ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 11, № 3 (2010) С. 567-574

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 11, № 3 (2010) P. 567-574

PACS: 73.30.+Y, 68.35.GY, 31.15.B

ISSN 1729-4428

А.В. Бабіч, Г.Г. Кравцова, В.П. Курбацький, В.В. Погосов, Г.В. Сніжной

Енергетичні характеристики деформованого контакту метал – діелектрик

Запорізький національний технічний університет, вул. Жуковського, 64, Запоріжжя, 69063, Україна, тел. (061) 764-67-33 e-mail: vpogosov@zntu.edu.ua

Робота виходу електронів, контактна різниця потенціалів і поверхнева напруга пружно деформованих граней кристалів Al, Au, Cu і Zn з діелектричним покриттям розраховані в рамках самоузгодженого методу Кона-Шема. Діелектричне покриття зменшує роботу виходу і збільшує контактну різницю потенціалів. Розрахунки демонструють протилежні деформаційні залежності роботи виходу електронів і контактної різниці потенціалів. Показано, що вимірювання методом Кельвіна контактної різниці потенціалів деформованої грані відповідають не зміні роботи виходу електронів, а зміні значення одноелектронного ефективного потенціалу на площині уявного зображення за поверхнею. Розраховані величини узгоджуються з результатами експериментів для полікристалів і розрахунків із перших принципів.

Ключові слова: робота виходу електронів; контактна різниця потенціалів; поверхнева напруга; контакт метал – діелектрик; модель желе.

Стаття поступила до редакції 04.03.2009; прийнята до друку 15.06.2010.

Вступ

У зв'язку з перспективним розвитком нанотехнологій, наприклад, формування нанокластерів на металевих плівках з діелектричним покриттям і створення на цій основі молекулярних транзисторів (див., наприклад, [14,15]), а також діагностикою таких структур, проблема взаємозалежності поверхневої напруги, роботи виходу і вимірюваної контактної різниці потенціалів є актуальною.

У недавніх роботах [1-5] проведені прямі вимірювання потенціалу Вольта j в процесі одноосної, двоосної або згинальної деформації алюмінієвих, мідних, сталевих, цинкових і нікелевих пластинок. Робота виходу розраховувалася (як це прийнято в методі Кельвіна) за виразом

$$j = \frac{W - W_{\perp}}{-e}, \qquad (1)$$

де e – елементарний позитивний заряд, $W_{\perp}$ – робота виходу електронів із зонда [4,5].

Вимірювання, які базуються на методі Кельвіна, показують залежність j від деформації поверхні металевих зразків. За цією залежністю можна оцінити параметри напруженого стану металу і корозійної стійкості [4,5].

Незважаючи на те, що подібні вимірювання проводяться давно, дотепер не існує однозначної відповіді про взаємовідношення контактної різниці потенціалів і роботи виходу (див., наприклад, [6]). Відповіді на деякі питання, включаючи і анізотропію роботи виходу, якій присвячені численні розрахунки в рамках методу функціонала густини, дані в [7-9].

Залежність роботи виходу від діелектричного покриття обчислювалася методом Кона-Шема для нанодроту Na в моделі "звичайного" (нестабільного) желе [10].

Метою роботи є розрахунок поверхневих характеристик пружно деформованої металевої поверхні, яка контактує з діелектриком, а також інтерпретація відповідних недавніх експериментів [1-5], в яких вимірювалась залежність контактної різниці потенціалів напруженої поверхні Al, Cu, Au і Zn на відкритому повітрі або у різних газових середовищах.

I. Модель поверхні

Оскільки полікристалічний зразок складається із довільно орієнтованих монокристалітів, а деформаційні градієнти мають один і той же знак для різних кристалографічних граней металів [9], то можна розглядати тільки поверхні монокристалів з різними кристалографічними напрямами, а потім набуті значення роботи виходу для різних площин можна усереднити на випадок полікристалів, якісна відповідь при цьому не зміниться.

Припустимо, що в ненапруженому стані всі грані

поверхні еквівалентні (рис. 1). Під дією одноосної деформації чотири бокові грані залишаються

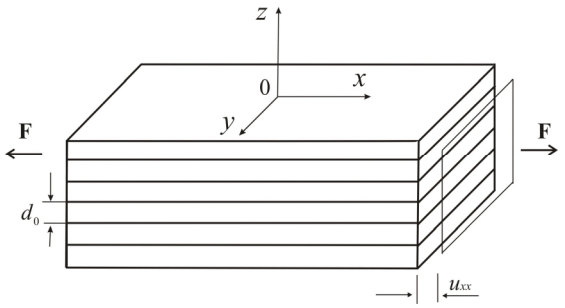

Рис. 1. Якісна схема пружної одноосної деформації зразка під дією сили $\mathbf{F}$, d – відстань між кристалографічними площинами.

еквівалентні одна одній, проте вони стають нееквівалентні до двох торців. Для деформованого металу ми припускаємо, що $y-$ і $z-$ напрями еквівалентні. Деформація уздовж осі x індукує однорідну анізотропію макроскопічного зразка. Модель деформованої чистої (без діелектрика) поверхні і схема деформації докладно викладені і наведені в [9]. Ми зупинимося тільки на необхідних деталях, які виникають через присутність діелектричного покриття.

