распределение потенциала сил изображения, рассчитанное в границах нелокальной электростатики согласно работе [11], показано соответствующими точечными кривыми.

Полученный полный потенциальный барьер (рис. 5) с его латеральным распределением, приведенным на рис. 6, имеет несимметричный вид, который обусловлен как разной объемной структурой, так и разной микроскопической (атомной) структурой обеих взаимодействующих поверхностей.

Определим взаимодействие частицы аморфного диоксида кремния с поверхностной структурой грани $SiO_2(111)$ β -кристобалита с поверхностью кремния $Si(111)$, квазинейтральность которой обеспечена реконструированной сверхрешеткой (5×5) поверхностных атомов [$Si(111) - (5 \times 5)$ -вакуум- $SiO_2(111)$ система]. Значения параметров $\epsilon_1, \lambda_1, e_1^*, N_1$ и были прежними, а $e_2^* = -0.5, N_2 = 4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$.

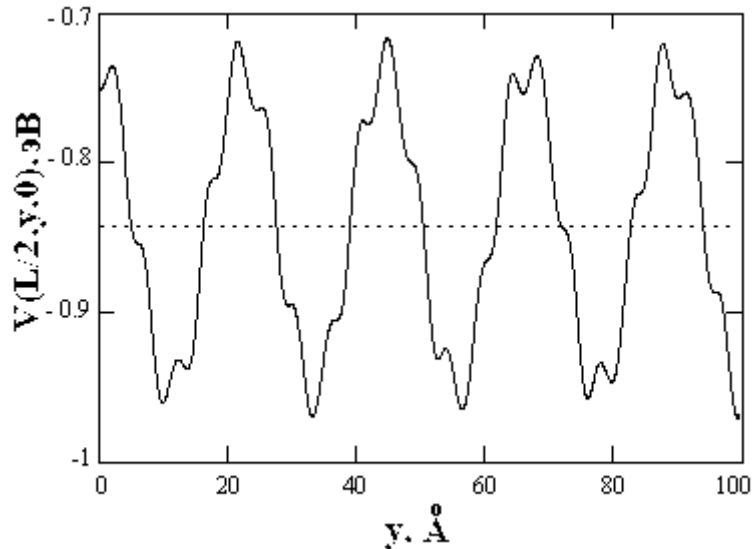


Рис. 6. Латеральное распределение потенциала $V(L/2, y, 0)$ в центре вакуумного промежутка $x = L/2$ между частицами кремния и диоксида кремния с параметрами аморфного кремнезема в центре вакуумной щели толщиной $L = 5 \text{ \AA}$ - система $Si(111) - (7 \times 7) - \text{вакуум} - SiO_2(111)$.

Распределение полного потенциала $V(x, 0, 0)$ в вакуумной щели при $L = 4 \text{ \AA}$, рассчитанное с учетом эффектов пространственной дисперсии в границах интерполяционной модели Инксона (12) при изменении микроскопической структуры квазинейтральной поверхности кремния, показано на рис. 7: для $Si(111) - (5 \times 5) - \text{вакуум} - SiO_2(111)$ системы - сплошной кривой, а для системы $Si(111) - (7 \times 7) - \text{вакуум} - SiO_2(111)$ - штриховой кривой. Распределение потенциала сил изображения $V_j^0(x)$, рассчитанное в границах нелокальной электростатики согласно работе [11], показано соответствующими точечными кривыми.

На следующем рисунке (рис. 8) сплошной кривой показано латеральное распределение полного потенциала $V(L/2, y, 0)$ в центре вакуумной щели $x = L/2$ при $L = 5 \text{ \AA}$ для системы $Si(111) - (5 \times 5) - \text{вакуум} - SiO_2(111)$, рассчитанное в рамках нелокальной электростатики.

Сравнение рис. 6 и 8 показывает изменение полного потенциала $V(L/2, y, 0)$ внутри вакуумной щели при $L = 5 \text{ \AA}$ вдоль границ раздела при изменении микроскопической структуры поверхности кремния ($Si(111) - (7 \times 7) \rightarrow Si(111) - (5 \times 5)$). Потенциальный рельеф структурной компоненты потенциала $\Delta V_{st}(L/2, y, 0)$ внутри вакуумной щели, являющийся суперпозицией вкладов микроскопической структуры каждой из двух взаимодействующих поверхностей, приводит к возникновению упорядоченной решетки областей максимального повышения (понижения) высоты потенциального барьера.

