

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»

Інформаційної безпеки та електронних комунікацій

(повне найменування факультету)

Інформаційної безпеки та нанелектроніки

(повне найменування кафедри)

Пояснювальна записка

до дипломного проекту (роботи)

магістр

(ступінь вищої освіти)

на тему «Робота виходу електрона метал-діелектричного наносандвіча»

(назва теми)

Виконав(ла): студент(ка) VI курсу, групи БК-313м

Спеціальності 173 Мікро- та наносистемна
техніка

(код і найменування спеціальності)

Освітня програма (спеціалізація)

Мікро та наноелектронні прилади і пристрої

ЧІЧЕРІН Д.К.

(ПРІЗВИЩЕ та ініціали)

Керівник ПОГОСОВ В.В.

(ПРІЗВИЩЕ та ініціали)

Рецензент _____

(ПРІЗВИЩЕ та ініціали)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»

Факультет інформаційної безпеки та електронних комунікацій
Кафедра Інформаційна безпека та наноелектроніка
Ступінь вищої освіти магістр
Спеціальність 176 Мікро- та наносистемна техніка
(код і найменування)
Освітня програма (спеціалізація) Мікро- та наноелектронні прилади і пристрої
(назва освітньої програми (спеціалізації))

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри ІБтаН
Андрій КОРОТУН
« _____ » _____ 20__ року

З А В Д А Н Н Я
НА ДИПЛОМНИЙ ПРОЄКТ (РОБОТУ) СТУДЕНТА(КИ)

ЧІЧЕРІНА Данила Костянтиновича

(ПРИЗВИЩЕ, ім'я, по батькові)

1. Тема проєкту (роботи) Робота виходу електрона метал-діелектричного наносандвіча

керівник проєкту (роботи) д. ф.-м. н., професор, ПОГОСОВ Валентин Вальтерович

(науковий ступінь, вчене звання, ПРИЗВИЩЕ, ім'я, по батькові,)

затверджені наказом закладу вищої освіти від «05» грудня 2024 року № 507

2. Строк подання студентом проєкту (роботи) 03.12.2024

3. Вихідні дані до проєкту (роботи) середня відстань між електронами $R_s = 2.07a_0$ і $3.99a_0$ для Al та Na відповідно, значення $\varepsilon = 1, \dots 5$. Середні дані електронів для простих металів.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Оглянути найпоширеніші методи нанесення та формування плівок на підкладках, описати властивості, застосування та сучасні дослідження плівок на діелектричних та напівпровідникових підкладках.

Розрахувати характеристики метал-діелектричного наносандвіча різних металів (Al, Na), користуючись моделлю стабільного желе та методами Рітца. Порівняти розрахунки з результатами Кона-Шема.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)
18 рисунків

6. Консультанти розділів проєкту (роботи)

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	прийняв виконане завдання
1-2	Погосов В.В., професор каф. ІБтаН		
Нормо-контроль	Корольков Р.Ю., доцент каф. ІБтаН		

7. Дата видачі завдання «02» Вересня 2024 року.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломного проєкту (роботи)	Строк виконання етапів проєкту (роботи)	Примітка
1	Пошук, збір і аналіз інформації для літературного огляду	16.09.24 – 29.09.24	Виконано
2	Заповнення оглядової частини	30.09.24 – 14.10.24	Виконано
3	Проведення калькуляцій для розрахункової частини	21.10.24 – 31.10.24	Виконано
4	Заповнення та оформлення розрахункової частини	01.11.24 – 20.11.24	Виконано
5	Аналіз розрахункової роботи	21.11.24 – 29.11.24	Виконано
6	Перевірка на помилки	30.11.24 – 03.12.24	Виконано

Студент(ка)

_____ Данило ЧІЧЕРІН
(підпис) (Ім'я ПРІЗВИЩЕ)

Керівник проєкту (роботи)

_____ Валентин ПОГОСОВ
(підпис) (Ім'я ПРІЗВИЩЕ)

РЕФЕРАТ

ПЗ: 60 с., 5 табл., 20 рис., 33 джерел.

ПЛІВКА, НАНЕСЕННЯ, ОСАДЖЕННЯ, ПІДКЛАДКА, МЕТОД РІТЦА, ЕЛЕКТРОН, РОБОТА ВИХОДУ, НАНОСАНДВІЧ.

Мета роботи – вивчити способи нанесення та формування плівок на діелектричних та напівпровідникових підкладках, розрахувати роботу виходу електронів з метал-діелектричного сандвічу з різними металами.

Об'єкт дослідження – метал-діелектричні сандвічі з різними металами.

Метод дослідження – розрахунково-графічний.

Результати: було отримано характеристики метал-діелектричних сандвічів з металами Al та Na , включаючи значення роботи виходу електронів.

Рекомендації щодо впровадження – результати роботи можуть бути використані для спрощеного аналізу та тестування експериментальних характеристик новітніх приладів на основі структур типу метал-діелектричного сандвічу, які часто використовуються в електроніці.

Практична цінність – дане дослідження є корисним, оскільки структура типу метал-діелектричного сандвічу є дуже поширеною та часто використовується у електроніці і їх подальше дослідження сприяє створенню нових та більш ефективних приладів різного призначення.

Дипломний проєкт складається з двох розділів.

У першому розділі описані літературний огляд методів створення плівок, характеристики плівок на діелектричних та напівпровідникових підкладках, їх застосування.

У другому розділі детально описані методи розрахунку характеристик, включаючи метод Рітца, а також отримано характеристики метал-діелектричних сандвічів, а саме робота виходу електрона, питома поверхнева енергія та ширина провідного шару.

ЗМІСТ

	С.
Вступ.....	6
1 Літературний огляд. Плівки на діелектричній та напівпровідниковій підкладці.....	7
1.1 Формування плівок.....	7
1.1.1 Фізичне осадження з парової фази.....	7
1.1.2 Хімічне осадження з парової фази.....	9
1.1.3 Атомно-шарове осадження.....	10
1.1.4 Електрохімічне осадження.....	12
1.1.5 Лазерне напилення.....	14
1.1.6 Спін-котинг.....	15
1.1.7 Діп-котинг.....	17
1.1.8 Метод самозбірних моношарів.....	18
1.2 Плівки на діелектричних підкладках.....	20
1.3 Плівки на напівпровідникових підкладках.....	23
2 Розрахункова частина. Робота виходу електрона метал-діелектричного наносандвіча.....	27
2.1 Напівскінченний контакт метал-діелектрик	28
2.1.1 Загальні відомості.....	28
2.1.2 Метод Рітца.....	35
2.2 Теорема Гауса та металева сфера з неоднорідним діелектричним покриттям.....	42
2.3 Симетричний і асиметричний метал-діелектричний наносандвіч.....	48
Висновки.....	54
Перелік джерел посилань.....	55

ВСТУП

Сучасний розвиток матеріалознавства значною мірою зосереджений на вивченні тонких плівок, вирощених на діелектричних і напівпровідникових підкладках. Тонкі плівки демонструють унікальні фізико-хімічні властивості, які значно відрізняються від властивостей об'ємних матеріалів та дозволяють створювати структури і прилади мікро- та нанорозмірів. Зокрема, вони відіграють ключову роль у сучасній електроніці, оптоелектроніці, сенсорних технологіях і в пристроях зберігання інформації. Через це, дослідження електронних поверхонь зі складними покриттями є важливим для розвитку сучасних технологій. Складність створення таких об'єктів і розробки методів їх дослідження підтверджується обмеженою кількістю експериментальних робіт, які здебільшого зосереджуються на квантово-розмірних ефектах. Метал-діелектричні наносандвічі є наступним кроком розвитку плівок на підкладках. Такі сандвічі являють собою складні багатошарові структури, в яких поєднання металевих і діелектричних шарів дає можливість створити ще більш широкий спектр функціональних можливостей. Наприклад, вони дозволяють досягти виняткових оптичних, електронних та магнітних властивостей, пов'язаних з квантовими явищами, що можна використати для розробки новітніх нанофотонних пристроїв, високочутливих сенсорів і навіть компонентів для квантових комп'ютерів.

У зв'язку з цим, в першій частині буде розглянуто основні методи створення та нанесення плівок на підкладки, а також буде порівняно властивості та використання плівок на діелектричних і напівпровідникових підкладках. У другій частині буде проведено розрахунок декількох ключових характеристик наносандвічів, серед яких виділимо роботу виходу електрона, яка основною мірою і визначає властивості кінцевих приладів. Для цього буде використано структуру метал-діелектричного сандвіча, де за метал візьмемо алюміній та натрій.

1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД. ПЛІВКИ НА ДІЕЛЕКТРИЧНІЙ ТА НАПІВПРОВІДНИКОВІЙ ПІДКЛАДЦІ

1.1 Формування плівок

Розглядаючи плівки на підкладках не треба забувати як вони взагалі там опиняються. Формування плівок на різноманітних підкладках є одним із ключових процесів у сучасній науці про матеріали, мікроелектроніці, оптоелектроніці та інших суміжних галузях. Саме нанесення плівок змінює фізичних і хімічних характеристики результуючої структури. Наприклад, товщина плівки, її кристалічна структура, морфологія поверхні та адгезія до підкладки можуть впливати на електричну провідність, корозійну стійкість, оптичні властивості та механічну стабільність.

Особливий інтерес викликає взаємозв'язок між процесом осадження плівки та її мікро- і наноструктурою. На початкових етапах формування плівок важливу роль відіграють процеси нуклеації, росту зерен, а також кінетика дифузії матеріалу на поверхні підкладки. Кожен метод нанесення має свої унікальні особливості, які визначають умови та динаміку цих процесів. Таким чином, систематичне вивчення різних підходів до формування плівок дозволяє глибше зрозуміти закономірності впливу технологічних параметрів на кінцеві характеристики матеріалу. Саме тому почнемо літературний огляд, розглянувши найбільш поширені методи та способи нанесення та формування плівок на підкладку.

1.1.1. Фізичне осадження з парової фази

До фізичного осадження з парової фази, або Physical Vapour Deposition (PVD), можна віднести методи вакуумного осадження, які характеризуються процесами, під час яких матеріал переходить із конденсованої фази в парову, а потім назад у тонкоплівкову конденсовану фазу.

PVD вже відомий понад 100 років, а його різновиду з використанням плазми (Plasma-Assisted Physical Vapour Deposition) (PAPVD) – близько 80-ти, але і сьогодні вони широко використовуються через свою доступність та якість отриманої плівки. Більш того, за останні 30 років PAPVD було розділено на кілька різних технологій, використовуючи різні джерела живлення, таких як діод постійного струму, тріод, радіочастота, імпульсна плазма, покриття за допомогою іонного променя та інші.

Принципово, це відбувається за допомогою випаровування або розпилення матеріалу в вакуумній камері, як показано на прикладі рисунку 1. Процес починається з атомізації матеріалу-мішені, наприклад, шляхом термічного випаровування, випаровування електронним променем. Атоми або молекули переміщуються до підкладки, де конденсуються, утворюючи плівку. Сам процес контролюється за допомогою тиску та температури камери та підкладки. Плазма, що контролюється окремим електро-магнітним полем, при цьому, покращує адгезію плівки до підкладки, дозволяє осаджувати плівки за нижчих температур і сприяє рівномірному розподілу матеріалу. Також, іонізовані частинки з плазми забезпечують високу кінетичну енергію атомів, що допомагає уникнути дефектів і забезпечує якісне, міцне покриття.

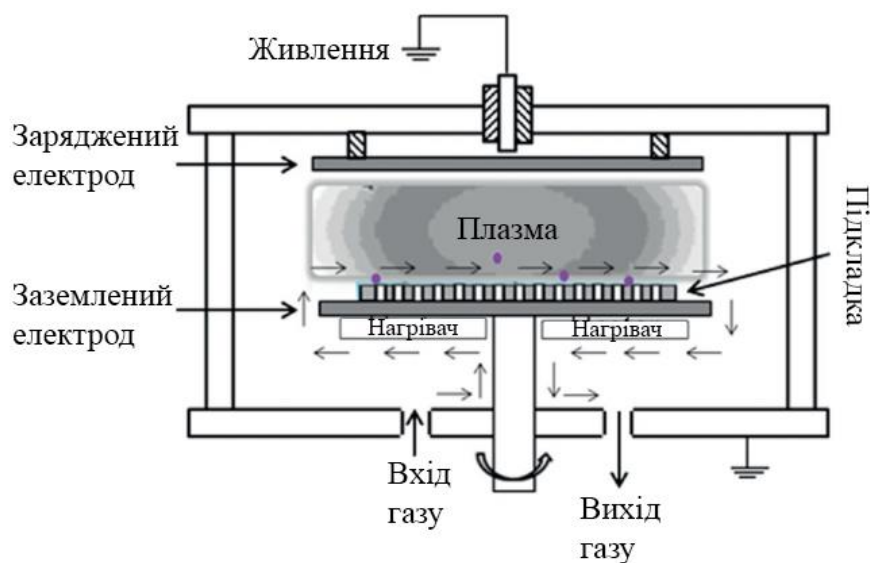


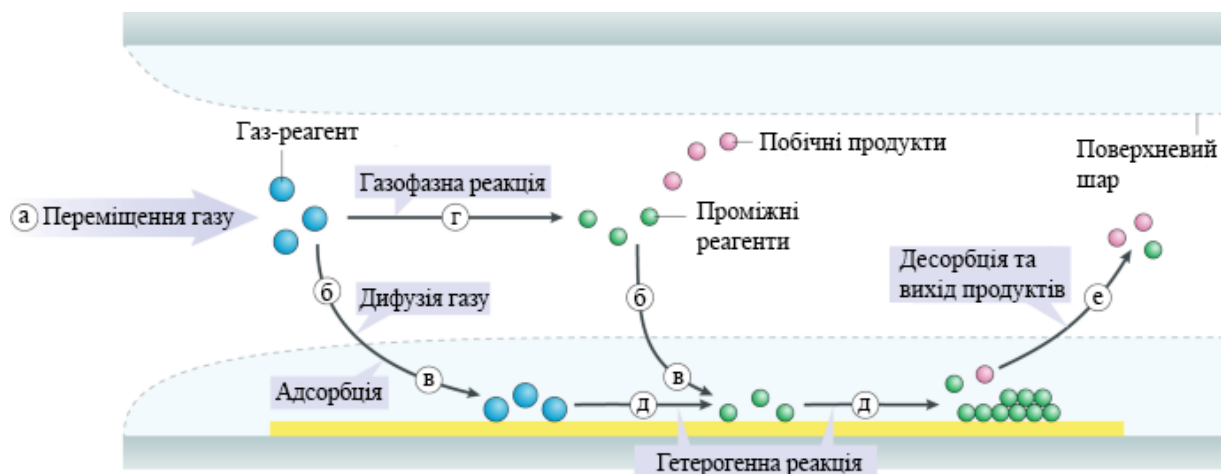
Рисунок 1.1 – Приклад установки для фізичного осадження з парової фази з допомогою плазми

Навіть сьогодні ця досить вивчена технологія не перестає розвиватися. В останні роки було проведено кілька досліджень, спрямованих на оптимізацію техніки PVD шляхом підвищення іонізації плазми, зменшення темних ділянок (зони, де немає осадження на підкладці), покращення використання цілей, підвищення ефективності атомного бомбардування або навіть збільшення швидкості осадження та оптимізація відбору газів, як описано в [1].