В рамках методу функціонала густини повна енергія *обмеженого* металевого кристала є функціоналом неоднорідної електронної концентрації $n_0(\mathbf{r})$ ($n_0(\mathbf{r}) \to \bar{n}_0$ в об'ємі металу).

У псевдопотенціальному наближенні (модель стабільного желе [11]) повна енергія може бути записана у вигляді суми

$$E\left[n(\mathbf{r})\right] = T_s + E_{xc} + E_H + E_{ps} + E_M, \qquad (2)$$

де T_s – кінетична енергія невзаємодіючих електронів, E_{xc} – обмінно-кореляційна енергія, E_H – енергія (електростатична) Хартрі, E_{ps} – псевдопотенціальна поправка і E_M – енергія Маделунга. Сума перших трьох доданків у (2) відповідає енергії "звичайного" желе.

Як правило, напівнескінченний метал описується розподілом густини електронів $n_0(\mathbf{r})$ і ефективного потенціалу $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$, які змінюються тільки в напрямі, перпендикулярному досліджуваній грані поверхні. Загальноприйнятий підхід припускає використання періодичних граничних умов у $x-$ і $y-$напрямах. Отже, передбачається наявність кристалографічних площин, перпендикулярних тільки $z-$напряму. У цьому випадку система рівнянь Хартрі-Фока-Кона-Шема має вигляд:

$$\left[-\frac{\mathbf{h}^2}{2m}\frac{d^2}{dz^2} + v_{\text{eff}}\left[z, n_0\right]\right] y_k(z) = \frac{\mathbf{h}^2 k^2}{2m} y_k(z), \qquad (3)$$

$$n_0(z) = \frac{1}{p^2}\int_0^{\bar{k}_F} dk\left(\bar{k}_F^2 - k^2\right)\left|y_k(z)\right|^2, \qquad (4)$$

де $\bar{k}_F$ – хвильовий вектор фермівських електронів в об'ємі металу. Ефективний потенціал

$$v_{\text{eff}}\left[z, n(z)\right] = ef(z) + v_{xc}(z) + \langle dv\rangle_{\text{face}} q(-z) \qquad (5)$$

записано у наближенні локальної густини, $q(-z)$ – функція Хевісайда. Електростатичнй потенціал

$$f(z) = f(\infty) - 4p\, e\int_z^{\infty} dz' \int_{z'}^{\infty} dz'' \frac{\left[n(z'') - r(z'')\right]}{e(z'')} \qquad (6)$$

знаходиться інтегруванням рівняння Пуассона з граничною умовою $f(z) \to 0$ при $z \to \infty$. Функція $e(z)$ для контакту напівнескінченний метал - напівнескінченний діелектрик дорівнює 1 усередині металу і e за його поверхнею, e – стала діелектрика. Розподіл йонного заряду моделюється ступінчастою функцією $r(z) = \bar{n}_0 q(-z)$.

Незалежний від координат член $\langle dv\rangle_{\text{face}}$ (5) дозволяє розрізнити різні грані кристала [11 – 13] і є різницею між потенціалом йонної ґратки і електростатичним потенціалом позитивно зарядженого фону, усередненого за коміркою Вігнера-Зейтца:

$$\langle dv\rangle_{\text{face}} = \langle dv\rangle_{\text{WS}} - \left(\frac{\bar{e}_M}{3} + \frac{p\,\bar{n}_0}{6} d_0^2\right), \qquad (7)$$

$$\langle dv\rangle_{\text{WS}} = \bar{n}_0 \frac{d}{d\bar{n}_0}\left(\bar{e}_M + \bar{w}_R\right), \qquad (8)$$

де $\bar{e}_M = -0.9e^2 Z/r_0$ – енергія Маделунга на електрон, $r_0 = Z^{1/3} r_s$ – радіус сферичної комірки Вігнера-Зейтца, Z – валентність, $r_s = \left(3/4p\,\bar{n}_0\right)^{1/3}$ і $\bar{n}_0$ – середня концентрація електронів в об'ємі недеформованого кристала, d_0 – відстань між атомними площинами паралельними до досліджуваної поверхні, $\bar{w}_R = 2p\,e^2\bar{n}_0 r_c^2$ – псевдопотенціальна поправка, r_c – радіус псевдопотенціального остова.

Як і в наших попередніх роботах [7,8], ми виражаємо середню концентрацію електронів у металі $\bar{n}$ як функцію деформації

$$\bar{n} = \bar{n}_0\left[1 - (1 - 2n)u_{xx}\right] + O\left(u_{xx}^2\right), \qquad (9)$$

і, відповідно,

$$r_{su} = r_s\left[1 + (1 - 2n)u_{xx}\right]^{1/3}, \qquad (10)$$

де n – коефіцієнт Пуассона для полікристалів. Відстань між атомними площинами паралельними до досліджуваної поверхні теж змінюється під дією деформації:

$$d_u = d_0\left(1 - n\,u_{xx}\right) \qquad (11)$$

Модель, яка використовується, описує структуру металу "у середньому", як і в моделі "звичайного" желе. Тому і діелектрик на поверхні описується тільки за допомогою діелектричної проникності e, як це і прийнято у наближенні суцільного середовища.

