

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЗАПОЛНЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРОДСТВА К ЭЛЕКТРОНУ PbS (100) С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ ОБРАТНОЙ ФОТОЭМИССИИ

О. М. Артамонов, О. Г. Дмитриева, С. Н. Самарин, И. И. Яковлев

Санкт-Петербургский государственный университет, 199164, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 31 марта 1993 г. Принята к печати 24 мая 1993 г.)

Экспериментально получены изохроматные спектры обратной фотоэмиссии PbS (100) при регистрации фотонов с энергией 3.1, 3.9, 4.9 эВ и изменении энергии возбуждающих электронов от нуля до 10 эВ. Показано, что преимущественный вклад в спектры обратной фотоэмиссии сульфида свинца дают непрямые переходы и в спектрах проявляется интегральная плотность незаполненных электронных состояний.

С помощью изохроматной спектроскопии обратной фотоэмиссии измерена величина сродства к электрону PbS (100) : $\chi = (3.5 \pm 0.2)$ эВ.

Введение

В настоящее время сульфид свинца довольно хорошо исследован с помощью различных экспериментальных методик в связи с частым использованием халькогенидов вообще и сульфида свинца в частности в полупроводниковой промышленности и микроэлектронике. Однако энергетическая электронная структура PbS исследована преимущественно в области заполненных состояний. Это обусловлено тем, что методики исследования заполненных электронных состояний такие, как, например, фотоэлектронная спектроскопия, появились и развиваются уже давно. В то же время структура незаполненных электронных состояний также играет важную роль в процессах возбуждения твердого тела, формировании межфазовых границ, адсорбционных процессах на поверхности.

Несмотря на то что информация о незаполненных состояниях в твердом теле может быть получена косвенным образом из различных экспериментов, методика, основанная на явлении радиационного захвата медленных электронов (РЗМЭ) твердым телом [1] (обратная фотоэмиссия [2]), является единственной, позволяющей непосредственно исследовать распределение незаполненных электронных состояний.

Целью данной работы было исследование незаполненных электронных состояний и определение величины сродства к электрону (χ) PbS с помощью спектроскопии обратной фотоэмиссии. Под сродством к электрону полупроводника (по аналогии со сродством к электрону атомов) подразумевается энергия, выделяющаяся при релаксации электрона в твердом теле с уровня вакуума на наиболее низкое незаполненное состояние [3].

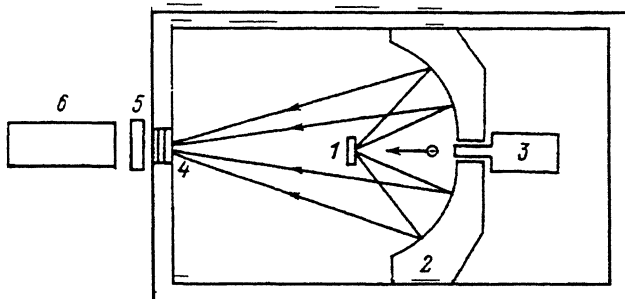


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 — исследуемый образец; 2 — эллиптическое зеркало для сбора излучения образца; 3 — электронная пушка; 4 — выходное окно камеры из CaF_2 ; 5 — интерференционный светофильтр; 6 — фотоэлектронный умножитель.

Эксперимент

Эксперимент проводился в цельнометаллической камере в условиях вакуума при давлении не выше $1 \cdot 10^{-9}$ Тор. Исследуемый образец представлял собой монокристалл PbS ориентации (100). После помещения в вакуумную камеру образец был очищен с помощью нескольких циклов многочасовых прогревов при $T = 600^\circ\text{C}$ в атмосфере кислорода $3 \cdot 10^{-7}$ Тор с последующим прогревом «вспышками» до $T \approx 650^\circ\text{C}$.