1.1.2 Хімічне осадження з парової фази

Хімічне осадження з парової фази, або Chemical Vapour Deposition (CVD), є методом, який ґрунтується на хімічних реакціях між газоподібними реагентами для створення тонких плівок на поверхні підкладки. Під час CVD-процесу газоподібні прекурсори подаються в реакційну камеру, де вони розкладаються або вступають у реакцію при певній температурі, утворюючи тонкий шар матеріалу на підкладці. CVD-технології застосовуються понад 60 років, та аналогічно до PVD, отримало розвиток за використанням плазми (Plasma Enhanced CVD, PECVD). Використання плазми дозволяє здійснювати осадження за нижчих температур і сприяє більш рівномірному покриттю поверхні, що є особливо важливим у мікроелектроніці та оптиці.

Принципово, газоподібні прекурсори спочатку транспортуються та дифундуються в реактор і за допомогою нагрівання розкладаються та адсорбуються та взаємодіють один з одним на поверхні підкладки, створюючи тонкоплівковий шар (рисунок 1.2). Важливою особливістю CVD є те, що цей процес дозволяє утворювати щільні, рівномірні та міцні покриття, які можуть бути застосовані навіть на складних геометричних формах.



а – транспортування прекурсору, б – дифузія, в – адсорбція, г – газофазна реакція, д – гетерофазна реакція, е – десорбція та вихід продуктів

Рисунок 1.2 – Приклад процесу хімічного осадження з парової фази

У сучасних дослідженнях активно вдосконалюються технології CVD для збільшення ефективності осадження та зменшення енергоспоживання процесу. Наприклад, дослідники зосереджуються на оптимізації складу газових прекурсорів та параметрів процесу для досягнення вищої щільності осаджених плівок, покращення адгезії до підкладки та зменшення часу циклу осадження. Крім цього, ще є куди рости у контексті контролю вирощування монокристалів та плівок [2, 3].

1.1.3 Атомно-шарове осадження

Атомно-шарове осадження (Atomic Layer Deposition, ALD) – це метод нанесення надтонких плівок, при якому матеріал наноситься по одному шару атомів за цикл реакції, що відбувається на поверхні підкладки. ALD є варіантом хімічного осадження з парової фази, проте, на відміну від більш поширених методів CVD (хімічне осадження з парової фази), ALD забезпечує можливість контролю товщини та складу плівки на атомному рівні. Така точність

досягається завдяки покроковому дозованому внесенню реагентів, які по черзі заповнюють камеру осадження.

За останні десятиліття ALD була розширена до кількох модифікацій, включно з ALD з плазмовою підтримкою (Plasma-Enhanced ALD, PEALD). Інші варіанти включають методи, які використовують нагрівання, імпульсні лазери, мікрохвильову плазму та інші [4].

Основний принцип процесу ALD базується на чергуванні реагентів, що поетапно осаджують матеріал на поверхню. Перша хвиля забезпечує адсорбцію одного реагента на поверхні підкладки, покриваючи її атомним шаром. Потім, видаляється надлишковий газ, після чого подається наступний реагент, який вступає в реакцію з попереднім шаром, формуючи шар необхідного матеріалу. Цикл повторюється, поки не досягається необхідна товщина покриття, як показано на рисунку 1.3.

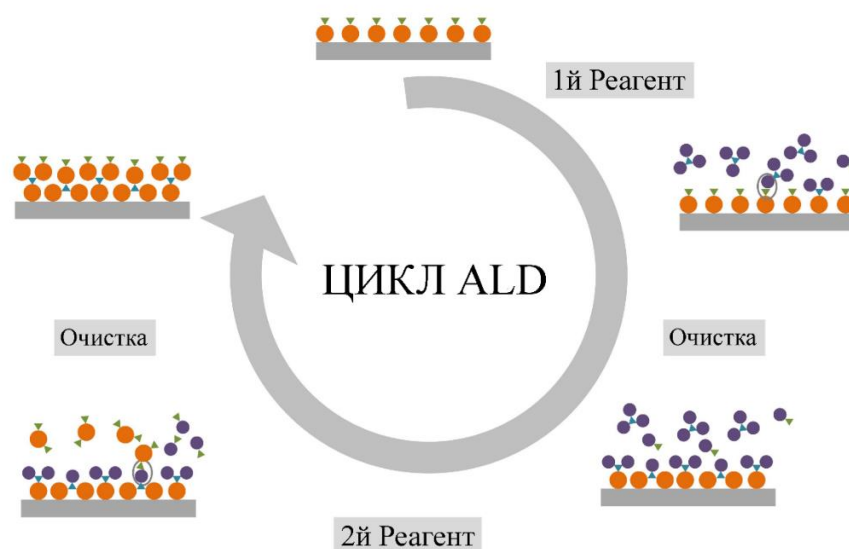


Рисунок 1.3 – Спрощений цикл атомно-шарового осадження

До досить нових досліджень у сфері ALD можна віднести, наприклад, роботу [5], в якій описуються нові методи моделювання такі як молекулярна динаміка та обчислювальна динаміка рідини, які допомагають визначити та

передбачити ефективні способи оптимізації процесів ALD, з метою зменшити витрати, втрати енергії та несприятливий вплив на навколишнє середовище.

1.1.4 Електрохімічне осадження

Електрохімічне осадження (Electrochemical Deposition, ECD) – це метод формування тонких плівок або покриттів на поверхні підкладки шляхом відновлення іонів металів чи інших сполук із розчину під дією електричного струму. У процесі електрохімічного осадження матеріал із розчину переноситься на підкладку, яка виконує роль катода, завдяки чому утворюється шар металу або сполуки на її поверхні.

Технологія ECD була розроблена ще в XIX столітті і з того часу значно вдосконалена. Сьогодні вона активно застосовується для осадження плівок різної природи – від металевих і провідних шарів до напівпровідникових і діелектричних покриттів. Залежно від потреб, використовують різні варіанти ECD, зокрема імпульсне електрохімічне осадження (Pulse Electrochemical Deposition, PED), де застосовують імпульси струму для точнішого контролю структури плівки, а також методи з використанням добавок для поліпшення властивостей плівки [6].

Основний принцип процесу ECD полягає в проходженні електричного струму через електроліт, в якому розчинені іони металу чи іншого матеріалу. При цьому відбувається відновлення іонів на катоді – підкладці, що призводить до осадження матеріалу у вигляді плівки. Для забезпечення стабільності та якості осаджуваної плівки важливими параметрами є контроль щільності струму, складу електроліту, температури, а також часу проведення процесу. Наприклад, на рисунку 1 показана типова установка для електрохімічного осадження, що включає електролітичну комірку, електроди та джерело постійного або імпульсного струму.

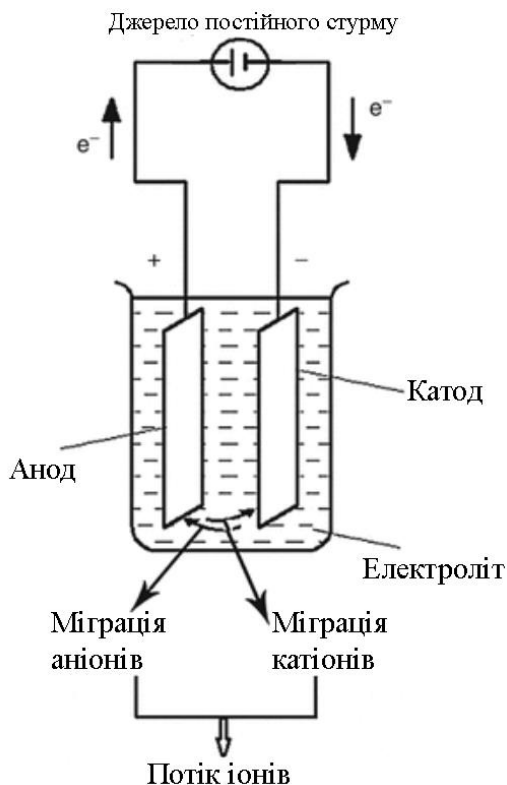


Рисунок 1.4 – Схематичне зображення установки для електрохімічного осадження

Переваги ECD включають відносно низькі температури процесу, що дозволяє працювати з температурно чутливими матеріалами і високу однорідність плівки навіть на складних поверхнях. Крім того, цей метод є економічно вигідним і забезпечує високу швидкість осадження, що особливо важливо для промислових застосувань та робить його дешевою альтернативою для створення товстих плівок без необхідності використання методів на основі вакууму. До того ж, за допомогою ECD можна створювати покриття з різними функціональними властивостями, такими як корозійна стійкість, електропровідність, магнітні або оптичні характеристики.

До нових досягнень у цьому методі можна віднести технологію локалізованого електрохімічного осадження з мікродобавками (AM) (LECD- μ AM) яка являє собою нетрадиційний метод виробництва, що застосовується для пошарового виготовлення металевих мікроструктур за допомогою повністю автоматичного механізму зворотного зв'язку. Технологія LECD- μ AM, що

представлена в дослідженні [7], передбачає відновлення катіонів металу в електроліті з утворенням металевих мікроструктур. Сама технологія може виконуватися при кімнатній температурі, має низькі вимоги до навколишнього середовища та низьку вартість, забезпечує гарну поверхню осадження та має великий потенціал для виготовлення складних масивів мікроструктур.

1.1.5 Лазерне напилення

Лазерне напилення, або Pulsed Laser Deposition (PLD) – це метод, в якому використовують лазер для випаровування або сублімації матеріалу мішені, що переноситься на поверхню підкладки. В процесі лазерного напилення високоенергетичний лазерний промінь впливає на мішень, утворюючи плазму, яка містить іони, атоми та молекули матеріалу. Вони переміщуються до підкладки та конденсуються на її поверхні, утворюючи покриття.

Технологія лазерного напилення з'явилася в середині 1960-х років і швидко набула популярності завдяки здатності працювати з різними матеріалами, зокрема діелектриками, напівпровідниками та металами. Воно знайшло широке використання у створенні багатошарових структур, зокрема у виробництві напівпровідників, оптичних компонентів та енергетичних пристроїв, таких як сонячні батареї та паливні елементи через спрощене створення матеріалів зі складним складом.

Основний принцип процесу лазерного напилення полягає в опроміненні поверхні мішені короткими лазерними імпульсами, які викликають швидке нагрівання та випаровування матеріалу мішені. Це призводить до утворення плазмового шлейфу, частинки якого переміщуються до підкладки, де охолоджуються та конденсуються у вигляді плівки (рисунок 1.5) [8].

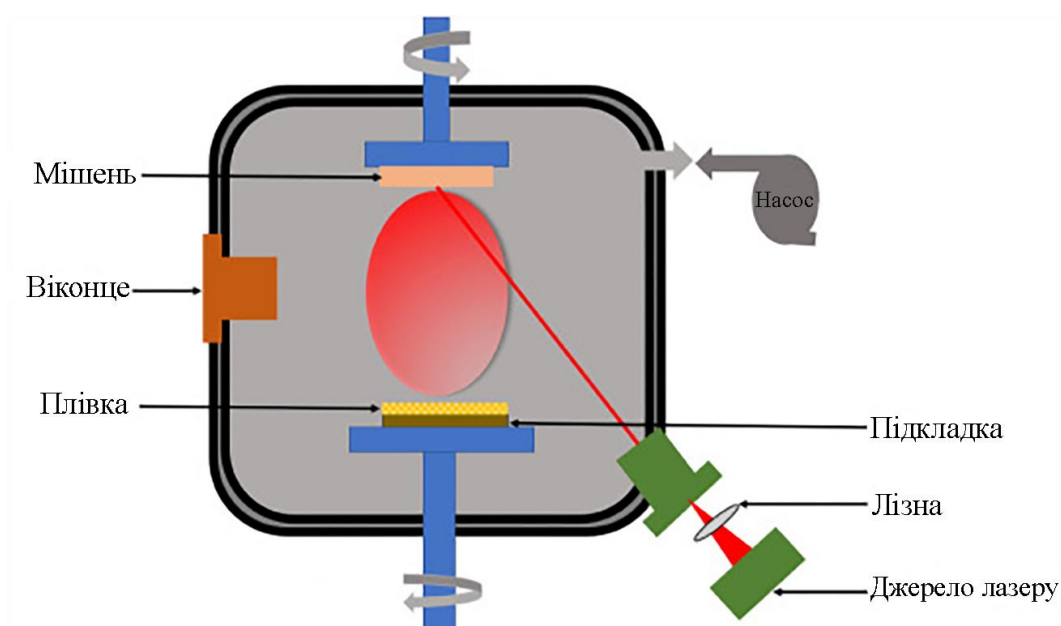


Рисунок 1.5 – Принципова схема методу PLD

Переваги лазерного напилення включають можливість осадження складних матеріалів, таких як високотемпературні надпровідники, оксиди та багатокomпонентні сплави, а також забезпечення високої точності складу і товщини плівки. Додатковою перевагою є можливість працювати в умовах вакууму або в середовищі інертного газу, що мінімізує окислення матеріалу. Лазерне напилення також дозволяє швидко створювати покриття на різних типах підкладок, зокрема на температурно чутливих поверхнях, оскільки лазер нагріває лише мішень, а підкладка залишається відносно холодною.

Серед недавніх робіт по лазерному напиленню можна виділити дослідження PLD у напрямку оптимізації умов росту плівки, її моніторингу, контролю лазерного променя, а також використання цього методу для роботи над матеріалами з високою ентропією [9].

1.1.6 Спін-котинг

Спін-котинг (Spin Coating) — це метод нанесення тонких плівок на поверхню підкладки, що використовує відцентрову силу, яка рівномірно

розподіляє розчин по поверхні підкладки і утворює плівку, яка далі висушується або затвердіває.

Спін-котинг був розроблений у середині ХХ століття і спершу використовувався в мікроелектроніці для створення фоторезистів на кремнієвих пластинах. Згодом він знайшов застосування у багатьох галузях, де потрібні тонкі й рівномірні плівки, зокрема для нанесення органічних, полімерних і гібридних матеріалів на різні підкладки. На сьогодні існують різні модифікації методу спін-котингу, зокрема з використанням нагріву для прискорення висихання плівки, а також багатошаровий спін-котинг, який дозволяє наносити плівки різної товщини та складу на одній підкладці.

Основний принцип процесу спін-котингу включає декілька етапів, як зображено на рисунку 1.6. Спочатку розчин матеріалу капають на центр підкладки, що вже закріплена на спін-котері. Після цього підкладка починає обертатися з високою швидкістю (зазвичай від 1000 до 8000 об/хв). Під час обертання розчин розподіляється по поверхні підкладки, а надлишки матеріалу відлітають, що забезпечує утворення рівномірної тонкої плівки. Після нанесення, розчин випаровується або затвердіває, утворюючи рівномірну плівку [10].

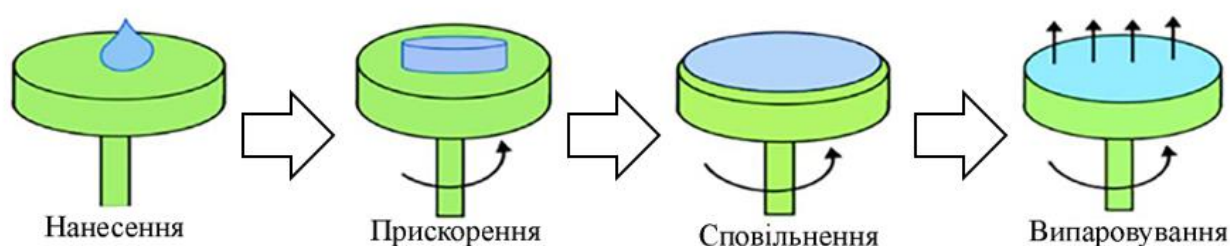


Рисунок 1.6 – Схематичне зображення процесу спін-котингу

Переваги спін-котингу включають високу однорідність та контрольованість товщини плівки, швидкість і простоту процесу, а також можливість використання різних матеріалів для осадження. Спін-котинг дозволяє створювати плівки товщиною від кількох нанометрів до декількох мікрометрів, що робить цей метод ідеальним для створення фоторезистів,

покриттів для органічної електроніки, сонячних елементів, світлодіодів та інших оптоелектронних пристроїв. До того ж, цей метод є економічно вигідним, оскільки витрати матеріалу мінімізуються завдяки точному дозуванню.