Обчислення виконуються з припущенням, що діелектрик напівнескінченний. Таке припущення дозволяє не розглядати граничних умов контакту

діелектрик–вакуум при розв'язанні рівняння Пуассона. Отже, для спрощення розрахунків припускаємо, що товщина діелектрика нескінченна, і покриття має такі ж пружні властивості, як і метал. Остання умова пов'язана з тим фактом, що метал і діелектрик мають різні пружні сталі. Отже, при деформації металево–діелектричний контакт буде викривлятися. Такий ефект незастосовний до моделі.

Вищенаведені припущення дозволяють розрахувати потенціали $f(z)$ і $v_{\text{eff}}(z)$ за допомогою ітераційної процедури.

II. Алгоритм розрахунку

Початкове наближення для розв'язання рівняння (6) вибрано у вигляді однопараметричної пробної функції [16]

$$n^{(0)}(z) = \bar{n} f(z),$$

$$f(z) = \begin{cases} 1 - \frac{1}{2} e^{z/L}, & z < 0, \\ \frac{1}{2} e^{-z/L}, & z > 0, \end{cases} \tag{12}$$

оптимальність якої встановлюється умовою $g(L, [\bar{n}]) \to \min$ для поверхневої енергії g при заданому значенні $\bar{n}$ (L – варіаційний параметр). Для такої функції електростатичний потенціал в початковому наближенні отримано підстановкою (12) у рівняння Пуассона і наступним інтегруванням:

$$f^{(0)}(z) = -4p\bar{n}L^2 f(z). \tag{13}$$

Після знаходження початкового наближення електростатичного потенціалу, розраховувався ефективний потенціал (5). Далі розв'язанням диференціального рівняння (3) знаходилися хвильові функції, які після нормування підставлялися у рівняння (4). Таким чином розраховується розподіл електронної концентрації $n^{(1)}(z)$. На наступному кроці знову розраховувався електростатичний потенціал $f^{(1)}(z)$. Така процедура повторювалася, доки електростатичний потенціал $f^{(i)}(+\infty)$ на ітераційному кроці i не відрізнявся від $f^{(i-1)}(+\infty)$ на кроці $i-1$ менше, ніж на 10^{-8} еВ.

Для знаходження електростатичного потенціалу $f^{(i)}(z)$ на кожному кроці i ітераційної процедури потрібно розв'язувати одновимірне рівняння Пуассона. Для цього одновимірне рівняння Пуассона переписується у вигляді

$$\frac{d^2 f(z)}{dz^2} - q^2 f(z) = -\frac{4pe}{e(z)}\left[n(z) - \bar{n}q(-z)\right] - q^2 f(z) \tag{14}$$

Доданок $q^2 f$ уведено як мале збурення. Це стандартна процедура чисельного розв'язку таких диференціальних рівнянь.

Рівняння (14) розв'язується методом Лагранжа. Розв'язок має вигляд:

$$f_1^{(i)}(z) = \int_{-\infty}^{0} dz' U_1 e^{-q|z-z'|} + C_1 e^{qz} + C_2 e^{-qz}, \quad z \le 0, \tag{15}$$

$$f_2^{(i)}(z) = \int_{0}^{\infty} dz' U_2 e^{-q|z-z'|} + C_3 e^{qz} + C_4 e^{-qz}, \quad z \ge 0, \tag{16}$$

де

$$U_1 = \frac{2pe}{q}\left[n^{(i-1)}(z') - \bar{n}\right] + \frac{q}{2} f^{(i-1)}(z'), \tag{17}$$

$$U_2 = \frac{2pe}{q}\frac{n^{(i-1)}(z')}{e} + \frac{q}{2} f^{(i-1)}(z'). \tag{18}$$

Невідомими залишаються константи $C_{1,2,3,4}$. Граничні умови

$$\left.\frac{df_1^{(i)}}{dz}\right|_{z=0} = e\left.\frac{df_2^{(i)}}{dz}\right|_{z=0}, \quad \left.f_1^{(i)}\right|_{z=0} = \left.f_2^{(i)}\right|_{z=0},$$

$$\left.\frac{df_1^{(i)}}{dz}\right|_{z=-\infty} = 0, \quad \left.\frac{df_2^{(i)}}{dz}\right|_{z=+\infty} = 0 \tag{19}$$

дають систему з чотирьох рівнянь (19), розв'язання якої має вигляд:

$$C_1 = \frac{2e}{e+1}\int_0^{+\infty} dz' U_2 e^{-qz'} + \int_{-\infty}^{0} dz' U_1 e^{qz'}, \tag{20}$$

$$C_2 = 0, C_3 = 0, \tag{21}$$

$$C_4 = \frac{2}{e+1}\int_{-\infty}^{0} dz' U_1 e^{qz'} + \frac{e-1}{e+1}\int_0^{+\infty} dz' U_2 e^{-qz'}, \tag{22}$$

Зручно прийняти $q = \bar{k}_{\text{F}}$.