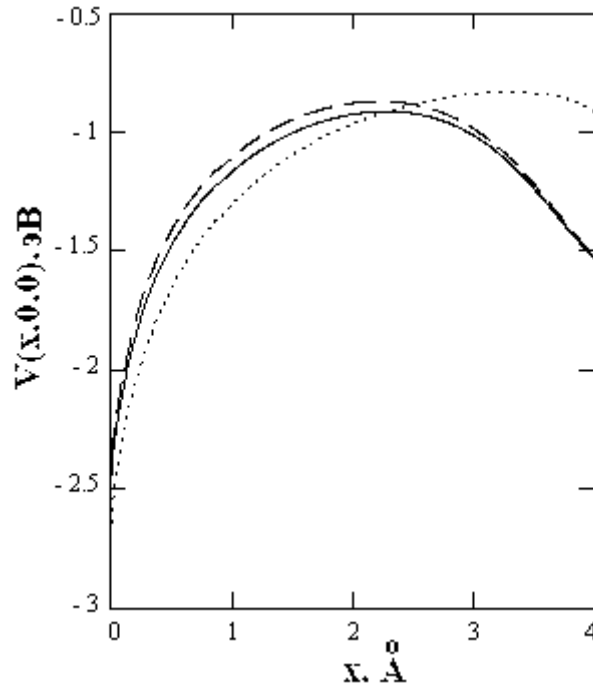


Рис.7. Распределение полного потенциала $V(x,0,0)$ в вакуумной щели при $L = 4 \text{ \AA}$ между поверхностью аморфного диоксида кремния с поверхностной структурой грани $\text{SiO}_2(111)$ β -кристобалита и поверхностью кремния с объемными параметрами.

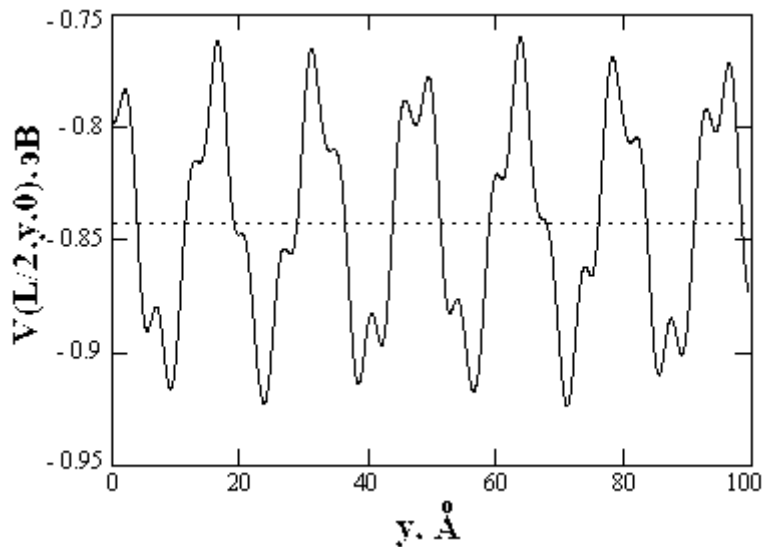


Рис. 8. Латеральное распределение полного потенциала $V(L/2, y, 0)$ в центре вакуумного промежутка $x = L/2$ между частичками кремния и диоксида кремния в центре вакуумной щели толщиной $L = 5 \text{ \AA}$ – система $\text{Si}(111) - (5 \times 5)$ вакуум - $\text{SiO}_2(111)$. Горизонтальная точечная линия - значения потенциала сил изображения $V_0(L/2)$ в центре вакуумного промежутка $x = L/2$.

Особенно наглядно возникновение сверхрешеток полного потенциала $V(\vec{r})$ внутри вакуумной щели $L = 4 \text{ \AA}$ демонстрирует 3D распределение структурной компоненты потенциала $\Delta V_{st}(L/2, y, z)$, рассчитанное в рамках нелокальной электростатики с

учетом эффектов пространственной дисперсии в диэлектрических функциях $\epsilon_{1,3}(\vec{k})$ в рамках модели Инксона при $L = 4 \text{ \AA}$ с параметрами, которые отвечают параметрам системы $\text{Si}(111) - (7 \times 7) - \text{вакуум} - \text{SiO}_2(111)$ (рис. 9) и параметрам системы $\text{Si}(111) - (5 \times 5) - \text{вакуум} - \text{SiO}_2(111)$ (рис. 10).