Кажучи про сучасні досягнення та використання спінін-котингу, можна виділити роботу [11], в якій використовують хімічне осадження з парової фази за допомогою попередника спінін-котингу (SCVD) для створення двовимірних дихалькогенідів перехідних металів. Використання спінін-котингу в комбінації з хімічним осадженням удосконалює традиційні методи, усуваючи використання твердих прекурсорів і забезпечуючи більш чистий і рівномірний розподіл ростового матеріалу на підкладці.

1.1.7 Діп-котинг

Діп-котинг (Dip Coating) — це метод нанесення тонких плівок на поверхню підкладки шляхом її занурення в розчин з матеріалом, який потрібно осадити, і подальшого повільного виймання з розчину. Сам метод було розроблено ще в першій половині ХХ століття і спершу використовувався для нанесення захисних і декоративних покриттів. Згодом технологія діп-котингу була удосконалена і поширилася на виробництво функціональних плівок для різних індустрій та широкого спектру застосувань, від оптичних і антикорозійних покриттів до біосумісних плівок та гідрофобних покриттів.

Основний принцип процесу діп-котингу складається з чотирьох кроків: занурення підкладки в розчин, очікування, повільне виймання з контрольованою швидкістю та висихання або затвердіння покриття. Важливим фактором у цьому процесі є швидкість витягування підкладки з розчину: чим вищою є швидкість, тим товстіший шар утворюється на її поверхні. Після виймання з розчину шар рівномірно розподіляється і може піддаватись подальшій обробці, наприклад, сушінню чи термічному закріпленню.

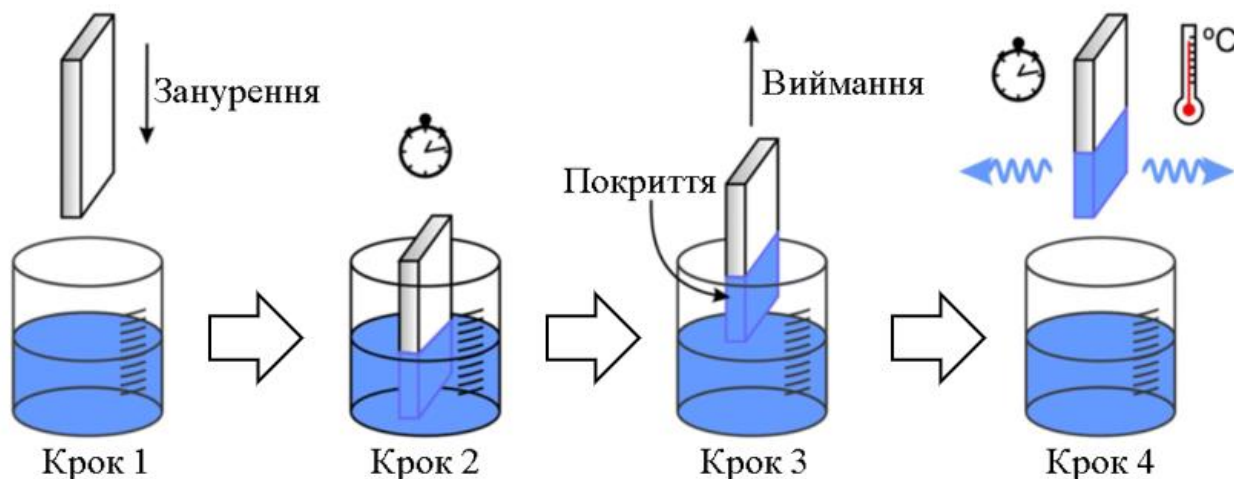


Рисунок 1.7 – Процесу дїп-котингу

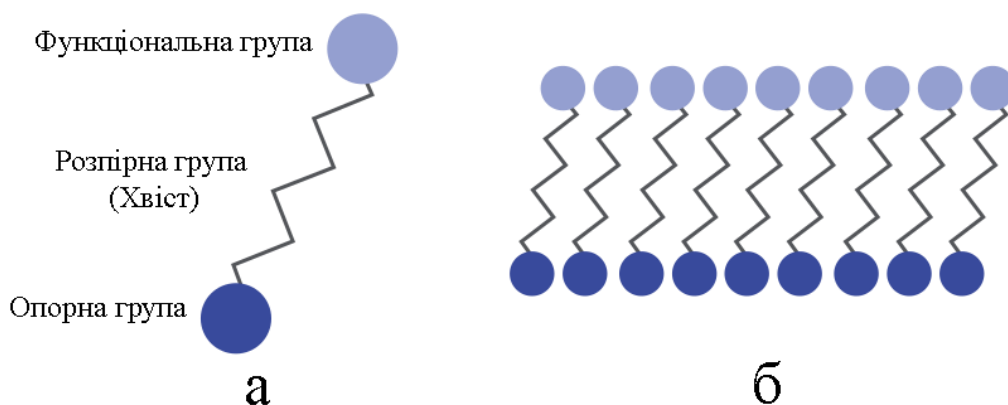
До сучасних досягнення в дїп-котингу можна віднести розробку супер тканини. Це описується в роботі [12], де описується створення багатофункціональної суперамфіфобної тканину шляхом пошарового нанесення різних сполук, яка дають їй такі властивості як антибактеріальність, самоочищення, стійкість до механічних та хімічних пошкоджень, температури, при цьому залишаючи можливість тканині «дихати», що дає потенціал для нових розробок у сфері текстилю, захисного одягу та засобів проти обростання та хімічної інженерії.

1.1.8 Метод самозбірних моношарів

Метод самозбірних моношарів (Self-Assembled Monolayers, SAM) –більш новий метод, розроблений у 1980-х роках, що використовує молекулярні збірки, які складаються з трьох частин – опорної (або головної) групи, хвоста (хвостової чи розпірної групи) та функціональної групи (рис. 1.8а). Структури за SAM утворюються спонтанно на поверхнях шляхом адсорбції та організовані у більш-менш великі впорядковані домени (рис. 1.8б).

Принципово, структури за SAM утворюються у декілька етапів, починаючи зі створення шляхом хемосорбції «головних груп» на підкладці з парової або рідкої фази, подальшою повільною організацією «хвостової групи»

та закінчується збіркою «головної групи». Ділянки таких щільно упакованих молекул зароджуються і ростуть, поки поверхня підкладки не буде покрита одним моношаром [13].



а – модель самозбірної молекули, б – домен самосбірних молекул

Рисунок 1.8 – Графічне зображення самозбірних молекул

Серед основних досліджень останнього часу у сфері SAM є використання цього методу для підвищення ефективності перовскітних сонячних елементів, дослідження впливу SAM на морфологію та характеристики електронних приладів на їх основі і можливе майбутнє фотовольтаїки на основі цих структур. Також, досить широко досліджується створення більш щільних структур за цим методом, з метою отримати системи з більш високою щільністю енергії, ніж існують зараз, для отримання акумуляторів високої ємності та зберігання енергії в цілому [14,15].

1.2 Плівки на діелектричних підкладках

Описавши методи нанесення та утворення плівок, перейдемо безпосередньо до структур, які отримуються за ними. Плівки на діелектричних

підкладках є важливими елементами сучасної електроніки. Як зрозуміло з описаних методів, ці структури являють собою тонкі шари матеріалу, нанесеного на діелектричну підкладку. Така комбінація дозволяє створювати пристрої з високою стабільністю, ефективністю і точністю. Поширеним прикладом таких структур є метал-діелектричні сандвічі, що представляють собою чергування тонких шарів металу та діелектрика.

Сучасні плівки на діелектричних підкладках використовують різноманітні матеріали в залежності від їхніх функціональних вимог. Наприклад, для металевих плівок часто використовуються матеріали, що мають високу електричну провідність, такі як алюміній, золото, срібло, мідь, а також спеціальні сплави для кращої адгезії та зносостійкості. Кожен із цих металів вибирається відповідно до вимог щодо стабільності в певних температурних або хімічних умовах.

Для діелектричних шарів використовують різноманітні матеріали, які можуть бути органічними чи неорганічними. Найпоширенішими неорганічними матеріалами є оксиди кремнію (SiO_2), алюмінію (Al_2O_3), титану (TiO_2) та магнію (MgO). Вони здатні витримувати високі температури, є хімічно стійкими та мають високу діелектричну проникність. Для органічних плівок, таких як полімери (поліетилен, поліімід та інші), характерні хороші механічні властивості та легкість в обробці, але їхні діелектричні властивості зазвичай поступаються неорганічним матеріалам.

Сучасні плівки на діелектричних підкладках широко застосовуються у різноманітних галузях. Одним із основних напрямків є мікроелектроніка, де вони використовуються для виготовлення інтегральних схем, транзисторів, резисторів і конденсаторів. В цих пристроях діелектричні плівки необхідні для ізоляції та контролю потоку електронів, тоді як металеві плівки використовуються для забезпечення провідності і підключення до інших елементів схеми.

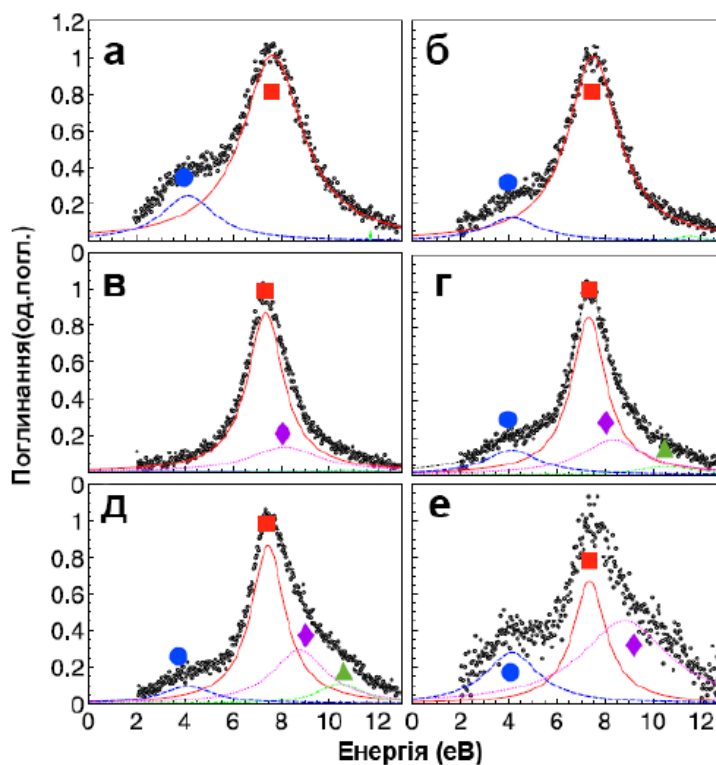
В оптоелектроніці плівки на діелектричних підкладках є важливим компонентом фотонних пристроїв, таких як лазери, фотодіоди, світлодіоди та сенсори. Багатошарові метал-діелектричні сандвічі дозволяють створювати

фільтри, які здатні управляти світловими хвилями, змінюючи їх інтенсивність, поляризацію або частоту. Це особливо важливо в оптичних комунікаціях та оптоелектронних датчиках.

Також плівки на діелектричних підкладках використовуються у виготовленні високотехнологічних енергетичних пристроїв. Наприклад, в сонячних батареях плівки можуть виступати як антифотонні або антирефлексні покриття, що дозволяє значно збільшити ефективність збору енергії. Вони також знаходять застосування в акумуляторах та суперконденсаторах для зберігання енергії завдяки своїй високій ємності та мініатюризації.

Досліджень, які застосовують плівки на діелектричних підкладках також достатньо, і їх стає більше з кожним роком. Наприклад, останніми роками відбувся стрімкий розвиток плазмоніки, зумовлений тим, що стала відомою суттєва залежність їх властивостей від розмірів, форми та діелектричного оточення металевих наноструктур, на яких вони відбуваються. В такому контексті, можна подивитись на роботи, де розглядають вплив плазмонних збуджень на властивості цих структур.

Візьмемо дослідження, де використали структуру з плівкою Mg на підкладці Si . Визначення впливу плазмонних збуджень на поглинальні властивості структури було досліджено спектроскопією втрат енергії електронів (EELS). Різні дані було отримані при розсіюванні зондуєчих електронів під певними позаосьовими кутами $\Delta\theta$. В результаті було отримано спектри втрат енергії електронів плівки на рис. 1.9. Кольорами відповідно позначені впливи поверхневих плазмонів (червоне), багатополосних поверхневих плазмонів (фіолетове), об'ємних плазмонів (зелене) і порогових резонансів (синє) на спектри поглинання.



а – $\Delta\theta = -4^\circ$; б – $\Delta\theta = -2^\circ$; в – $\Delta\theta = 4^\circ$; г – $\Delta\theta = 6^\circ$; д – $\Delta\theta = 12^\circ$; е – $\Delta\theta = 14^\circ$

Рисунок 1.9 – Експериментальні вимірювання спектрів поглинання плівки

У [16] та [17, с.78] зроблено висновок, що плазмонні збудження у металевих плівках суттєво посилюють їх поглинальні властивості, що потенційно можна використати для підвищення чутливості фотодетекторів, сенсорів та ефективності сонячних елементів.

Розглянемо іншу роботу, в якій вивчали гнучкі прозорі електроди, а саме структуру-сандвіч Діелектрик-Метал-Діелектрик (ДМД) з підкладкою з ПЕТ (поліетилентерефталат), що показано на рисунку 1.10. За діелектрики використовували оксиди Al_2O_3 та ZnO , а метал – леговане міддю Cu срібло Ag . В результаті експериментально було отримано гнучкий електрод, який мав 88,4% абсолютного середнього пропускання у видимому спектрі, що було навіть вище, ніж пропускання ПЕТ (88,1%).

Також, на рисунку 1.10, окрім розглянутої структури електрода, було показано абсолютний коефіцієнт пропускання світла довжиною від 400 нм до

700 нм. Червоним показано розраховані значення провідності через ДМД структуру, експериментально отримане пропускання – синім та пропускання через підкладку – чорним.