Вважаючи, що значення електростатичного потенціалу далеко за межами металу дорівнює нулю, $f(+\infty) = 0$, можна обчислити роботу виходу електронів у z – напрямі

$$W = -\bar{v}_{\text{eff}} - \bar{e}_{\text{F}} \tag{23}$$

і компоненту поверхневої напруги

$$t_{xx} = g + dg/du_{xx}, \tag{24}$$

де g – питома поверхнева енергія грані, u_{xx} – відносна деформація.

Об'ємне значення ефективного потенціалу $\bar{v}_{\text{eff}} < 0$ дає повну висоту бар'єра на межі грань металу–вакуум і $\bar{e}_{\text{F}} = \hbar^2 \bar{k}_{\text{F}}^2 / 2m > 0$ – енергія Фермі, відрахована від плоского дна зони провідності.

III. Результати обчислень та їх обговорення

Всі обчислення виконувалися для найбільших (верхніх) граней монокристалів (див. рис. 1). Порівняння результатів наших обчислень ($g = 0{,}926$, 0,912, 0,893, 0,739 Дж/м^2 і $W = 4{,}30$, 4,28, 4,26, 4,10 еВ) з експериментальними значеннями ($g = 1{,}160$, 1,134, 1,351, 0,772 Дж/м^2 [17] і $W = 4{,}25$ (4,28), 4,30 (5,10), 4,40 (4,65), 3,62 еВ [13]([18]) для полікристалів Al, Au, Cu, і Zn, відповідно, показує, що ці значення задовільно узгоджуються. *Ab initio* розрахунки в [19] дають $g_{\text{face}} = 1{,}114$; 1,343; 1,372 Дж/м^2 і $W = 5{,}65$; 5,56; 5,42; еВ для Au(111), (100) і (110), відповідно (див. також табл. 1 в [19]).

Таблиця 1

Розрахункові значення питомої поверхневої енергії g, похідної dg/du_{xx}, поверхневого стресу t_{xx} і роботи виходу W для різних граней монокристалів Al, Au, Cu і Zn без діелектрика ($e=1$) і за наявності на поверхні діелектрика ($e=10$)

Метал	Діелектрик	g, [Дж/м^2]	dg/du_{xx}, [Дж/м^2]	t_{xx}, [Дж/м^2]	W, [еВ]
Al (100)	$e=1$	1,089	0,368	1,457	3,81
	$e=10$	0,820	1,038	1,858	2,31
Al (110)	$e=1$	1,681	0,365	2,046	3,64
	$e=10$	2,087	0,957	3,044	2,34
Al (111)	$e=1$	0,938	0,062	1,000	4,12
	$e=10$	0,513	0,142	0,655	2,60
Cu (100)	$e=1$	0,980	0,150	1,130	3,86
	$e=10$	0,663	0,475	1,138	2,37
Cu (110)	$e=1$	1,295	0,322	1,617	3,65
	$e=10$	1,341	0,681	2,022	2,30
Cu (111)	$e=1$	0,900	0,312	1,212	4,12
	$e=10$	0,505	0,448	0,953	2,66
Au (100)	$e=1$	1,067	0,512	1,579	3,79
	$e=10$	0,811	1,236	2,047	2,31
Au(110)	$e=1$	1,645	0,608	2,253	3,63
	$e=10$	2,049	1,367	3,416	2,34
Au (111)	$e=1$	0,921	0,195	1,116	4,10
	$e=10$	0,514	0,387	0,901	2,60
Zn (0001)	$e=1$	1,075	0,436	1,511	3,50
	$e=10$	1,170	0,706	1,876	2,29

Розрахунки характеристик для деформацій $-0.04 \le u_{xx} \le +0.04$ демонструють майже лінійні деформаційні залежності поверхневих характеристик. Позитивна / негативна деформація u_{xx} означає зменшення / зростання середньої концентрації електронів $\bar{n}$, розтягування/стиснення верхньої грані зразка, тобто зменшення/зростання густини упакування атомів і міжплощинної відстані в напрямі, перпендикулярному осі z.

У процесі деформації спостерігається майже лінійне зростання поверхневої енергії. Це значить, що величина dg/du_{xx} позитивна і для $u_{xx} > 0$, і для $u_{xx} < 0$. Рівняння (24) дає величину поверхневого стресу t_{xx} дещо більшу, ніж $g\left(u_{xx}=0\right)$. Для $u_{xx} > 0$ величина t_{xx} також дещо більша, ніж для $u_{xx} < 0$.

Розраховане для Al (111) за формулою (24) значення поверхневої напруги $t = 1{,}376$ Дж/м^2 добре узгоджується з результатами *ab initio* обчислень: 1,441 [20]; 1,249 Дж/м^2 [21] і значно менші значень, отриманих у [22,23].