Энергия падающих нормально на поверхность образца электронов изменялась от нуля до 10 эВ. Возникающее излучение собиралось эллиптическим зеркалом, в первом фокусе которого был расположен сам образец, а во втором — выходное окно камеры и фотоэлектронный умножитель (рис. 1). Излучение регистрировалось в узком энергетическом интервале, выделяемом с помощью интерференционных светофильтров с полушириной пропускания 10 нм. Энергия регистрируемых квантов излучения составляла $\hbar\omega_1 = 3.1$ ($\lambda_1 = 405$ нм), $\hbar\omega_2 = 3.9$ ($\lambda_2 = 322$ нм) и $\hbar\omega_3 = 4.9$ эВ ($\lambda_3 = 254$ нм). В работе была использована модуляционная методика, что позволяло записывать первую производную по энергии электронов (E) от интенсивности свечения (S): $dS(E)/dE$. В дальнейшем мы будем для краткости называть изохроматным спектром обратной фотоэмиссии именно производную $dS(E, \hbar\omega = \text{const})/dE$. Математическая обработка изохроматных спектров РЗМЭ включала в себя сглаживание по алгоритму Савицкого-Голая и повторное дифференцирование с целью точного определения особенностей в спектре. Запись одного изохроматного спектра занимала ~ 1 ч и перед записью каждого спектра также проводился прогрев образца вспышками до $T \approx 650^\circ\text{C}$.

Для определения энергетического положения уровня вакуума образца, от которого затем проводился отсчет по шкале энергий, была использована спектроскопия полного тока [4].

Результаты

I. Исследование энергетической электронной структуры PbS в области незаполненных электронных состояний

Изохроматные спектры PbS (100), записанные для трех энергий квантов регистрируемого излучения: $\hbar\omega_1 = 3.1$, $\hbar\omega_2 = 3.9$ и $\hbar\omega_3 = 4.9$ эВ, приведены на рис. 2. На рис. 3 отдельно приведены первые максимумы соответствующих изохроматных спектров и первый максимум спектра полного тока (СПТ) dI/dE (производной по энергии от полного тока I , прошедшего через образец). Поло-

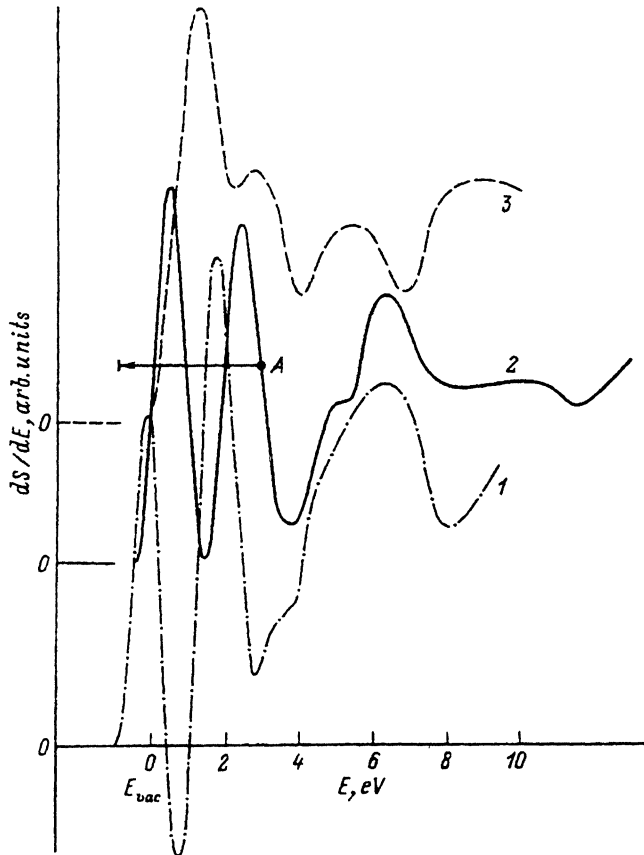


Рис. 2. Изохроматные спектры обратной фотоэмиссии PbS (100) для $\hbar\omega_1 = 3.1$ эВ (1), $\hbar\omega_2 = 3.9$ эВ (2) и $\hbar\omega_3 = 4.9$ эВ (3). Стрелкой показан радиационный переход $\hbar\omega = 3.9$ эВ из начального состояния, энергетическое положение которого соответствует максимуму на зависимости $S(E)$ (точка A).