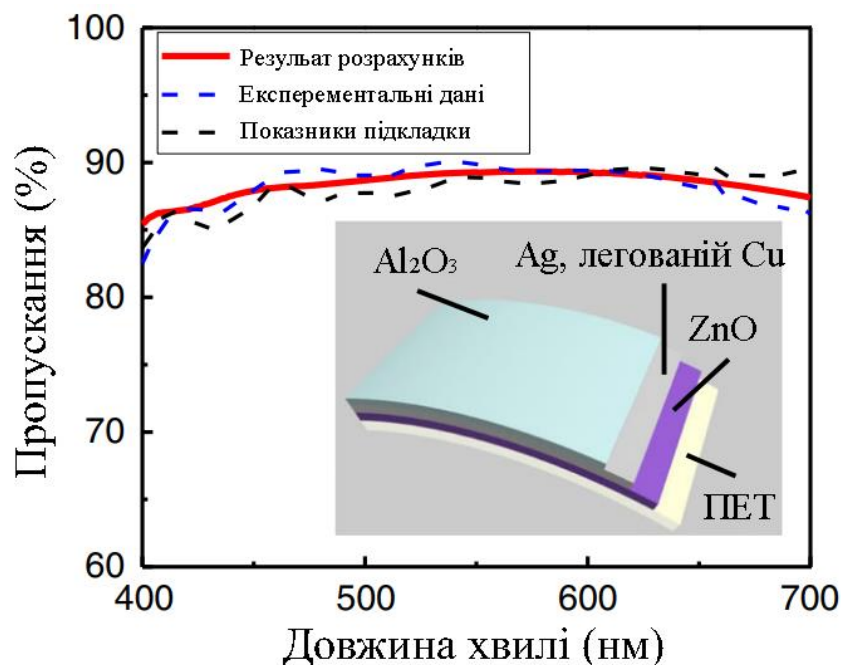


Рисунок 1.10 – Дизайн ДМД-електрода та пропускання світла через підкладку та ДМД

Тобто, у [18] показали потенціал розвитку електродів ДМД-структур та можливість покращення властивостей металевих плівок *Ag* за допомогою *Cu*, даючи більше можливостей вирішити проблеми гнучких прозорів електродів, а також покращити ефективність гнучких оптоелектронних пристроїв в цілому.

1.3 Плівки на напівпровідникових підкладках

Окрім діелектричних підкладок, використовуються також напівпровідникові. Ця відмінність є ключовою, адже діелектричні підкладки виконують лише ізолюючі або підтримувальні функції, тоді як напівпровідникові можуть на пряму взаємодіяти з плівкою для створення електронних переходів, зонної структури чи нових фізичних ефектів. Через це,

плівки на напівпровідникових підкладках мають особливу роль у мікроелектроніці, оптоелектроніці та силовій електроніці.

Розберемо більш детально їх відмінності. Як вже було сказано, на відміну від діелектричних підкладок, які використовуються здебільшого для стабільної ізоляції чи як основа для нанесення функціональних шарів, напівпровідникові підкладки є активною частиною пристрою. Наприклад, у транзисторах, фотодетекторах або світловипромінювальних діодах саме властивості підкладки визначають поведінку носіїв заряду, швидкість перемикання або спектральну чутливість пристрою.

Ще однією важливою відмінністю є можливість створення гетероструктур, які базуються на вирощуванні епітаксійних плівок. Напівпровідникові підкладки дозволяють точний контроль над зростанням атомних шарів матеріалу, утворюючи зони з різними електронними властивостями, такими як вузькозонні чи широкозонні переходи. У діелектричних підкладках такі властивості реалізувати складно, адже вони за своєю природою не беруть участі в зонній провідності чи електронних переходах.

Для напівпровідникових підкладок використовують кремній завдяки його доступності, термостійкості та можливості створення оксидного шару (SiO_2), який виступає природним діелектриком. У високочастотних або оптоелектронних пристроях часто застосовують арсенід галію чи нітрид галію, які мають вищу рухливість носіїв заряду, порівняно з кремнієм, і дозволяють створювати ефективні гетероструктури.

Самі плівки можуть бути як металічними, так і напівпровідниковими або діелектричними. Металеві плівки (наприклад, золото чи алюміній) використовуються для створення контактів і провідних шляхів. Напівпровідникові плівки, такі як шар фосфіду індію або арсеніду галію, дозволяють створювати активні елементи, які забезпечують генерацію світла, чутливість до фотонів чи підсилення сигналів. Оксиди та нітриди застосовуються для ізоляції чи захисту шарів, а також для створення багат шарових структур з різними функціями.

Особливе значення мають вище названі гетероструктури, які формуються на основі епітаксійних напівпровідникових плівок. Вони є основою для лазерів, світловипромінювальних діодів (LED) і транзисторів з високою електронною рухливістю (HEMT). Крім того, такі структури дозволяють створювати високоефективні перетворювачі енергії, наприклад, у сонячних батареях з багат шаровими напівпровідниковими переходами. Тобто, як показано у [17], але з використанням напівпровідникової підставки.

Якщо плівки на діелектричних підкладках використовуються здебільшого в пасивних пристроях (резонаторах, фільтрах чи конденсаторах), то плівки на напівпровідникових підкладках мають значно ширший спектр застосувань у активних приладах. Це включає мікропроцесори, сенсори, лазери, детектори та силову електроніку.

Таким чином, плівки на напівпровідникових підкладках є надзвичайно універсальними та технологічно гнучкими, дозволяючи створювати прилади, які поєднують компактність, високу продуктивність і багатофункціональність. Саме їхній унікальний потенціал у взаємодії з підкладкою значною мірою визначає розвиток сучасної електроніки. Тому, досліджень з використанням плівок на напівпровідниковій підкладці також достатньо.

Серед більш екзотичних, можна взяти до прикладу дві роботи, в яких описуються можливість нанесення органічних плівок на напівпровідникову підкладку з утворенням гібридного гетеропереходу та використання п'єзоелектричного субстрату як підкладку. Якщо трохи детальніше, у роботі 2024 року [19] – досліджували полідофамінові плівки в поєднанні з модельними нанометричними напівпровідниковими підкладками, такими як діоксид титану (TiO_2) і оксид цинку (ZnO), які утворювали унікальний функціональний гетероперехід ex-situ.

В результаті, в роботі [19] було успішно покращено фотокаталітичні властивості ZnO і TiO_2 і фотокаталітичні властивості, використовуючи полідопамінові плівки. А саме, було отримано зсув значення забороненої зони на

0,14 eV у бік нижчих енергій фотонів у тонкому покритті TiO_2 , тонкі плівки гасять смуги фотолюмінесценції, пов'язані з рекомбінаціями в ZnO , посилення переносу електронів на межі розділу та зниження ефекту локального нагрівання в наноплівках TiO_2 , та багато інших позитивних змін у характеристиці структури, які можна використати для підвищення ефективності як у фотоелектрониці, так і у біомедицині.

У другій роботі [20], вже від 2022 року, йшла мова про полікристалічні тонкі плівки оксиду ванадію (VO_2), синтезовані на двох п'єзоелектричних підкладках (АТ-обрізаний-кварц і $GaN/AlGaN/GaN/Si$), які за допомогою технології прямого окислення під низьким тиском були охарактеризовані та порівняні з VO_2 , вирощеним на традиційних неп'єзоелектричних підкладках, сапфірі та SiO_2/Si .

В кінці дослідники у [20] прийшли до висновку, що структурні, електричні та оптичні характеристики плівок VO_2 підкреслюють їх високу якість, яку можна порівняти з найкращими результатами плівок, синтезованих іншими методами на різних підкладках. Плівки VO_2 , синтезовані як на п'єзоелектричних $GaN/AlGaN/GaN/Si$, так і на кварцевих підкладках із АТ-вирізом, демонструють відмінні кристалічні, морфологічні та електричні властивості, високий коефіцієнт переходу питомого опору та дуже високу зміну переданої оптичної потужності, викликану напівпровідниково-металевим переходом.

2 РОЗРАХУНКОВА ЧАСТИНА. РОБОТА ВИХОДУ ЕЛЕКТРОНА МЕТАЛ-ДІЕЛЕКТРИЧНОГО НАНОСАНДВІЧА

Однією з основних характеристик металевих наноструктур є робота виходу електронів. Найбільш дослідженим в цьому напрямку є бар'єр Шоттки, а точніше робота виходу електронів у діелектрик або напівпровідник.

Висота бар'єру Шоттки Φ_e контакту метал-ізолятор оцінюється на основі правила Шоттки-Мотта з характеристик ізольованих один від одного металу і ізолятора

$$\Phi_e \approx W_e - \chi_e, \quad (2.1)$$

де W_e і χ_e – робота виходу електронів з металу в вакуум і глибина залягання зони провідності електронів у ізоляторі до контакту, відповідно. При малих зазорах металу і ізолятора «хвіст» просторового розподілу електронів металу знаходиться під впливом поляризації ізолятора.

Плівки, вирощені на різних підкладках, становлять значний технологічний інтерес через своє широке використання. Наприклад, у дослідженні [21] експериментально вивчали плівки $Pb(111)$ товщиною L від 1 до 16 моношарів, вирощені на підкладці $Ge(111)$. Зокрема, методами фотоemisійної спектроскопії було проведено вимірювання роботи виходу електрона у вакуум. Автори спостерігали пінінг рівня Фермі електронів у плівці $Pb(111)$: усі середні значення становили $W_e \approx 4$ еВ (аналогічно значенню χ_e у Ge), а розмірні флуктуації знаходилися в межах $\Delta W_e(L) \in (0.2; 0.5)$ еВ.

При моделюванні метал-діелектричних інтерфейсів у наближенні суцільного середовища ізолятор описується лише значенням ε . У межах наближення локальної густини (LDA) було виконано багато розрахунків, що стосуються поляризації та поверхневого плазмонного резонансу в металевих

наносферах, нитках і плівках у різних діелектричних матрицях (наприклад робота [22]).

Проблема описання металу з неоднорідним покриттям безпосередньо пов'язана також з питанням про анізотропію роботи виходу або про локальну роботу виходу, яка по суті відповідає локальному значенню ефективного одноелектронного потенціалу і залежить від координат. Подібні дослідження прийнято виконувати або «ab initio» методами [23], або методом Кона-Шема [24], які зазвичай не дозволяють провести детальний аналіз отриманих результатів, який можливо виконати з використанням варіаційного методу Рітца.

2.1 Напівскінченний контакт метал-діелектрик

2.1.1 Загальні відомості

Поверхнева енергія σ (Surface Energy), кристалічної грані дорівнює роботі (віднесеної до одиниці площі знову сформованої поверхні), що необхідно затратити, щоб розколоти кристал на дві частини уздовж цієї кристалічної площини. Розглянемо макроскопічний кристал і будемо вважати обидві частини, на які розколотий кристал, однаковими (рис. 2.1).

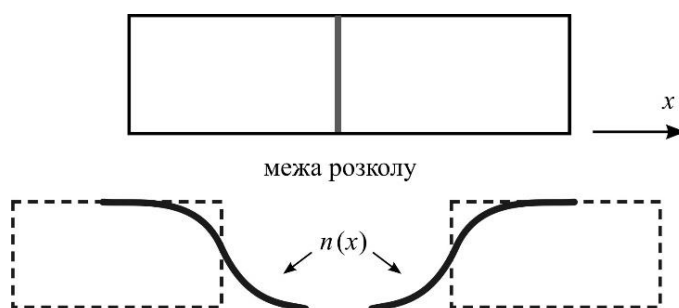


Рисунок 2.1 – Схематичне уявлення енергетичної картини

Після утворення 2-х нових поверхонь електронна хмара уздовж межі розколу впливає назовні, а іонний розподіл залишається у вигляді сходинки.

Нехай S – площа знову сформованої грані кожного з осколків, $E[n(x)]$ – повна енергія кожного осколка, а \bar{E} – повна енергія нерозколотого кристалу. Тоді

$$\sigma = \frac{1}{2S} (2E[n(x)] - \bar{E}) > 0 \quad (2.2)$$

У атомній фізиці вводиться таке поняття як потенціал іонізації IP (Ionization Potential). За аналогією, для малих часток також використовується це поняття. Для напівнескінченних зразків із плоскою поверхнею замість IP використовується робота виходу W_0 . Для металевої кульки радіуса R :

$$IP(R) = W_0 + \frac{e^2}{2R} \quad (2.3)$$

Знання розмірної залежності $IP(R)$, де R – радіус частки ($R \propto N^{\frac{1}{3}} r_s$, N – число атомів у кластері), є важливими для розуміння контактних явищ у системі малих часток, їхніх емісійних властивостей. Для металевих часток розміром до 10 \AA при кімнатній температурі така залежність з'являється через квантові розмірні ефекти, оскільки при цьому збільшується енергія Фермі (енергія найвищого заповненого рівня щодо дна потенційної ями). Дно потенційної ями, якою "апроксимується" частка, також залежить від її розміру. Звідси випливає, що IP повинний би знижуватися зі зменшенням розміру часток, якби глибина потенційної ями залишалася фіксованою (яка насамперед залежить від розміру), що, узагалі говорячи, не вірно. Квантування електронних станів зручно простежити з розрахунків електронної структури, що для дуже малих часток можуть бути проведені методами квантової хімії. Приклад розмірної залежності потенціалу іонізації для натрію наведено на рисунку 2.2.

Такий підхід виявляє тенденцію до збільшення відстані між рівнем вакууму (нуль для відліку енергії) і найвищим заповненим рівнем (рівнем Фермі)

при зменшенні числа атомів у частці. Так, IP 55-атомної частки срібла складає 6.1 eV проти 4.5 eV у масивному стані. Аналогічно і для часток натрію.

Більш того, обчислення, виконані, наприклад, для берилію, показують, що ріст IP із зменшенням розміру часток не є монотонним, IP робить загасаючі осциляції з амплітудою для часток берилію до 20 % і періодом порядку міжатомної відстані. У таких розрахунках відстані між атомами перших декількох координаційних сфер не можна вже ототожнювати з відомими для масивного кристала. Крім того, в основному виміри роботи виходу носять інтегральний характер, тому що проводяться для великої кількості часток, що мають розкид по розмірах, тому може мати сенс усереднити осциляції по міжатомній відстані.

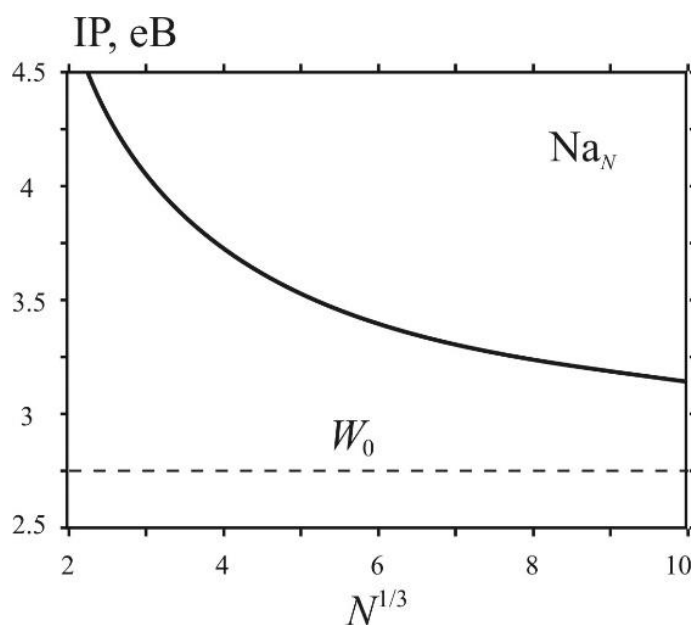


Рисунок 2.2 – Розмірна залежність потенціалу іонізації

Внаслідок того, що електронна густина $n(x)$ не обривається на геометричній межі металу (див. рис. 2.1), а виступає назовні, кінетична енергія електронів зменшується (тому що ефективний об'єм, у якому знаходяться електрони збільшується). Розмиття електронної густини обмежено відповідним збільшенням потенційної енергії. У результаті утворюється подвійний

заряджений прошарок атомних розмірів. Створений ним електростатичний бар'єр можна записати як

$$D = \varphi(+\infty) - \varphi(-\infty) = 4\pi \int_{-\infty}^{+\infty} [n(x) - n_+(x)]x dx > 0, \quad (2.4)$$

де $\varphi(x)$ – електростатичний потенціал.