Наші обчислення дали значення похідної $dg/du_{xx} = 0{,}512$, 0,609, 0,195 і $t_{xx} = 1{,}579$, 2,254, 1,117 Дж/м^2 для тривалентного Au (100), (110), і (111), відповідно. Значення dg/du_{xx}, отримані в [23] для золота, набагато більші, ніж g. Обчислення, зроблені в [19], дають значно більші значення: $t = 3{,}317$, 2,723, 2,020 Дж/м^2 для Au(111), (100), і (110), відповідно (див. також Таблицю 1 в [19]), які не відрізняються істотно від результатів [24, 25, 26]. Зауважимо, що при обчисленні t_{zz} і t_{yy} для зразка, що розтягується уздовж осі x, необхідно використовувати значення dg/du_{xx}, узяте для $u_{xx} < 0$, тоді як для стиснутого зразка слід прийняти умову $u_{xx} > 0$. Причина цього полягає у тому, що напруга уздовж $x-$напряму призводить до компресії зразка в ортогональному напрямі. Для двовалентного Zn(0001) обчислені значення dg/du_{xx} і t_{xx} дорівнюють 0,440 і 1,515 Дж/м^2, відповідно.

Відповідно до рис. 2 робота виходу зменшується лінійно з ростом u_{xx}. Відносна зміна цієї величини складає приблизно 1% для площин (111), (100) і 0.1% для (110). Виявилося, що домінуючою причиною зменшення W із зростанням u_{xx} є зміна $\langle dv \rangle_{\text{face}}$. В цілому, при розтягуванні ΔW визначається негативними змінами у величині електростатичної $e\bar{f}$, обмінно-кореляційної $\bar{v}_{\text{xc}}$ компонент ефективного потенціалу $\bar{v}_{\text{eff}} = e\bar{f} + \bar{v}_{\text{xc}} + \langle dv \rangle_{\text{face}}$ і позитивною зміною величини $\langle dv \rangle_{\text{face}}$. Домінуючу роль виконує зміна $\langle dv \rangle_{\text{face}}$, тоді як зміна енергії

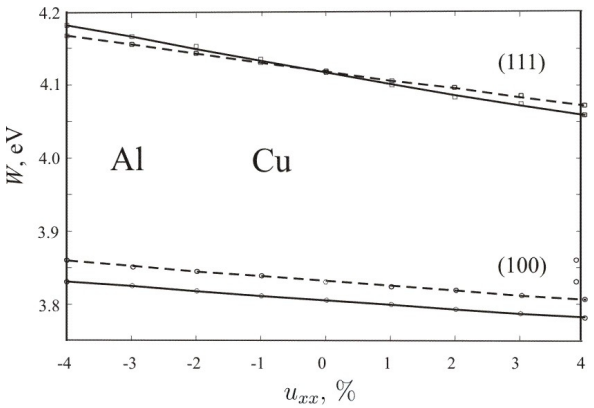

Рис. 2. Розрахункова залежність роботи виходу від одноосної деформації: Al – суцільні лінії, Cu – пунктир.

Фермі непомітна.

Проведемо порівняння з експериментами в [2, 3]. З рис. 5 в [2] витікає, що зміна роботи виходу для полікристалічної поверхні Cu при одноосному розтягуванні/стисненні складає $-0,04/+0,02$ еВ на межі пружної і пластичної області. Наш результат $-0,03/+0,03$ еВ за знаком і величиною узгоджується з цими величинами. Отримано також добре узгодження і для Al [3].

Результати обчислень [19] в діапазоні $u_{xx}=\{-0,04,+0,04\}$ дали зміну хімічного потенціалу електронів Δm = 0,08; 0,05 і 0,15 еВ для Au (100), (110) і (111), відповідно, що узгоджується по знаку з нашими результатами, але перевищує їх приблизно в 2 рази. Нагадаємо, що m і W різного знаку.

Ефект діелектричного покриття на поверхні зводиться до “витягання” хвоста електронного розподілу і ефективного потенціалу за поверхню металу (рис. 3). На межі металу і покриття бачимо стрибок похідної електростатичного потенціалу $df(z)/dz$, який зникає, якщо діелектрична стала покриття дорівнює одиниці. Розрахунки виконані для $e=1,..,5,10$ і 80. При цьому, як і в [10] для нанодротика Na, зануреного в діелектрик, із збільшенням e зменшується глибина потенціальної ями (зменшується $|\bar{v}_{\text{eff}}|$), в якій знаходяться електрони у металі. Внаслідок цього зменшується робота виходу електронів (рис. 4). Залежність $W(e)$ прямує до константи із $e\to\infty$. Обчислення особливо трудомісткі для площини (110) ГЦК і (0001) гексагональної ґратки через найменшу величину міжплощинної відстані d, від якої залежить стабілізаційний потенціал $\langle dv\rangle_{\text{face}}$.

Деформаційний градієнт роботи виходу за наявності діелектричного покриття фактично не залежить від e. Ефект покриття із збільшенням e зводиться до зсуву униз за шкалою енергії усіх кривих $W(u_{xx})$ на рис. 2 при наявності деформації.