жение первого максимума в СПТ по шкале энергий служит началом отсчета кинетической энергии электронов, а его полуширина позволяет оценить энергетический разброс электронов в пучке [4]. Первый максимум в изохроматном спектре связан с порогом возникновения свечения образца. Он совпадает по форме с первым максимумом в СПТ и так же, как в случае СПТ, обусловлен функцией распределения падающих электронов по энергиям у поверхности образца. Однако энергетические положения первых максимумов в изохроматном спектре и в СПТ совпадают только в том случае, когда энергия регистрируемого кванта $\hbar\omega$ не превышает величину электронного сродства $e\chi$ исследуемого материала [3].

Положение максимумов интенсивности свечения $S(E, \hbar\omega = \text{const})$ можно определить по положению соответствующих перегибов на экспериментально получаемых изохроматных спектрах обратной фотоэмиссии dS/dE (с учетом монотонно возрастающего фона в спектре свечения, обусловленного процессами многократного рассеяния). В качестве примера на рис. 2 на изохроматном спектре для $\hbar\omega = 3.9$ эВ отмечена особенность A, энергетическое положение которой соответствует максимуму на зависимости $S(E)$, а стрелка соответствует радиационному переходу с $\hbar\omega = 3.9$ эВ.

На рис. 4 стрелками показаны радиационные переходы, определенные по положению особенностей в изохроматных спектрах для $\hbar\omega_1 = 3.1$, $\hbar\omega_2 = 3.9$ и

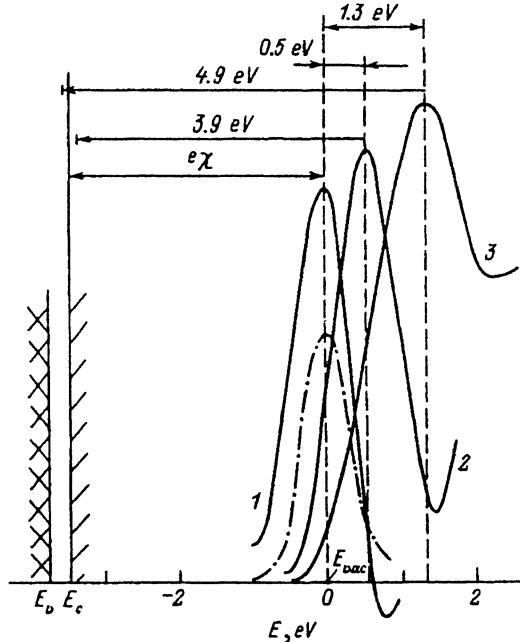


Рис. 3. Первые максимумы изохроматных спектров обратной фотоэмиссии dS/dE для $\hbar\omega_1 = 3.1$ эВ (1), $\hbar\omega_2 = 3.9$ эВ (2) и $\hbar\omega_3 = 4.9$ эВ (3). Штрихпунктирной линией показан первый максимум в спектре полного тока dI/dE .

$\hbar\omega_3 = 4.9$ эВ, полученных в нашей работе. Исходя из предположения о том, что вероятность оптических переходов пропорциональна плотности незаполненных электронных состояний [2, 5], можно считать, что концы этих стрелок соответствуют положению максимумов в распределении незаполненных состояний.

На рис. 4 также приведена интегральная плотность незаполненных электронных состояний сульфида свинца, теоретически рассчитанная с помощью метода эмпирического псевдопотенциала [6]. Видно, что в основном конечные состояния радиационных переходов, определенных по изохроматным спектрам в нашей работе, действительно соответствуют энергетическому положению максимумов функции распределения интегральной плотности незаполненных электронных состояний.