Цей кулонівський бар'єр, локалізований у мікроскопічному околі межі металу, по суті є поверхневою компонентою роботи виходу і не є єдиною перешкодою на шляху електрона з металу (див. рис. 2.3). У середині металу, енергія кожного електрона є зниженою на величину $\frac{E_{xc}(n)}{\delta n} < 0$ за рахунок утворення обмінно-кореляційної дірки – “порожнини” (*exchange-correlation hole*) навколо нього.

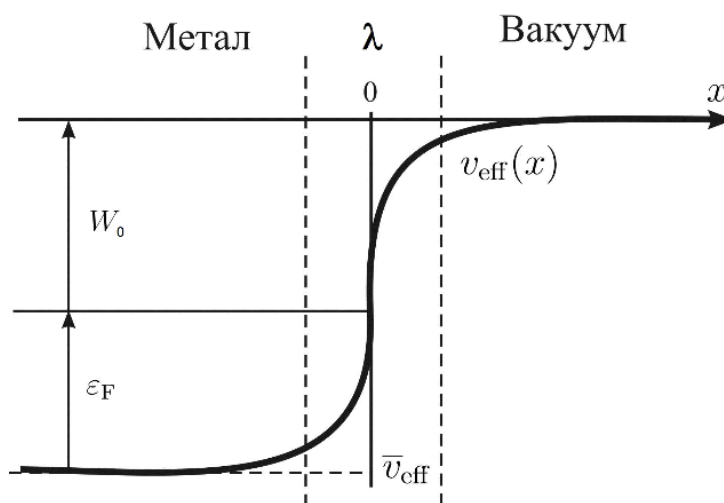


Рисунок 2.3 – Енергетична діаграма для електронів

Таким чином, якщо визначити роботу виходу W як мінімальну, необхідну для видалення електрона з об'єму металу на нескінченність, то з урахуванням поверхневого й об'ємного компонентів її можна записати (тут і далі використовуємо атомарні одиниці Хартрі $e = m = \hbar = 1$)

$$W_0 = D - \varepsilon_F - \frac{\delta E_{xc}(n)}{\delta n} \quad (2.5)$$

Усі електрони при $T = 0$ знаходяться на рівнях енергії ε в інтервалі $\varepsilon \in (\bar{v}_{eff}, \bar{v}_{eff} + \varepsilon_F)$, \bar{v}_{eff} – енергія дна зони провідності електронів у металі (рис. 2.3),

$$v_{eff}(x) = \varphi(x) + \frac{\delta E_{xc}[n(x)]}{\delta n(x)} \quad (2.6)$$

У глибині металу, де градієнт від $v_{eff}(x)$ дорівнює 0, електричне поле відсутнє.

Саме таку кінетичну енергію (рівну по величині W_0) варто передати фермієвському електрону, щоб він переборов сумарний потенціальний бар'єр $\bar{v}_{eff} - \varepsilon_F = W_0$, що утримує його в металі. До недоліків цієї моделі варто віднести неможливість пояснення анізотропії роботи виходу монокристалів. Далі нижній індекс у W_0 опускаємо.

Використовується наближення суцільного середовища: структура покриття задається $\varepsilon_{покр}$ і $\chi_{покр}$ – діелектричною константою і глибиною залягання зони провідності електронів у покритті, відповідно.

Звернемося до розгляду моделі однорідного фону для поверхні металу (модель нестабільного желе, Jellium model). Це поверхневий аналог моделі, що широко використовується для вивчення об'ємних властивостей простих металів, зона провідності яких формується з s- і p- атомних рівнів.

Розглянемо випадок нескінченного кристала у припущенні, що заряд ґратки іонів рівномірно розмазаний по усьому об'єму і утворює однорідний позитивний фон із густиною \bar{n} , що різко обривається на координатній площині ZY. Інакше кажучи, візьмемо густану зарядів у виді:

$$\rho(x) = \bar{n}\theta(-x) = \bar{n} \begin{cases} 1, x \leq 0 \\ 0, x > 0 \end{cases} \quad (2.7)$$

де $\theta(-x)$ – одинична сходянка функція Хевісайда.

Густина \bar{n} – це середня густина позитивного заряду іонної ґратки; зручною одиницею її виміру є радіус r_s , обумовлений формулою:

$$\bar{n} = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r_s^3} \quad (2.8)$$

В простих металах r_s змінюється від 2 до 6 a_0 , де a_0 – борівський радіус.

Для однорідного металу, повна неелектростатична енергія:

$$G = \bar{g}V, \quad (2.9)$$

де V – об'єм металу, \bar{g} – об'ємна густина неелектростатичної енергії однорідного електронного газу, що виглядає як:

$$\bar{g} = g(\bar{n}) \quad (2.10)$$

У наближенні локальної густини повна енергія металу із урахуванням поверхні є

$$E = G + E_q = S \int_{-\infty}^{\infty} dx g(n(x)) + E_q, \quad (2.11)$$

де E_q – електростатична енергія взаємодії усіх електронів і іонів.

У квантово-статистичному варіанті методу функціоналу густини об'ємна густина енергії в моделі желе (J) складається з наступних складових

$$g_J(n) = g_t(n) + g_{ex}(n) + g_{cor}(n) + g_g(n), \quad (2.12)$$

де $g_t(n)$ – об’ємна густина кінетичної енергії електронів

$$g_t(n) = n \frac{3}{10} k_F^2, \quad (2.13)$$

де $k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$ – імпульс Фермі, $\varepsilon_F = \frac{k_F^2}{2}$; $g_{ex}(n)$ – об’ємна густина обмінної енергії електронів

$$g_{ex} = -n \frac{3}{4\pi} k_F; \quad (2.14)$$

$g_{cor}(n)$ – об’ємна густина кореляційної енергії електронів

$$g_{cor} = -n(0.0474 + 0.0155 \ln k_F); \quad (2.15)$$

$g_g(n)$ – градієнтні поправки Вейцеккера-Кіржніца-Ходжа [25] для кінетичної енергії електронів

$$\begin{aligned} g_g &= g_{g1} + g_{g2} + g_{g3} + g_{g4} = \\ &= \frac{|\nabla n|}{72n} + \frac{n^{1/3}}{540(3\pi^2)^{2/3}} \left[\left(\frac{\nabla^2 n}{n} \right)^2 - \frac{9}{8} \frac{\nabla^2 n}{n} \left| \frac{\nabla n}{n} \right|^2 + \frac{1}{3} \left| \frac{\nabla n}{n} \right|^4 \right]; \end{aligned} \quad (2.16)$$

$$E_q \equiv S\sigma_q = S \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dx \varphi(x) [n(x) - \rho(x)], \quad (2.17)$$

де $\varphi(x)$ – електростатичний потенціал, який визначається рівнянням Пуассона.

Тоді поверхнева енергія складається з тих же компонент:

$$\sigma_q = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dx \varphi(x) [n(x) - \rho(x)], \quad (2.18)$$

$$\sigma_t = \int_{-\infty}^0 dx [g_t(n(x) - g_t(\bar{n}))] + \int_0^{\infty} dx g_t(n(x)), \quad (2.19)$$

$$\sigma_{ex} = \int_{-\infty}^0 dx [g_{ex}(n(x) - g_{ex}(\bar{n}))] + \int_0^{\infty} dx g_{ex}(n(x)), \quad (2.20)$$

$$\sigma_{cor} = \int_{-\infty}^0 dx [g_{cor}(n(x) - g_{cor}(\bar{n}))] + \int_0^{\infty} dx g_{cor}(n(x)). \quad (2.21)$$

$$\sigma_g = \sigma_{g1} + \sigma_{g2} + \sigma_{g3} + \sigma_{g4} = \frac{1}{72} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{|\nabla n|^2}{n} + \dots \quad (2.22)$$

Для моделі желе, формулу (2.5) треба переписати таким чином:

$$W_J(\varepsilon) = D(\varepsilon) - \varepsilon_F - \frac{\delta E_{xc}(n)}{\delta n} = -\bar{\varphi}(\varepsilon) - \frac{d\bar{g}}{d\bar{n}}, \quad (2.23)$$

де $\bar{\varphi} = -2\pi\bar{n}\lambda^2(1 + \varepsilon_{\text{покр}}^{-1})$. Для моделі стабільного желе:

$$W_{SJ}(\varepsilon) = W_J(\varepsilon) - \langle \delta V \rangle_{WS}. \quad (2.24)$$

2.1.2 Метод Рітца

Для знаходження оптимального виду функції $n(x)$ застосуємо варіаційний метод Рітца. Він полягає в завданні $n(x)$ параметричним рівнянням із варіаційним параметром λ , а потім із наступною мінімізацією поверхневої енергії по цьому параметру. Виберемо електронний профіль у вигляді

$$z(x) = \begin{cases} \bar{n} \left(1 - \frac{1}{2} e^{\frac{x}{\lambda}}\right), & x \leq 0 \\ \bar{n} \frac{1}{2} e^{-\frac{x}{\lambda}}, & x > 0 \end{cases}, \quad (2.25)$$

де λ приблизно дорівнює ширині поверхневого шару.

Проаналізуємо (2.25): при $x \rightarrow -\infty, e^{\frac{x}{\lambda}} \rightarrow 0, n(x) \rightarrow \bar{n}$; при $x \rightarrow +\infty, e^{-\frac{x}{\lambda}} \rightarrow 0, n(x) \rightarrow 0$. Це збігається з зображенням на рис. 2.5.

Тоді, для електростатичного потенціалу маємо

$$\varphi(x) = \begin{cases} -2\pi\bar{n}\lambda^2 \left(1 + \frac{1}{\varepsilon_{\text{покр}}} - e^{\frac{x}{\lambda}}\right), & x \leq 0 \\ -2\pi\bar{n}\lambda^2 \left(\frac{1}{\varepsilon_{\text{покр}}} e^{-\frac{x}{\lambda}}\right), & x > 0 \end{cases}, \quad (2.26)$$

Підставляючи (2.25) і (2.26) в (2.18) – (2.22), одержуємо

$$\sigma_J = \sigma_q + \sigma_t + \sigma_g + \sigma_{ex} + \sigma_{cor}, \quad (2.27)$$

$$\begin{aligned} \sigma_q &= C_q \left(1 + \frac{1}{\varepsilon_{\text{покр}}}\right) \bar{n}^2 \lambda^3, \quad \sigma_t = C_t \bar{n}^{\frac{5}{3}} \lambda, \\ \sigma_{ex} &= C_{ex} \bar{n}^{\frac{4}{3}} \lambda, \quad \sigma_{cor} = C_{cor} \bar{n} \lambda, \\ \sigma_g &= C_{g1} \frac{\bar{n}}{\lambda} + (C_{g2} + C_{g3} + C_{g4}) \frac{\bar{n}^{\frac{1}{3}}}{\lambda^3}. \end{aligned} \quad (2.28)$$

У моделі стабільного желе вираз для поверхневої енергії має вигляд

$$\sigma_{SJ} = \sigma_J + \langle \delta V \rangle_{WS} \int_{-\infty}^0 dx [n(x) - \bar{n}], \quad (2.29)$$

$$\langle \delta V \rangle_{WS} = -\bar{n} \frac{d\varepsilon_J(\bar{n})}{d\bar{n}}, \quad (2.30)$$

де $\varepsilon_J = \frac{g_J}{\bar{n}}$ – енергія, яка приходить на 1 електрон. Стабілізаційний потенціал $\langle \delta V \rangle_{WS}$ враховує дискретність іонів та електрон-іонну взаємодію у елементарній комірці Вігнера-Зейца (Wigner–Seitz) в псевдопотенціальному наближенні. Тоді

$$\sigma_{SJ} = \sigma_J + \bar{n} \lambda C_{WS} \langle \delta V \rangle_{WS} \quad (2.31)$$

В результаті інтегрування одержано (табл. 2.1) значення для коефіцієнтів C в (2.27) – (2.31).

Таблиця 2.1 – Результати інтегрування

C_q	C_t	C_{ex}	C_{cor} * 10^3	C_{g1} * 10^3	C_{g2} * 10^4	C_{g3} * 10^4	C_{g4} * 10^4	C_{ws}
0.785	-1.642	0.2502	6.589	9.627	5.115	-4.832	1.611	$-\frac{1}{2}$

Варіаційний параметр λ знаходиться з мінімуму поверхневої енергії. При оптимальному розподілі густини $n(x)$ значення σ менше, ніж при будь-якому іншому розподілі густини електронів.

У моделі стабільного желе і методі Рітца використовуємо однопараметричний профіль електронів $n(z)$ і $\rho(z) = \bar{n}\theta(iz)$. Квантово-статистичний функціонал з об'ємною густиною енергії електронів $g(n)$ в LDA, складається з квазіоднорідної кінетичної енергії невзаємодіючого електронного газу, членів розкладання Вейцеккера-Кіржніца-Ходжа кінетичної енергії, що містить градієнти $n(z)$ з парними ступенями, обмінної енергії та кореляційної енергії Пайнса-Нозьєра (більш детально описано в [26]).

Електростатичний потенціал φ знаходиться рішенням рівняння Пуассона

$$\nabla^2 \varphi(z) = -\frac{4\pi}{F(z)} v(z), \varphi(z \rightarrow \infty) \rightarrow 0. \quad (2.32)$$

Функція $F(z)$ дорівнює 1 усередині металу, де електрони і іони знаходяться в вакуумі, і дорівнює ε зовні металу. Рішення рівняння (2.32) має вигляд

$$\varphi(z) = \bar{\varphi} - 4\pi \int_{-\infty}^z \frac{v(z')}{\varepsilon(z')} (z - z') dz', \quad \bar{\varphi} = -4\pi \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{v(z)}{\varepsilon(z)} z dz < 0, \quad (2.33)$$

де $\bar{\varphi}$ – значення у глибині металу.

Робота виходу електронів у моделі стабільного желе визначається як

$$W = -\bar{\varphi} - \frac{dg(\bar{n})}{d\bar{n}} - \langle \delta v \rangle_{WS}, \quad (2.34)$$

де стабілізаційний потенціал

$$\langle \delta v \rangle_{WS} = 2(0.0026 + k_F/8\pi - k_F^2/10), \quad k_F = (3\pi^2\bar{n})^{2/3}.$$

Підставляючи в (2.33) однопараметричну функцію

$$n(z) = \bar{n} \left\{ 1 - \frac{1}{2} e^{\frac{z}{\lambda}}, z \leq 0; \frac{1}{2} e^{-\frac{z}{\lambda}}, z \geq 0 \right\}, \quad (2.35)$$

отримуємо

$$\varphi(z) = -2\pi\bar{n}\lambda^2 \left\{ \left(1 + \frac{1}{\varepsilon}\right) - e^{\frac{z}{\lambda}}, z \leq 0; \frac{1}{\varepsilon} e^{-\frac{z}{\lambda}}, z \geq 0 \right\}. \quad (2.36)$$

Вираз (2.36) збігається з відповідним результатом з роботи [27]. В (2.36) при $z = 0$ простежується зв'язок зі значенням електростатичного потенціалу на границі провідної кулі в діелектрику. Для цього потрібно розглянути внесок сферичного іонного желе і сферичної електронної хмари окремо.