Отримані результати якісно узгоджуються з експериментами, в яких спостерігалося зменшення

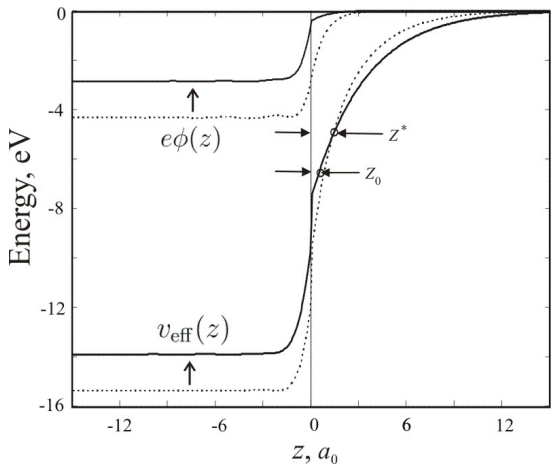

Рис. 3. Результати самоузгоджених обчислень просторових розподілів електронів $n(z)$, ефективного $v_{\text{eff}}(z)$ і електростатичного $f(z)$ потенціалів для грані Cu(111), яка вкрита діелектриком: $e=10$ (суцільні лінії) і $e=1$ (пунктир). $z=z^*$ – координата площини, на якій зміна ефективного потенціалу внаслідок нанесення покриття дорівнює нулю. Умовно показано положення “image plane” $z=z_0<z^*$.

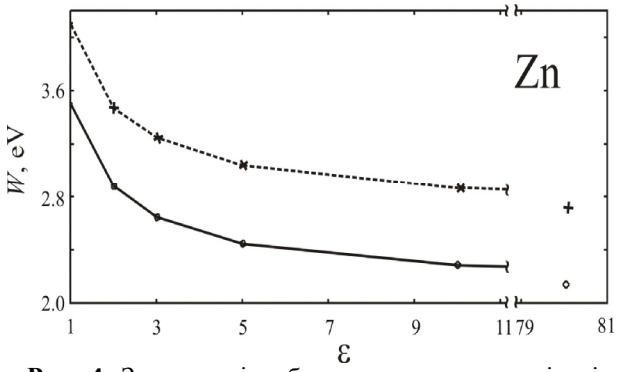

Рис. 4. Залежності роботи виходу електронів від діелектричної сталої e покриття, розраховані для грані (0001) монокристалу (суцільна лінія) і полікристалічної поверхні (штрихова лінія) цинку.

роботи виходу внаслідок наявності пасивного діелектрика: Kr на поверхні W(112) [27] (див. також рис. 6.1 в [28]), парафіну і поліетилену на Al або Zn [4]. Проте, якщо відбувається реакція окислення на поверхні (цинк у вологому повітрі), вимірювання потенціалу Вольта (рис. 1 в [4]) демонструє підвищення роботи виходу відповідно до формули (1) методу Кельвіна. Зміна вологого повітря сухим в експерименті [4] призводить до протилежної зміни потенціалу Вольта. Можна зробити припущення, що крім окислення поверхні пара води приносить негативний заряд. Цей заряд спочатку частково стікає в метал, а після утворення оксиду залишається в тонкому шарі води на поверхні. Цей заряд потім і видаляється сухим повітрям разом з водою. Наявність заряду, що не компенсується, можливо, і виявляється у вимірюваннях більш негативним потенціалом Вольта і зростанням роботи виходу.

За визначенням (1), зміна потенціалу Вольта внаслідок збурення поверхні (зарядка, деформація або покриття діелектриком) визначається як

$$-e\Delta j = \Delta W \qquad (25)$$

У роботах [7,8] зроблений висновок, що методом Кельвіна фіксуються зміни потенціалу поверхні унаслідок деформації, тому трактування вимірювань потенціалу Вольта повинне будуватися не на зміні роботи виходу, а на аналізі зміни ефективного потенціалу $\bar{v}_{\text{eff}}$ поблизу поверхні під впливом деформації. Метод Кельвіна фіксує потенціал за геометричною поверхнею тіла, на уявній площині, щодо-якої будується електростатичне зображення (image plane), тобто на площині $z = z_0$ (див. рис. 3). На відміну від роботи виходу W (в яку $\langle dv \rangle_{\text{face}}$ дає прямий внесок, оскільки його значення відмінне від нуля тільки усередині зразка), ефективний потенціал в точці $z = z_0$ "відчуває" деформацію за допомогою процедури самоузгодження в розв'язку рівнянь Кона-Шема. Тому замість (25) ми використовуємо

$$\Delta j = \Delta v_{\text{eff}}\left(z_0, e, u_{xx}\right)/e \qquad (26)$$

Для різних граней різних металів $z_0 \approx 1a_0$ [14]. Обчислення $v_{\text{eff}}\left(z\right)$ для Cu (111), які виконані при $e = 1$ і $u_{xx} = 0, +4\,\%$, привели до співвідношення $\Delta v_{\text{eff}}\left(z = z_0, u_{xx}\right) \equiv v_{\text{eff}}\left(z_0, +4\%\right) - v_{\text{eff}}\left(z_0, 0\right) = a\Delta v_{\text{eff}}\left(z = -\infty, u_{xx}\right)$, де $a \approx -1{,}4$. Внаслідок того, що зміна енергії Фермі незначна (див. визначення (23),

$$\Delta v_{\text{eff}}\left(z = -\infty, u_{xx}\right) \approx \Delta W \qquad (27)$$

Для Al (111) отримано $a \approx -3$.

Рівняння (27) означає, що в процесі деформації значення ефективного одноелектронного потенціалу в об'ємі (положення дна зони провідності) і його значення за поверхнею зсуваються в протилежні боки за шкалою енергій. Отже, Δj (рис. 5) і ΔW відрізняються як за знаком, так і за абсолютною величиною.