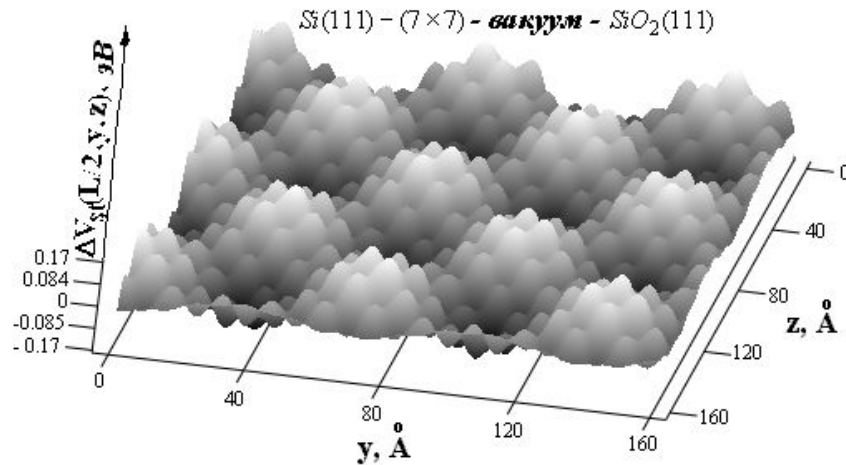


Рис. 9. Трехмерное распределение структурной компоненты потенциала $\Delta V_{st}(L/2, y, z)$ при $L = 4 \text{ \AA}$ с параметрами системы $\text{Si}(111) - (7 \times 7) - \text{вакуум} - \text{SiO}_2(111)$.

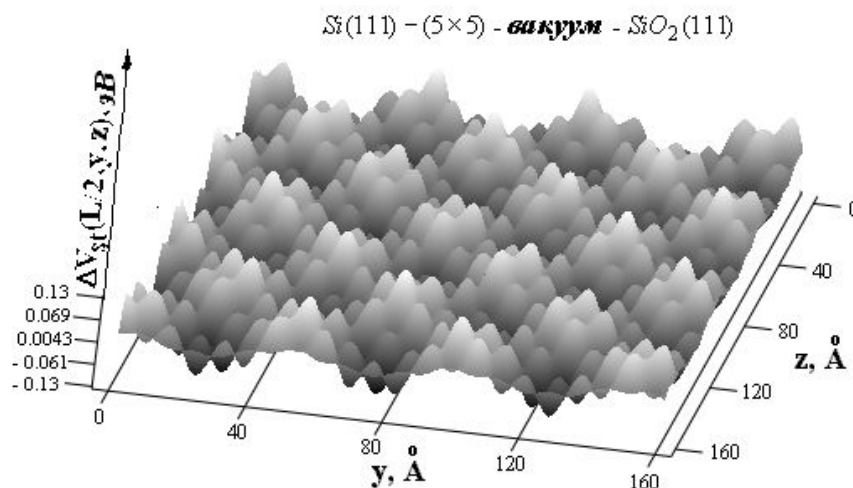


Рис. 10. Трехмерное распределение структурной компоненты потенциала $\Delta V_{st}(L/2, y, z)$ при $L = 4 \text{ \AA}$ с параметрами системы $\text{Si}(111) - (5 \times 5) - \text{вакуум} - \text{SiO}_2(111)$.

Как видно из приведенных выше рисунков, амплитуда структурной компоненты в центре вакуумной щели $\Delta V_{st}(L/2, y, 0)$, являющейся суперпозицией модулированной части потенциала $\Delta V_{st}(\vec{r})$ от обеих квазинейтральных поверхностей, приводит к возникновению областей существенного повышения (понижения) потенциала в вакуумной щели, соразмерных при заданных микроскопических структурах потенциальному рельефу реконструированных граней поверхности кремния $\text{Si}(111) - (7 \times 7)$ и $\text{Si}(111) - (5 \times 5)$.

Наконец рассмотрим формирование полного потенциала $V(\vec{r})$ в вакуумной щели для системы $\text{Si}(111) - (2 \times 2) - \text{вакуум} - \text{SiO}_2(111)$ с следующими параметрами реконстру-

ированной поверхности кремния $Si(111) - (2 \times 2)$: $\varepsilon_1 = 11.9$, $\lambda_1 = 7.345 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$, $e_1^* = 0.02$, $N_1 = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, $e_2^* = -0.08$, $N_2 = 2.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

Как видно из рис. 11, суперпозиция модулированной части потенциала $\Delta V_{st}(\vec{r})$ от обеих квазинейтральных поверхностей системы $Si(111) - (2 \times 2)$ - вакуум - $SiO_2(111)$ также приводит к возникновению областей повышения (понижения) потенциала в вакуумной щели, так что параметры сверхрешетки полученного потенциального рельефа значительно превышают параметры решеток реконструированной поверхности кремния $Si(111) - (2 \times 2)$ и аморфного диоксида кремния с поверхностной структурой грани $SiO_2(111)$ β -кристобалита.