Питома поверхнева енергія σ визначається відповідно виразам для густини енергії $g(n)$ [26]. В результаті інтегрування з функцією (2.35) одержано

$$\begin{aligned} \sigma = & \bar{n}^2 \lambda^3 C_q \left(1 + \frac{1}{\varepsilon}\right) + \lambda (\bar{n}^{5/3} C_t + \bar{n}^{4/3} C_{ex} + \bar{n} C_{cor}) + \\ & + \frac{\bar{n}}{\lambda} C_{g1} + \frac{\bar{n}^{1/3}}{\lambda^3} (C_{g2} + C_{g3} + C_{g4}) + \bar{n} \lambda C_{WS} \langle \delta v \rangle_{WS}. \end{aligned} \quad (2.37)$$

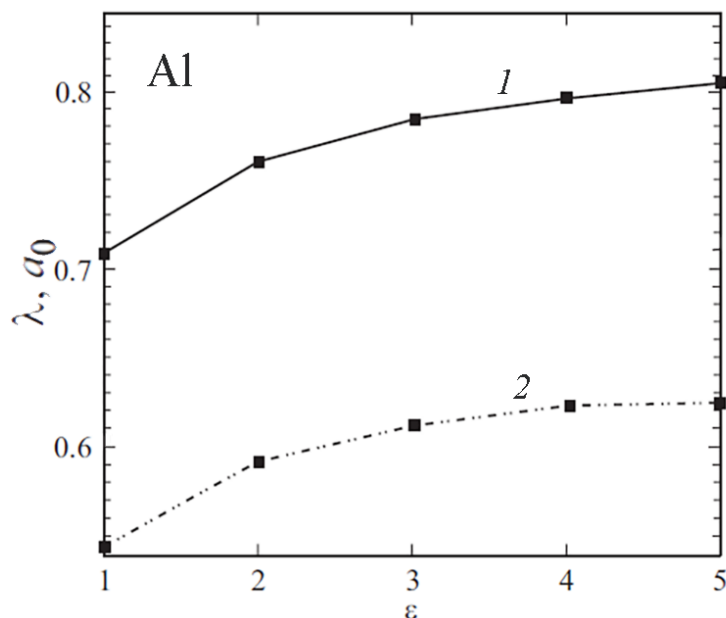
значення брати з таблиці (2.1).

Базуючись на цьому, отримаємо оптимальні значення варіаційного параметру (ширини провідного шару) $\lambda(\varepsilon)$, що характеризує поверхневий профіль розподілу електронів, визначений з умови

$$\frac{d}{d\lambda}\sigma(\bar{n}, \varepsilon, \lambda) = 0.$$

Для порівняльного аналізу були проведені розрахунки, результати яких наведено на рисунку 2.4, для «антисиметричної» функції:

$$n(z) = \bar{n} \begin{cases} 1 - \frac{1}{2}e^{\frac{z}{\lambda}}, & z \leq 0, \\ \frac{1}{2}e^{-z/\lambda}, & z \geq 0, \end{cases} \quad (2.38)$$



1 – за формулою (2.38) та з повним градієнтом, 2 – з поправкою Кіжрніця

Рисунок 2.4 – Залежність оптимізованого параметру λ для методу Рітца полікристалічного Al від діелектричної проникності однорідної підкладки

Значення $\lambda(\varepsilon)$ чутливі як до використовуваного градієнтного ряду, так і до типу пробної функції. Зі збільшенням постійної покриття ε значення параметра λ зростає та вирівнюється. Залежність $\lambda(\varepsilon)$ якісно узгоджується з поведінкою електронних профілів, розрахованих за методом Кона–Шема, як в роботі [28], але значення λ значно менші у випадку умовного порівняння з рис. 2.4, де можна побачити Фріделівські осциляції густини електронів.

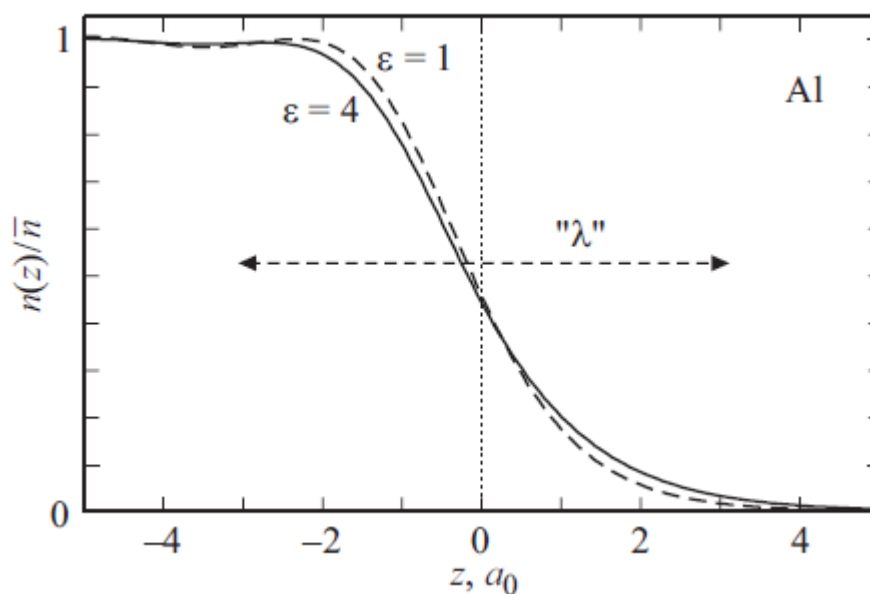


Рисунок 2.5 – Одновимірні електронні профілі, розраховані за методом Кона–Шема для двох значень ε

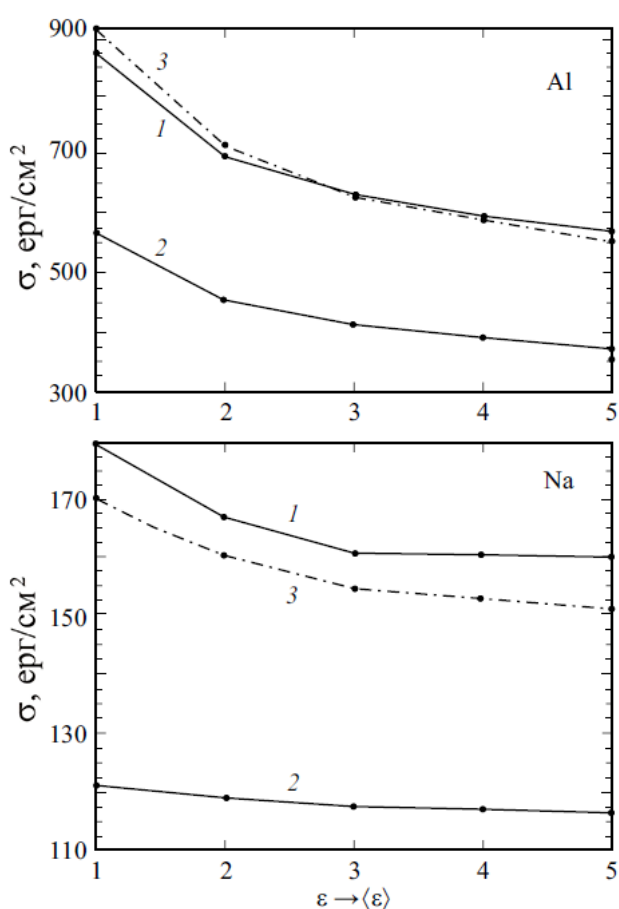
Далі отримано графіки 2.6 і 2.7, де наведемо залежності поверхневої енергії $\sigma(\varepsilon)$ і роботи виходу електрона $W(\varepsilon)$. Зі збільшенням постійної покриття ε значення σ і W зменшуються і, аналогічно λ , вирівнюються. Розрахункові значення спостережуваної характеристики W , як і σ , досить чутливі до градієнтної апроксимації. Розрахунки для повного ряду градієнтів краще узгоджуються з відомими експериментальними значеннями у випадку $\varepsilon = 1$ та розрахунком за методом Кона–Шема для σ , але водночас вони дають завищені значення для W . Розрахунки лише з градієнтом Кіржніца поправка

([$C_{g2}, C_{g3}, C_{g4} = 0$ з таблиці 2.1) забезпечує, навпаки, кращу узгодженість в термінах W , ніж в термінах σ . При $\varepsilon = 1$ експериментальні значення становлять

$$\sigma = 926 \frac{\text{ерг}}{\text{см}^2} (\text{Al}); 191 \frac{\text{ерг}}{\text{см}^2} (\text{Na}),$$

$$W = 4,25 \text{ eV} (\text{Al}); 2,35 \div 2,75 \text{ eV} (\text{Na}).$$

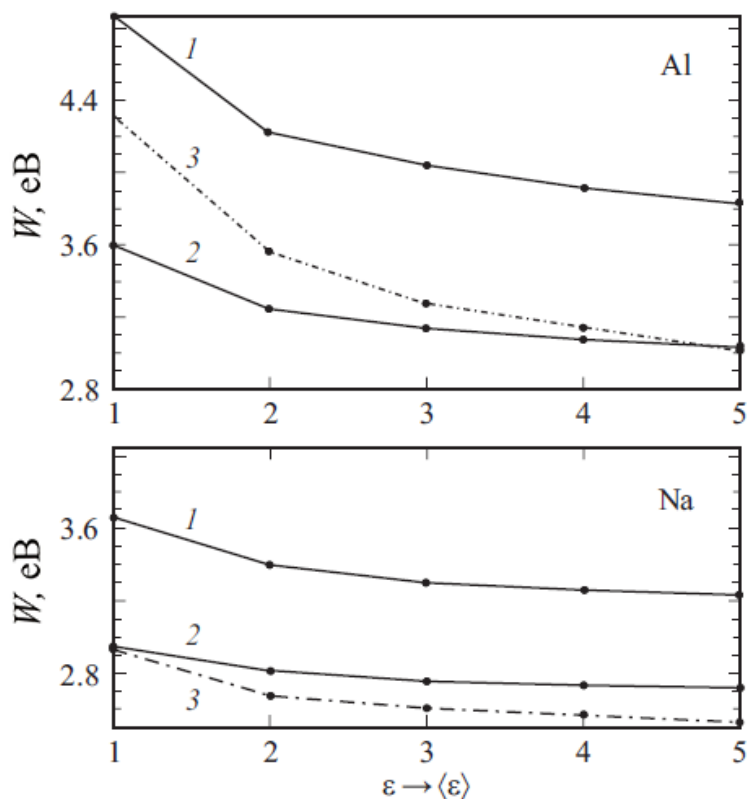
На рисунку 2.6 наведено залежність $\sigma(\varepsilon)$.



1 – за формулою (2.38) та з повним градієнтом, 2 – з поправкою Кіржніца, 3 – за методом Кона-Шема

Рисунок 2.6 – Залежність питомої поверхневої енергії від діелектричної провідності $\sigma(\varepsilon)$ для Al і Na

Аналогічно, на рисунку 2.7 вказано залежність $W(\varepsilon)$ для Al і Na , розрахована за функцією (2.38).



1 – за формулою (2.38) та з повним градієнтом, 2 – з поправкою Кіржніца, 3 – за методом Кона-Шема

Рисунок 2.7 – Залежність роботи виходу електрона $W(\varepsilon)$ для Al і Na

2.2 Теорема Гауса та металева сфера з неоднорідним діелектричним покриттям

Розглянемо провідну сферу в неоднорідному діелектричному оточенні: від прямої, що проходить через центр сфери радіусу R і зарядом Q , розходяться віялоподібно i напівплощин, що утворюють двогранні кути $\beta_1, \beta_2 \dots \beta_i$ такі, що (рис. 2.7). В області $r > R$ простір усередині кожного з кутів заповнено однорідними діелектриками з константами $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \dots \varepsilon_i$ відповідно. Визначаючи

потенціал на поверхні сфери, спочатку припустимо, що загальний вигляд рішення для потенціалу в області $r \geq R$ має вигляд

$$\phi_i = C_i \frac{Q}{r}.$$

Із граничних умов рівності потенціалу на відповідних межах з діелектриками отримуємо

$$\phi_1^R = \phi_2^R = \dots = \phi_i^R \Rightarrow C_i = C.$$

Невідомий коефіцієнт C визначається теоремою Гауса, як розглянуто в [29, с.24-26] та [30], звідки і візьмемо наступний інтеграл:

$$\oint_S \mathbf{D} d\mathbf{S} = 4\pi Q. \quad (2.39)$$

Для знаходження площі сегмента $S_i = \alpha_i S$ на радіусі R (частка поверхні, зайнята діелектриком з постійною ε_i) введемо вісь z вздовж лінії розділу діелектриків. Тоді, згідно з принципом Кавальєрі, кожна i -та площа визначатиметься кутом β_i (рис. 2.8) або

$$\alpha_i = \frac{\beta_i}{2\pi},$$

а інтеграл в (2.39) розбивається на i частин

$$S \sum_i D_i^n \alpha_i = 4\pi Q. \quad (2.40)$$

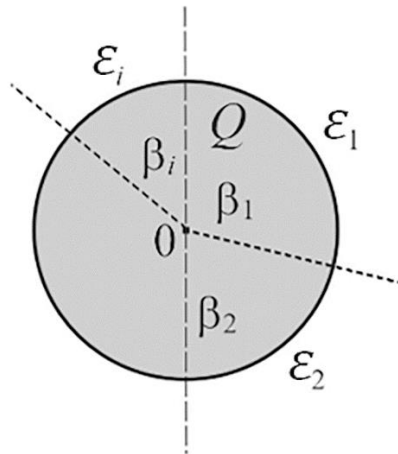


Рисунок 2.8 – Провідна сфера в контактi з діелектриками (площини діелектрики, що відокремлюють, перпендикулярні площині малюнка)

Підставляючи площу сфери та використовуючи $D_i^n = \frac{\varepsilon_i C Q}{R^2}$, отримуємо $C = \frac{1}{\tilde{\varepsilon}}$, де

$$\tilde{\varepsilon} = \sum_i \varepsilon_i \alpha_i. \quad (2.41)$$

Таким чином, в теорію вводиться середньо зважена за площею постійна діелектрична $\tilde{\varepsilon}$, а потенціал поверхні сфери $\phi^R = \frac{Q}{\tilde{\varepsilon} R}$ є загальним для всіх контактiв з діелектриками, як і асимптотика потенціалу на межi $\frac{r}{R} = 1$.

$$\phi(r) = \frac{Q}{\tilde{\varepsilon} r}. \quad (2.42)$$

Для металевiї кулі у контактi з двома діелектриками (неоднорiдне покриття) маємо

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 \alpha_1 + \varepsilon_2 \alpha_2 \quad (2.43)$$

Якщо «сплюснути» металеву кулю, то в результаті можна перейти до металевої плівки. У системі декартових координат зручніше використовувати макроскопічний металевий куб об'ємом $\Omega = L_x \times L_y \times L_z$, симетрично розташований між діелектриками в площині xy . Тоді, сплющуючи куб по осі z , працюємо з пластиною завтовшки L (рис. 2.8б). Якщо нехтувати торцями, загальна площа плівки S , параметри α та $\tilde{\epsilon}$ мають вигляд (при $L_x = L_y$)

$$S = 2L_x^2 + O\left(\frac{L}{L_x}\right), \quad \alpha_1 = \alpha_2 = \frac{1}{2}, \quad \tilde{\epsilon} = \frac{1}{2}(1 + \epsilon_2). \quad (2.44)$$

Для метода Рітца розглянемо трохи іншу модель, де використаємо макроскопічну металеву суцільну сферу радіуса R , покриту шаром діелектриків з константами ϵ_i .

Для спрощення обчислень припустимо, що товщини діелектриків є нескінченно великими. Швидке спадання електронної густини за межами металу (на відстані близько 5–10 Å) дозволяє знехтувати впливом товщини діелектричного покриття, за умови, що його мінімальна товщина значно перевищує розмір моноатомного або мономолекулярного шару діелектрика. Довжина вільного пробігу електронів у діелектриках l_e становить десятки Å.