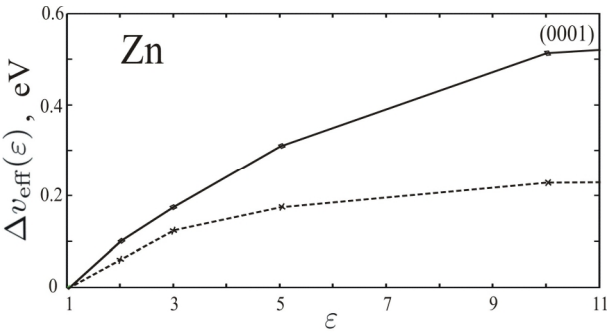

Рис. 5. Зміна ефективного потенціалу $\Delta v_{\text{eff}}\left(e\right) \equiv v_{\text{eff}}\left(z_0, e\right) - v_{\text{eff}}\left(z_0, e = 1\right)$ на площині уявного зображення в залежності від діелектрика для грані (0001) (суцільна лінія) і поверхні полікристала (штрихова лінія) цинку.

Як випливає з рис. 3, існує така площина $z = z^*$, на якій різниця $v_{\text{eff}}\left(z^*, e\right) - v_{\text{eff}}\left(z^*, e = 1\right)$ занулюється. Внаслідок того, що z^* і z_0 близькі один до одного, а реальна поверхня далека від ідеальної, при вимірюванні Вольта потенціалу можливі протилежні за знаком значення Δj, що і спостерігається в експериментах.

Неоднорідний розподіл потенціалу Вольта на поверхні напружених плоских і зігнутих *кінцевих* зразків [4,5] як би показує на нееквіпотенціальність металевої поверхні. Тому еквіпотенціальність поверхні, відповідно до класичної електродинаміки, забезпечується на набагато більшій відстані, ніж зазор між зондом і поверхнею.

Виходячи з мультимолекулярних товщин діелектричних покриттів або оксидів на металевій поверхні і швидкого спадання електронного розподілу поза металом (приблизно на відстані 10–15 a_0), можна знехтувати ефектом товщини цього покриття, мінімальна товщина якого повинна бути набагато більша за моноатомний (молекулярний) шар діелектрика. Якщо товщина діелектрика на поверхні напівнескінченного металу передбачається набагато меншою, ніж довжина вільного пробігу інжектованого у діелектрик електрона (десятки ангстрем), то обчислена робота виходу електронів якісно буде відповідати контакту метал–діелектрик–вакуум.

Висновки

Поверхнева напруга, робота виходу електронів і контактна різниця потенціалів пружно деформованих граней кристалів Al, Cu, Au і Zn обчислені в моделі стабільного желе. Діелектричне покриття призводить до зменшення роботи виходу і збільшення контактної різниці потенціалів. Розрахунки демонструють зменшення/збільшення роботи виходу і збільшення/зменшення контактної різниці потенціалів при однорідному розтягуванні/стисненні поверхні металевого кристала. Результати відповідають прямому спостереженню зсуву значення контактного потенціалу: значення ефективного потенціалу поза гранями зразка зсуваються у бік негативних / позитивних значень, коли прикладена розтягуюча / стискаюча сила. Результат не залежить від металу і кристалографічного напряму: зміна значення роботи виходу має ту ж тенденцію, що і j, а не навпаки, як це показали обчислення, які базуються на прямому варіаційному методі і простих пробних функціях [14].

Отримані результати можуть бути використані при діагностиці металевих плівок в електроніці на наявність на поверхні діелектричного покриття або дислокацій в об'ємі металу. Визначаючи поверхневі характеристики, можна контролювати процеси утворення тонких адсорбованих полімерних плівок на металах, нанесення оксидів.

Дуже важливим постає питання захисту металів від корозії. Визначення поверхневої енергії або

напруги дозволяє оцінити хімічну активність поверхні і, зокрема, корозійну стійкість.

Автори виражають подяку А.П. Назарову за численні коментарі вимірювань, листування, обговорення результатів даної роботи і читання рукопису.

Бабіч А.В. – магістр електроніки, аспірант;
Кравцова Г.Г. – магістр електроніки, аспірант;
Курбацький В.П. – доцент;
Погосов В.В. – професор, завідувач кафедри;
Сніжной Г.В. – доцент.