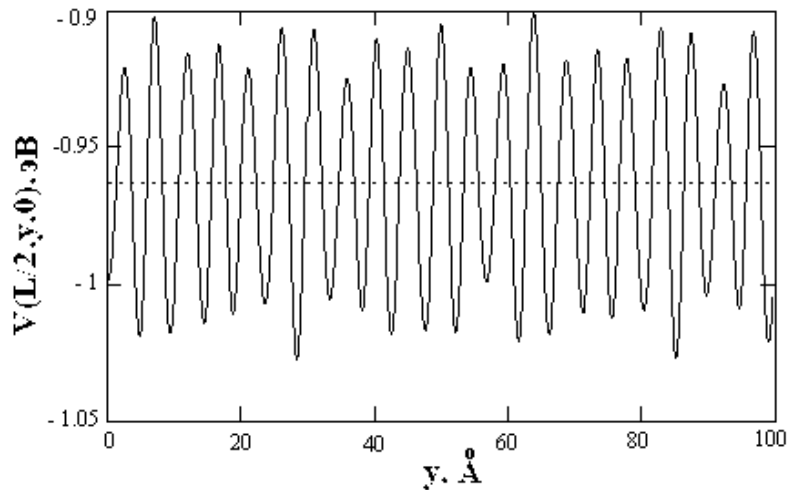


Рис. 11. Латеральное распределение полного потенциала $V(L/2, y, 0)$ в центре вакуумного промежутка $x = L/2$ между частицами кремния и диоксида кремния с параметрами аморфного кремнезема в центре вакуумной щели толщиной $L = 5 \text{ \AA}$ - система $Si(111) - (2 \times 2)$ -вакуум- $SiO_2(111)$. Горизонтальная точечная линия - значения потенциала сил изображения $V_0(L/2)$ в центре вакуумного промежутка $x = L/2$.

Выводы

В данной работе показано, что при приближении частицы диоксида кремния к полупроводниковой частице (на примере кремния) на расстояние $L < 50 \text{ \AA}$ проявляется взаимное влияние их объемных (макроскопических) свойств, так что в вакуумном промежутке между ними возникает потенциальный барьер $V_2^0(x)$, высота которого уменьшается при уменьшении разделяющего их расстояния (рис. 2 и 5). Форма образованного потенциального барьера будет изменяться в случае наличия нескомпенсированного заряда на поверхностях взаимодействующих частичек благодаря зарядовой компоненте

$\Delta V_\sigma(x)$ ((10), (15)) полного потенциала взаимодействия $V(\vec{r})$ (7), когда $\sigma_1 = \sum_{i=1}^{v_1} \sigma_i \neq 0$ и

$\sigma_2 = \sum_{n=1}^{v_2} \sigma_n \neq 0$, что приведет к увеличению притягивания (или отталкивания) между

взаимодействующими частичками в зависимости от знака и величины однородной плотности нескомпенсированного поверхностного заряда.

Рассчитанная структурная компонента потенциала $\Delta V_{st}(x, y, z)$, обусловленная учетом микроскопической (атомной) структуры поверхностей кремнезема и кремния, приводит к возникновению внутри вакуумной щели потенциального рельефа, обусловленного суперпозицией модулированной части потенциала $\Delta V_{st}(\vec{r})$ от обеих квазинейтральных поверхностей кремния и кремнезема. Расчеты проведены на примере несимметричной по объемным и поверхностным свойствам системы: кремний - оксид кремния, разделенных сверхтонким вакуумным промежутком $L \leq 10 \text{ \AA}$. Базируясь на квантово-химических расчетах зарядового состояния поверхностей полупроводника $Si(111)$ с разной реконструированной структурой поверхности $Si(111)-(7 \times 7)$, $Si(111)-(5 \times 5)$ и $Si(111)-(2 \times 2)$, и диэлектрика $SiO_2(111)$ в границах локальной и нелокальной электростатики, рассчитана структурная компонента $\Delta V_{st}(\vec{r})$ для малых разделяющих расстояний $L \sim 3 - 20 \text{ \AA}$. Суперпозиция модулированной части потенциала $\Delta V_{st}(\vec{r})$ от обеих поверхностей не только изменяет форму потенциального барьера $V(\vec{r})$ в вакуумной щели, но и содействует возникновению областей существенного повышения (или понижения) потенциала, т. е. определяет повышение (понижение) высоты суммарного потенциального барьера во всем разделяющем промежутке в зависимости от эффективного заряда $e_{i,n}^*$ на поверхностных атомах полупроводника и диэлектрика, их двухмерной концентрации $N_{i,n}$ и типа поверхностной решетки. Возникновение упорядоченно расположенных областей существенного повышения (или понижения) потенциала в вакуумном промежутке может послужить причиной локализации заряженных (или поляризованных) частиц в вакуумной щели и образования периодических кластерных структур с параметрами сверхрешеток, которые превышают параметры решеток взаимодействующих диэлектрических (полупроводниковых) поверхностей (рис. 11).