Для аналітичного розв'язання задачі припустимо, що металеву поверхню оточують лише два діелектрики з діелектричними проникностями ϵ_1 та ϵ_2 ($i = 1; 2$). Область діелектрика з ϵ_1 визначається полярним кутом θ_m (рис. 2.9а). У випадку, коли $\epsilon_2 = 1$, схема на рис. 2.9а може бути використана для опису металевої краплі, що лежить на діелектричній підкладці з проникністю ϵ_1 . Позначимо частку поверхні сфери

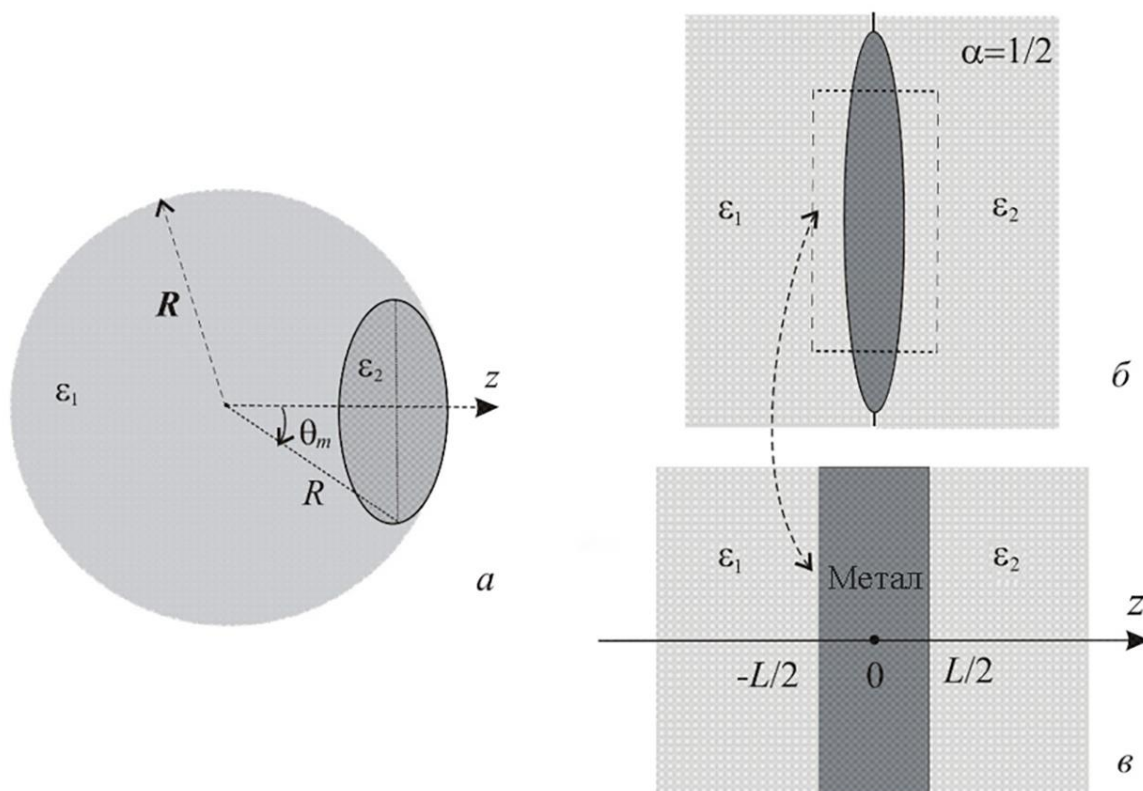
$$\alpha = \frac{S_1}{S}, \quad (2.45)$$

яка зайнята діелектриком 1 ($S_1 = 2\pi Rh$, h – висота сферичного сегменту), отримуємо значення граничного кута

$$\cos \theta_m = 1 - \frac{h}{R} = 1 - 2\alpha. \quad (2.46)$$

У моделі желе металу розподіл позитивного (іонного) заряду є однорідним та ізотропним. Його можна описати за допомогою одиничної ступінчастої функції

$$\rho(r) = \bar{\rho}\Theta(r - R), \quad \bar{\rho} = \bar{n} = \left(\frac{4\pi r_s^3}{3}\right)^{-1}. \quad (2.47)$$



a – сфера, покрита двома діелектриками, b – диск, симетрично розташований між діелектриками, c – метал-діелектричний сандвіч

Рисунок 2.9 – Графічне зображення моделей для розрахунків

Розподіл $\rho(r)$ однаковий для областей 1 і 2, \bar{n} – електронна густина в об'ємі металу, r_s – середня відстань між електронами.

У випадку ізотропії, наприклад, для желе-сфери у вакуумі, відомо, що радіус електронної хмари R' відрізняється від радіуса позитивного заряду R . Ця різниця визначається умовою електронейтральності

$$\int v(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0, \quad v(\mathbf{r}) \equiv n(\mathbf{r}) - \rho(r). \quad (2.48)$$

Діючи в іншій манері, для желе-сфери в вакуумі (те ж саме можна стверджувати і для кулі з однорідним діелектричним покриттям), радіус електронної хмари R' прирівнюємо до радіусу іонного желе R , а електронний профіль, відповідно до методу Рітца.

У іншому підході, для желе-сфери у вакуумі (аналогічно можна стверджувати і для сфери з однорідним діелектричним покриттям), радіус електронної хмари R' прирівнюється до радіусу іонного желе R . Електронний профіль, згідно з методом Рітца, як показано в роботі [31], задається у вигляді

$$n(r) = \bar{n} \left\{ 1 - Ae^{\frac{r-R}{\lambda}}, r \leq R; \quad Be^{\frac{R-r}{\lambda}}, r \geq R \right\}, \quad A = \frac{1}{2}f, B = 1 - A \quad (2.49)$$

де f враховує відмінність R' від R . Формула (2.49) співпадає з (2.35) при $R \rightarrow \infty$, показуючи їх зв'язок і правильність.

Відповідно до рис. 2.9а, кожної області відповідають свої профілі. Для кулі з неоднорідним покриттям використаємо загальну форму профілю (2.49), але з відповідними індексами для $n(r)$, A , B , та f :

$$n_i(\mathbf{r}) = \{n_1(r), \theta \in (0; \theta_m); \quad n_1(r), \theta \in (\theta_m; \pi)\}. \quad (2.50)$$

Відомо, що для металу з однорідним покриттям робота виходу електронів $W(\varepsilon)$ зменшується зі збільшенням ε . Нанесення на поверхню металу різних діелектриків ($\varepsilon_1 \neq \varepsilon_2$) призведе до перетікання електронної рідини поблизу поверхні металу між областями внаслідок виникнення контактної різниці потенціалів. Розподіли $n_1(r)$ та $n_2(r)$ при цьому змістяться в протилежні сторони по нормалі до поверхні вглиб або металу, або діелектрика. Такий ефект можна відобразити введенням варіаційного параметрів δ_i у відповідні коефіцієнти:

$$A_i = \frac{1}{2}f_i + \delta_i, B_i = 1 - A_i.$$

Параметри $A_{1,2}$, $B_{1,2}$ і $\lambda_{1,2}$ характеризують розміри локальних дипольних бар'єрів областей 1 і 2.

Інтегрування в (2.48), з урахуванням (2.49) – (2.50), приводить до співвідношення

$$\delta_1 = -\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\delta_2 + O\left(\frac{1}{\beta_1^2}; \frac{1}{\beta_2^2}\right), \quad \beta_{1,2} \equiv \frac{\lambda_{1,2}}{R} \ll 1. \quad (2.51)$$

Протилежний знак δ_1 і δ_2 означає втрату локальної електронейтральності в областях 1 і 2 внаслідок перетікання електронів, але при збереженні повної електронейтральності сфери.

2.3 Симетричний і асиметричний метал-діелектричний наносандвіч

Якщо деформувати кулю далі у диск, то можна перейти до умовної «пластини» товщиною L у діелектричному оточенні (рис. 2.9б) – метал-діелектричний сандвіч з плоским інтерфейсом [32].

При цьому зазначимо, що далі йде мова про *товсті* наносандвічі, тобто товщиною більше 10 нанометрів, через що квантовими осциляціями можна знехтувати.

Для *товстого* наносандвіча виберемо профіль електронного розподілу у вигляді

$$n(z) = \bar{n} \begin{cases} B_1 e^{\frac{z+Z_1}{\lambda_1}}, & z < Z_1, \\ 1 - A_1 e^{-\frac{z+Z_1}{\lambda_1}}, & Z_1 \leq z \leq 0, \\ 1 - A_2 e^{-\frac{z-Z_2}{\lambda_2}}, & 0 \leq z \leq Z_2, \\ B_2 e^{-\frac{z-Z_2}{\lambda_2}}, & z > Z_2, \end{cases} \quad (2.52)$$

де $Z_{1,2} = \frac{L}{2} + \delta_{1,2}$.

З'ясувалося, що умова зшивання *монотонного* профілю (2.52) в $z = 0$ і його похідної для довільного L і умова електронейтральності виконуються тільки при

$$\lambda_1 = \lambda_2 \text{ і } \delta_1 = -\delta_2 = 0$$

Підставляючи (2.52) в вираз для електростатичного потенціалу сандвіча

$$\varphi(z) = -4\pi \int_z^\infty dz' \int_{z'}^\infty \frac{\nu(z'')}{\varepsilon(z'')} dz'', \varphi(\mp\infty) = 0,$$

і використовуючи (2.33), зберігаючи тільки експонентну координатну залежність при $L \gg \lambda$ та інтегруючи, отримаємо

$$\varphi(z) = -2\pi\bar{n}\lambda^2 \begin{cases} \frac{1}{\langle\varepsilon\rangle} e^{\frac{z+L}{\lambda}}, & z < -\frac{L}{2}, \\ 1 + \frac{1}{\langle\varepsilon\rangle} - e^{-\frac{z+L}{\lambda}}, & -\frac{L}{2} \leq z \leq 0, \\ 1 + \frac{1}{\langle\varepsilon\rangle} - e^{\frac{z-L}{\lambda}}, & 0 \leq z \leq \frac{L}{2}, \\ \frac{1}{\langle\varepsilon\rangle} e^{-\frac{z-L}{\lambda}}, & z > \frac{L}{2}, \end{cases} \quad (2.53)$$

де

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} \quad (2.54)$$

Приклад профілю електронного розподілу за (2.52) наведено на рисунку 2.10.

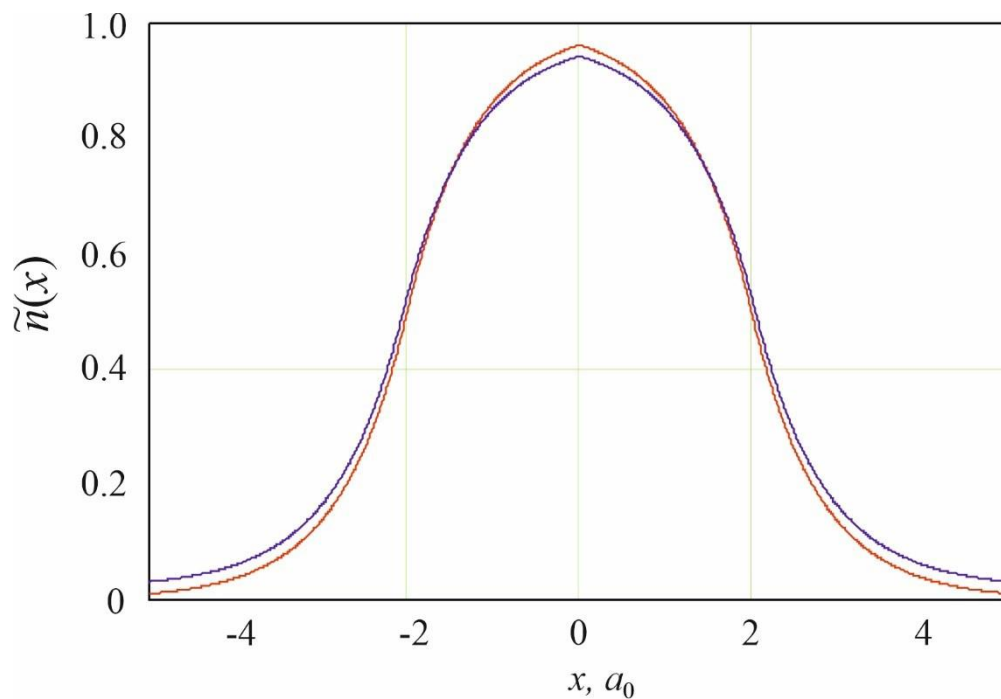


Рисунок 2.10 – Електронні профілі наносандвічів з Al з різними діелектриками

Таким чином для сандвіча можна застосовувати той же вираз (2.52), але з $\varepsilon \rightarrow \langle \varepsilon \rangle$. Для роботи виходу (2.34) значення $\bar{\varphi}$ тепер замінюється на значення потенціалу в центрі сандвіча $\varphi(0) = -2\pi\bar{n}\lambda^2(1 + \langle \varepsilon \rangle^{-1})$.

Вираз (2.54) має аналоги. Перший – спостерігається прямий зв'язок зі значенням електростатичного потенціалу на границі провідної кулі, симетрично розташованої між двома діелектриками з ε_1 і ε_2 . Другий – виявляється прямий зв'язок з результатами методу Кона-Шема для метал-діелектричних наносандвічей [28], наприклад, плівки Al товщиною L , ліворуч і праворуч від якої знаходяться діелектрики: $\{\varepsilon_{\text{left}}|Al_L|\varepsilon_{\text{right}}\}$ (рис. 2.9б).

При розрахунку ємності плоского конденсатора, частково заповненого різними діелектриками, величини ε_i входять в комбінації $\varepsilon_i S_i$, де S_i – площі контактів. Пропонується узагальнити вирази (2.36) і (2.37) за допомогою заміни

$$\tilde{\varepsilon} \rightarrow \sum_i \varepsilon_i \alpha_i \quad (2.55)$$

для довільного числа контактів металевої поверхні з діелектриками. В нашому випадку двох діелектриків:

$$\varepsilon \rightarrow \varepsilon_1 \alpha + \varepsilon_2 (1 - \alpha) \quad (2.56)$$

Для розрахунків ми використаємо значення діелектричної провідності ε у діапазоні від 1 до 10. Самі значення та матеріали, які мають такі характеристики наведено в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Діелектрична провідність ε та її аналоги у вигляді матеріалів

Матеріал	Повітря	Xe	Скло	SiO_2	Мусковіт	Al_2O_3	$BaTiO_3$
ε	1	2	3	4	5	8	10

Розрахуємо характеристики Al для випадку товстого наносандвіча *симетричної* структури, коли з обох боків розташовано однакові діелектрики,

порівнюючи моделі нестабільного желе та стабільного желе. Отримаємо значення поверхневої енергії σ для металу, вкритого діелектриком з діелектричною сталою $\epsilon_{\text{покр}} = 1, 2, 3, 5, 8, 10$, користуючись відповідними формулами (2.27) та (2.29). Отримані значення наведено в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Робота виходу алюмінію в структурі товстого симетричного наносандвіча для двох моделей (в атомних одиницях Хартрі, $e = m = \hbar = 1$)

$\epsilon_{\text{покр}}$	1	2	3	5	8	10
$\sigma_J^*, 10^{-5}$	-5.025	-4.877	-4.825	-4.782	-4.758	-4.749
$\sigma_{SJ}^*, 10^{-5}$	4.238	4.067	4.006	3.956	3.927	3.917

Тут бачимо, що модель для нестабільного желе погано працює для розрахунку поверхневої енергії, видаючи негативні значення. Тому, далі працюємо з моделлю стабільного желе.