[1] W. Li, D.Y. Li. Effects of elastic and plastic deformations on the electron work function of metals during bending tests// *Phil. Mag.*, **84**(35), pp.3717-3727 (2004).
[2] W. Li, Y. Wang, D.Y. Li. Response of the electron work function to deformation and yielding behavior of copper under different stress states // *Phys. Stat. Sol. A*, **201**(9), pp. 2005-2012 (2004).
[3] W. Li, D.Y. Li. In situ measurements of simultaneous electronic behavior of Cu and Al induced by mechanical deformation // *J. Appl. Phys.*, **99**, id. 073502 (2006).
[4] А.П. Назаров, Д. Тьерри. Зондирование атмосферной коррозии металлов: I. Цинк // *Защита металлов*, **42**(5), сс.1-15 (2006).
[5] A.P. Nazarov, D. Thierry. Application of Volta potential mapping to determine metal surface defects // *Electrochim. Acta*, **52**, pp. 7689-7696 (2004).
[6] T. Durakiewicz, A.J. Arko, J.J. Joyce, et al. Thermal work function shifts for polycrystalline metal surfaces // *Surf. Sci.*, **478**, pp. 72-82 (2001).
[7] Kiejna, V.V. Pogosov. Simple theory of elastically deformed metal: surface tension, surface stress, and work function // *Phys. Rev. B*, **62**, pp. 10445-10450 (2000).
[8] V.V. Pogosov, V.P. Kurbatsky. Density–functional theory of elastically deformed finite metallic sample: work function and surface stress // *ЖЭТФ*, **119**, сс. 350-358 (2001).
[9] V.V. Pogosov, O.M. Shtepa. Effect of Deformation on Surface Characteristics of Finite Metallic Crystals // *УФЖ*, **47**(11), сс.1065-1071 (2002).
[10] А.Н. Смогунов, Л.И. Куркина, О.В. Фарберович. Электронная структура и поляризуемость квантовых нитей // *ФТТ*, **42**, сс.1848-1856 (2000).
[11] J.P. Perdew. Simple theories for simple metals: face–dependent surface energies and work functions // *Prog. Surf. Sci.*, **48**, pp. 245-257 (1995).
[12] W. Kohn, L.J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).
[13] В.С. Фоменко. Эмиссионные свойства химических элементов и их соединений. Наукова думка, К. 218 с. (1980).
[14] А.П. Шпак, В.В. Погосов, Ю.А. Куницкий. *Введение в физику ультрадисперсных сред*. Академпериодика, К. 424 с. (2006).
[15] В.В. Погосов, Е.В. Васютин, А.В. Бабич. Влияние перегрева электронов на туннельный ток молекулярного транзистора // *Письма в ЖТФ*, **33**, сс. 1-10 (2007).
[16] I.R. Smith. Self–consistent many–electron theory of electron work function and surface potential characteristics for selected metals // *Phys. Rev.*, **181**, pp. 522-529 (1968).
[17] *Таблицы физических величин* (Ред. И.К. Кикоин). Атомиздат, М. 1008 с. (1976).
[18] H.B. Michaelson. The work function of the elements and its periodicity // *J. Appl. Phys.*, **48**, pp. 4729-4733 (1977).
[19] Y. Umeno, C. Elsässer, B. Meyer, et al. Ab initio study of surface stress response to charging // *Europhys. Lett.*, **78**, 13001 (2007).
[20] P.J. Feibelman. Calculation of surface stress in a linear combination of atomic orbitals representation // *Phys. Rev. B.*, **50**, pp. 1908-1918 (1994).
[21] R.J. Needs, M.J. Godfrey. Surface stress of aluminium and jellium // *Phys. Rev.*, B. **42**, pp. 10933-10939 (1990).
[22] W.A. Tiller, S. Ciraci, I.P. Batra. Electronic structure of the (111) surface of semiconductors // *Surf. Sci.*, **65**, pp. 173–182 (1977).
[23] R.J. Needs, M. Mansfield. Calculations of the surface stress tensor and surface energy of the (111) surfaces of iridium, platinum and gold // *J. Phys. Cond. Matter.*, **1**, pp. 7555–7563 (1989).
[24] Galanakis, N. Papanikolaou, P.H. Dederichs. Applicability of the broken-bond rule to the surface energy of the fcc metals // *Surf. Sci.*, 511, pp. 1-12 (2002).
[25] Galanakis, G. Bihlmayer, V. Bellini, et al. Broken–bond rule for the surface energies of noble metals // *Europhys. Lett.*, **58**, pp. 751-757 (2002).
[26] J. Kollar, L. Vitos, J.M. Osorio-Guillen, et al. Calculation of surface stress for fcc transition metals // *Phys. Rev. B.*, **68**, id. 245417 (2003).

[27] C. Lea, R. Gomer. Energy Distribution in Field Emission from Krypton Covered Tungsten // *J. Chem. Phys.*, **54**, pp. 3349–3359 (1970).
[28] А. Модинос. *Авто–, термо– и вторичная эмиссионная спектроскопия*. Наука, М. 222 с. (1990).

A.V. Babich, G.G. Kravtsova, V.P. Kurbatsky, V.V. Pogosov, G.V. Snizhnoi

Energy Characteristics of Deformed Metal-Dielectric Contact

Department of Micro- and Nanoelectronics, Zaporozhye National Technical University, Zaporozhye 69064, Ukraine

The electron work function, contact potential difference, and surface stress of the elastically deformed faces of the metals Al, Au, Cu i Zn covered by a dielectric are calculated by using the Kohn–Sham method and stabilized jellium model. Our calculations demonstrate the opposite deformation dependencies of the work function and contact potential difference. Dielectric coating leads to a negative change in the work function and a positive change in the contact potential difference. It is shown that the measurements of the contact potential difference of a deformed face by the Kelvin method give only the change in the value of the one-electron effective potential in the plane of a virtual image behind the surface, rather than the value of the electron work function. The obtained values of the electron work function and surface stress are in agreement with the results of experiments for polycrystals and first-principles computations.