Литература

1. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса, П. Аливисатоса. - М.: Мир, 2002. - 292 с.
2. Химия поверхности кремнезема / Под ред. А.А. Чуйко - Киев: УкрИНТЭИ, 2001. - Ч. 1. - 736 с.
3. Лобанов В.В., Чуйко А.А. Механизм диссоциативной хемосорбции воды на поверхности кремнезема // Автореф. Докл. 3-й Международ. конф. "Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии" - С.-Петербург, 2001. - С.48-50.
4. 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.: ВЕК+, 1999. -240 с.
5. Ильченко Л.Г., Гречко Л.Г., Савон А.А. Пространственное распределение электростатического потенциала вблизи поверхности диэлектрика с модулированным поверхностным зарядом. 1. Атомарно-чистая поверхность диэлектрика // Укр. физ. журн. - 1993. - Т. 38, № 3. - С.415-420.
6. Ильченко Л.Г., Савон А.А. Электростатический потенциальный рельеф поверхности диэлектриков с дискретным распределением заряда // Препр. ИТФ-92-27Р. - 1992. - 31 с.
7. Il'chenko L.G., 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.

8. P'chenko L.G., Goraychuk T.V. Image potential between closely separated quantum size film and metal // *Ultramicroscopy*. – 2003. – V. 95. - P.67-73.
9. Huang Z.-H., Weimer M., Allen R.E. Internal image potential in semiconductors: Effect on scanning tunneling microscopy // *Phys. Rev. B*. - 1993.- V. 48, N 20. - P.15068-15076.
10. Войтенко А.И., Габович А.М. Динамические силы изображения вблизи границ раздела полупроводник-вакуум: роль квантовомеханических поправок // *Физ. тверд. тела*. - 2001. - V. 43, вып.12. - С.2230-2236.
11. Горайчук Т.В., Ільченко Л.Г. Сили зображення між близько розділеними діелектриками // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. - 2003. - Вип. 9. - С.11-17.
12. Ільченко Л.Г., Лобанов В.В., Чуйко О.О. Теоретичне визначення потенціалу взаємодії між двома близько розділеними діелектриками у воді // *Доп. НАН України*. - 2005. - №. 1. - С.76-81.
13. Smythe W.R. *Static and Dynamic Electricity*. – N. Y.: McGraw-Hill, 1953. - 625 p.
14. P'chenko L.G., P'chenko V.V., Goraychuk T.V., Rangelow I.W. Microscopic structure of the semiconductor surface in the external electric field // *Chemistry, physics and technology of surfaces*. - 2001. - N 4-6. - P.186-195.
15. Ільченко Л.Г., Лобанов В.В., Чуйко О.О. Вплив мікроструктури поверхні на потенціал взаємодії між наночастинками діелектриків // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. - 2004 – Т. 2, вип. 4 - С.1145-1158.
16. Inkson J. C. The electrostatic image potential in metal semiconductor junctions // *J. Phys. C*. - 1971. – V. 4, N 5. - P.591-597.
17. Jensen K.L. Improved Fowler-Nordheim equation for field emission from semiconductors // *J. Vac. Sci. Technol. B*. - 1995. – V. 13, N 2. - P.516-521.
18. P'chenko L.G. Role of Microscopic Structure of the Surface in Field Emission from Semiconductors// *12th Intern. Vacuum Microelectronics Conf.*(6-9 July 1999, Darmstadt, Germany): *Technical Digest*. – 1999. - P.84-85.