Далі, на основі розподілу (2.52) розрахуємо характеристики Al та Na , за метал зі схеми 2.8в, тепер вже для структури *асиметричного* типу [25, 33], тобто з двома різними діелектриками, що мають свої значення ϵ_1 та ϵ_2 , а також змінюючи α – долю поверхні, зайнята діелектриком з ϵ_1 . Результати наведемо в таблицях таблицях 2.4 та 2.5 для Al та Na відповідно.

Таблиця 2.4 – Результати розрахунків за функцією (2.52) для Al з повним градієнтним рядом (верхні значення) та з поправкою Кіржніца (нижні значення), асиметричного товстого наносандвіча

α	ε_1	ε_2	λ, a_0	$\sigma, \frac{\text{ерг}}{\text{см}^2}$	W, eV
1/2	1	1	0.709	872	4.88
			0.602	567	3.60
1/2	2	1	0.741	760	4.47
			0.638	497	3.39
1/2	3	1	0.760	698	4.25
			0.661	456	3.27
1/2	4	1	0.774	658	4.12
			0.678	430	3.20
1/2	5	1	0.784	630	4.04
			0.687	411	3.16
1/2	4	3	0.791	609	3.96
			0.695	397	3.12
1/3	2	1	0.732	790	4.58
			0.628	516	3.44
1/3	3	1	0.748	736	4.39
			0.647	481	3.34
1/3	4	1	0.760	698	4.25
			0.661	456	3.27
1/3	5	1	0.770	669	4.16
			0.671	438	3.22
1/3	4	3	0.789	615	3.98
			0.692	402	3.13
1/4	2	1	0.727	807	4.64
			0.623	527	3.48
1/4	3	1	0.741	760	4.47
			0.638	497	3.39
1/4	4	1	0.752	725	4.35
			0.651	474	3.32
1/4	4	3	0.787	619	3.99
			0.691	404	3.14

Таблиця 2.5 – Результати розрахунків за функцією (2.52) для Na з повним градієнтним рядом (верхні значення) та з поправкою Кіржніца (нижні значення), асиметричного товстого наносандвіча

α	ε_1	ε_2	λ, a_0	$\sigma, \frac{\text{ерг}}{\text{см}^2}$	W, eV
1/2	1	1	1.061	178	3.66
			0.749	121	2.94
1/2	2	1	1.090	171	3.49
			0.775	119	2.86
1/2	3	1	1.107	167	3.40
			0.789	118	2.82
1/2	4	1	1.119	164	3.34
			0.799	117	2.79
1/2	5	1	1.127	163	3.30
			0.805	116	2.77
1/2	4	3	1.132	162	3.28
			0.810	116	2.76
1/3	2	1	1.082	172	3.53
			0.768	120	2.88
1/3	3	1	1.097	169	3.45
			0.780	118	2.84
1/3	4	1	1.107	167	3.40
			0.789	118	2.82
1/3	5	1	1.125	165	3.36
			0.796	117	2.80
1/3	4	3	1.310	162	3.28
			0.809	116	2.76
1/4	2	1	1.078	174	3.56
			0.764	120	2.89
1/4	3	1	1.090	171	3.49
			0.755	119	2.86
1/4	4	1	1.100	168	3.43
			0.783	118	2.84
1/4	4	3	1.130	162	3.29
			0.808	116	2.76

ВИСНОВКИ

У даній роботі було досліджено енергетичні властивості плоскої металевої поверхні з неоднорідним діелектричним покриттям (метал-діелектричні сандвічі), користуючись методом Рітца та Кона-Шема, застосовуючи модель стабільного желе. За метал було взято алюміній та натрій, коли як для діелектрику було використано фіксовані значення діелектричної проникності. Встановлено, що робота виходу електрона, визначена відносно рівня вакууму, залишається скалярною величиною, незалежно від характеру неоднорідності покриття. Результати, отримані методом Рітца, узгоджуються з експериментальними даними та розрахунками за методом Кона-Шема, що дозволяє пояснити особливості цих результатів для асиметричних метал-діелектричних наносандвічів. Зокрема, було проаналізовано вплив вибору неоднорідного покриття на зміну питомої поверхневої енергії σ , глибини поверхневого шару λ та роботи виходу електронів W для випадку обох металів, і було показано, що зі збільшенням значень діелектричної проникності ε , тобто при зміні одного з діелектриків, було видно збільшення глибини провідного шару та зменшення роботи виходу та питомої енергії. При зміні параметру α , який як раз відповідає за «нерівномірність» діелектриків, а саме при зменшенні частки діелектрика з ε_1 – усі характеристики мали трохи підвищенні значення. Після порівняння з іншими вже відомими метал-діелектричними сандвічами, виявилось що наші структури з двома різними діелектричними проникностей набували характеристик, дуже схожих на ті, де використовувався лише один гіпотетичний діелектрик зі значенням середньої арифметичної $\langle \varepsilon \rangle$ обкладинок. Це значно спрощує моделювання та розрахунки подібних плівкових систем.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Sputtering physical vapour deposition (PVD) coatings: a critical review on process improvement and market trend demands [Електронний ресурс] / Andresa Baptista [та ін.] // *Coatings*. – 2018. – Т. 8, № 11. – С. 402. – Режим доступу: <https://doi.org/10.3390/coatings8110402> (дата звернення: 16.09.2024)

2. Chemical vapor deposition growth and applications of two-dimensional materials and their heterostructures [Електронний ресурс] / Zhengyang Cai [та ін.] // *Chemical reviews*. – 2018. – Т. 118, № 13. – С. 6091–6133. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00536> (дата звернення: 17.09.2024)

3. Transfer-free rapid growth of 2-inch wafer-scale patterned graphene as transparent conductive electrodes and heat spreaders for GaN LEDs [Електронний ресурс] / Fangzhu Xiong [та ін.] // *Npj 2D materials and applications*. – 2023. – Т. 7, № 1. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1038/s41699-023-00434-9> (дата звернення: 16.12.2024)

4. Plasma-Assisted atomic layer deposition: basics, opportunities, and challenges [Електронний ресурс] / H. V. Profijt [та ін.] // *Journal of vacuum science & technology A: vacuum, surfaces, and films*. – 2011. – Т. 29, № 5. – С. 050801. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1116/1.3609974> (дата звернення: 17.09.2024)

5. New development of atomic layer deposition: processes, methods and applications [Електронний ресурс] / Peter Ozaveshe Oviroh [та ін.] // *Science and technology of advanced materials*. – 2019. – Т. 20, № 1. – С. 465–496. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1080/14686996.2019.1599694> (дата звернення: 18.09.2024)

6. Modern electroplating [Електронний ресурс] / ред.: M. Schlesinger, M. Raunovic. – Hoboken, NJ, USA : John Wiley & Sons, Inc., 2010. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1002/9780470602638> (дата звернення: 19.09.2024)

7. Fabrication of microstructure arrays via localized electrochemical deposition [Електронний ресурс] / Manfei Wang [та ін.] // *Nanomanufacturing and metrology*. – 2024. – Т. 7, № 1. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/s41871-024-00236-7>

8. Salifu S. Effects of fabrication techniques on the mechanical properties of high entropy alloys: a review [Электронный ресурс] / Smith Salifu, Peter Apata Olubambi // International journal of lightweight materials and manufacture. – 2023. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2023.08.001> (дата звернення: 20.09.2024)

9. A practical guide to pulsed laser deposition [Электронный ресурс] / Nick A. Shepelin [та ін.] // Chemical society reviews. – 2023. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1039/d2cs00938b> (дата звернення: 21.09.2024)

10. Mustafa H. A. M. Modeling and the main stages of spin coating process: a review [Электронный ресурс] / Haveen Ahmed Mustafa Mustafa, Dler Adil Jameel // Journal of applied science and technology trends. – 2021. – Т. 2, № 03. – С. 91–95. – Режим доступа: <https://doi.org/10.38094/jastt203109> (дата звернення: 22.09.2024)

11. Recent advances in spin-coating precursor mediated chemical vapor deposition of two-dimensional transition metal dichalcogenides [Электронный ресурс] / Dingyi Shen [та ін.] // Precision chemistry. – 2024. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1021/prechem.3c00115> (дата звернення: 23.09.2024)

12. Robust, breathable and antibacterial superamphiphobic cotton fabrics prepared by layer-by-layer dip coating [Электронный ресурс] / Jiaye Li [та ін.] // Applied surface science. – 2024. – Т. 669. – С. 160582. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.160582> (дата звернення: 24.09.2024)

13. Schreiber F. Self-assembled monolayers: from simple model systems to biofunctionalized interfaces [Электронный ресурс] / Frank Schreiber // Journal of physics: condensed matter. – 2004. – Т. 16, № 28. – С. R881–R900. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/28/r01> (дата звернення: 24.09.2024)

14. Self-Assembled monolayers for batteries [Электронный ресурс] / Ruowei Yi [та ін.] // Journal of the american chemical society. – 2021. – Т. 143, № 33. – С. 12897–12912. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1021/jacs.1c04416> (дата звернення: 25.09.2024)

15. Self-Assembled monolayers as interface engineering nanomaterials in perovskite solar cells [Электронный ресурс] / Seo Yeon Kim [та ін.] // Advanced

energy materials. – 2020. – Т. 10, № 44. – С. 2002606. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1002/aenm.202002606> (дата звернення: 26.09.2024)

16. Plasmonic excitations in ultrathin metal films on dielectric substrates [Електронний ресурс] / Xiaoguang Li [та ін.] // *New journal of physics*. – 2014. – Т. 16, № 6. – С. 065014. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1088/1367-2630/16/6/065014> (дата звернення: 27.09.2024)

17. Чічерін Д. К. Вплив плазмонних збуджень на поглинальні властивості ультратонких металевих плівок на діелектричних підкладках [Електронний ресурс] / Данило Костянтинович Чічерін // *Еврика-2024 : Міжнар. конф. студентів і молодих науковців з теорет. та експерим. фізики, Львів, 14–16 трав. 2024 р.* – Львів, 2024. – С. 162. – Режим доступу: <https://physics.lnu.edu.ua/conferences/heureka2024/files/Heureka2024.pdf> (дата звернення: 28.09.2024)

18. Ultrathin-metal-film-based transparent electrodes with relative transmittance surpassing 100% [Електронний ресурс] / Chengang Ji [та ін.] // *Nature communications*. – 2020. – Т. 11, № 1. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17107-6> (дата звернення: 28.09.2024)

19. Ex-situ transferring of polydopamine films on semiconductor interface: evidence of functional hybrid heterojunction [Електронний ресурс] / Jakub Szewczyk [та ін.] // *European polymer journal*. – 2024. – С. 112781. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.112781> (дата звернення: 29.09.2024)

20. Azad S. Synthesis and characterization of VO₂ thin films on piezoelectric substrates [Електронний ресурс] / Samee Azad, Durga Gajula, Goutam Koley // *Thin solid films*. – 2022. – Т. 742. – С. 139055. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.139055> (дата звернення: 29.09.2024)

21. Deeper insight into phase relations in ultrathin Pb films [Електронний ресурс] / Ro-Ya Liu [та ін.] // *Physical review B*. – 2015. – Т. 92, № 11. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1103/physrevb.92.115415> (дата звернення: 01.11.2024)

22. Dinh P. M. Dynamics of clusters and molecules in contact with an environment [Електронний ресурс] / P. M. Dinh, P. G. Reinhard, E. Suraud // *Physics*

reports. – 2010. – Т. 485, № 2-3. – С. 43–107. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.07.006> (дата звернення: 02.11.2024)

23. Modelling electron energy-loss spectra of dislocations in silicon and diamond [Електронний ресурс] / С. J. Fall [та ін.] // *Physica B: condensed matter*. – 2001. – Т. 308-310. – С. 577–580. – Режим доступу: [https://doi.org/10.1016/s0921-4526\(01\)00740-2](https://doi.org/10.1016/s0921-4526(01)00740-2) (дата звернення: 03.11.2024)

24. Pogosov V. V. Density-functional theory of elastically deformed finite metallic system: work function and surface stress [Електронний ресурс] / V. V. Pogosov, V. P. Kurbatsky // *Journal of experimental and theoretical physics*. – 2001. – Т. 92, № 2. – С. 304–311. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1134/1.1354688> (дата звернення: 04.11.2024)

25. Pogosov V. V. On the specific behavior of the work function and surface potential of an asymmetric metal-dielectric nanosandwich [Електронний ресурс] / V. V. Pogosov // *Low temperature physics*. – 2024. – Т. 50, № 4. – С. 342–349. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1063/10.0025300> (дата звернення: 05.11.2024)

26. Interplay between quantum size effect and strain effect on growth of nanoscale metal thin films [Електронний ресурс] / Miao Liu [та ін.] // *Physical review B*. – 2012. – Т. 86, № 12. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1103/physrevb.86.125427> (дата звернення: 06.11.2024)

27. Hirabayashi K. Dielectric theory of the barrier height at metal-semiconductor and metal-insulator interfaces [Електронний ресурс] / K. Hirabayashi // *Physical review B*. – 1971. – Т. 3, № 12. – С. 4023–4025. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1103/physrevb.3.4023> (дата звернення: 07.11.2024)

28. Babich A. V. Quantum metal film in the dielectric environment [Електронний ресурс] / A. V. Babich, V. V. Pogosov // *Physics of the solid state*. – 2013. – Т. 55, № 1. – С. 196–204. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1134/s1063783413010071> (дата звернення: 08.11.2024)

29. Чічерін Д. К. Про застосування теореми Гауса до металевої поверхні з діелектричним покриттям [Електронний ресурс] / Данило Костянтинівич Чічерін, Валенти Вальтерович Погосов // *Тиждень науки-2023* : 3б. тез доп.

щорічної науково-практ. конф. серед студентів, викл., науковців, молодих уч. і аспірантів, Запоріжжя, 24–28 квіт. 2023 р. – Запоріжжя, 2023. – С. 136. – Режим доступу: https://zp.edu.ua/uploads/dept_s&r/2023/conf/4.1/TN_2023-FRET.pdf (дата звернення: 09.11.2024)

30. Pogosov V. V. Effect of dielectric confinement on energetics of quantum metal films: analysis of calculation results [Електронний ресурс] / V. V. Pogosov // *Metallofizika i noveishie tekhnologii*. – 2024. – Т. 45, № 8. – С. 935–949. – Режим доступу: <https://doi.org/10.15407/mfint.45.08.0935> (дата звернення: 14.11.2024)

31. Pogosov V. V. Electron and positron work function, the schottky barrier height of metal–dielectric sandwiches. the ritz method [Електронний ресурс] / V. V. Pogosov, V. I. Reva // *Metallofizika i noveishie tekhnologii*. – 2022. – Т. 44, № 3. – С. 297–310. – Режим доступу: <https://doi.org/10.15407/mfint.44.03.0297> (дата звернення: 15.11.2024)

32. The Coulomb explosion of charged drops [Електронний ресурс] / I. T. Iakubov [та ін.] // *Solid state communications*. – 1985. – Т. 53, № 4. – С. 427–430. – Режим доступу: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(85\)91001-4](https://doi.org/10.1016/0038-1098(85)91001-4) (дата звернення: 18.11.2024)

33. Pogosov V. V. More on the effect of inhomogeneous dielectric coating on metal characteristics [Електронний ресурс] / Pogosov V. V. // *Physics of the solid state*. – 2022. – Т. 64, № 1. – С. 121. – Режим доступу: <https://doi.org/10.21883/pss.2022.01.52498.187> (дата звернення: 19.11.2024)