Сравнивая экспериментально полученные изохроматные спектры обратной фотоэмиссии, записанные в области ближнего ультрафиолета, с расчетами интегральной плотности состояний, нужно иметь в виду следующее. Изохроматные спектры обратной фотоэмиссии отражают интегральную плотность незаполненных состояний в том случае, если правило отбора по вектору k для оптического перехода несущественно, а матричный элемент не зависит от энергии электрона [5]. Это справедливо в рентгеновской области спектра для $\hbar\omega \sim 1.5$ кэВ [7]. При эмиссии фотонов с энергией в несколько эВ вектор k при оптическом переходе в бесконечном кристалле сохраняется. Однако, если переход происходит вблизи границы твердое тело—вакуум, правила отбора существенно меняются [6] и вектор k может не сохраняться. Кроме того, для медленных электронов существенным становится квазиупругое рассеяние, которое предшествует эмиссии фотонов. Это обусловлено тем, что в данном спектральном диапазоне ($\lambda \approx 300 \div 400$ нм) время жизни электрона по отношению к оптическому переходу значительно больше времени жизни электрона по отношению к рассеянию на фононах. При этих условиях электрон перед оптическим переходом с равной

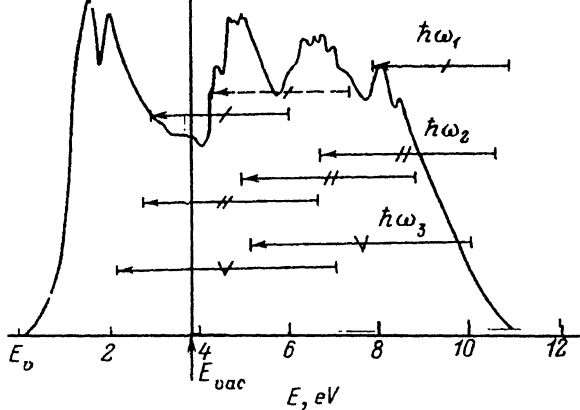


Рис. 4. Интегральная плотность незаполненных электронных состояний PbS из работы [6]. Стрелками показаны радиационные переходы, определенные по положению особенностей в изохроматных спектрах для $\hbar\omega_1 = 3.1$ эВ, $\hbar\omega_2 = 3.9$ эВ и $\hbar\omega_3 = 4.9$ эВ, полученных в этой работе.

вероятностью по вектору k заполняет состояния в зоне Бриллюэна с энергией, соответствующей начальному состоянию. После этого происходит оптический переход.

Сопоставление особенностей наших изохроматных спектров обратной фотоэмиссии с прямыми радиационными переходами в рамках одноэлектронной зонной структуры сульфида свинца, приведенной в работе [6], не дает удовлетворительного результата. Таким образом, полученные нами экспериментальные результаты свидетельствуют о преимущественном вкладе в спектры обратной фотоэмиссии сульфида свинца не прямых переходов. Интересно отметить, что исследования сульфида свинца методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением в ультрафиолетовой области спектра [9, 10] показали, что вклад в спектры от не прямых переходов является преобладающим. Это справедливо даже при низких температурах ($T = 20$ °К), когда трехчастичные процессы с участием фононов можно исключить [10].

II. Определение электронного сродства

На рис. 3 показан способ определения электронного сродства $e\chi$ с помощью изохроматной спектроскопии обратной фотоэмиссии. Из рисунка видно, что форма первых максимумов в изохроматных спектрах практически совпадает с формой первого максимума в СПТ. Некоторые различия в форме первого максимума в спектре полного тока и первых максимумах изохроматных спектров обусловлены началом проявления энергетической электронной структуры незаполненных состояний твердого тела. В случае изохроматного спектра для $\hbar\omega_1 = 3.1$ эВ энергетическое положение первого максимума также совпадает с положением первого максимума в СПТ, однако в случае изохроматных спектров для $\hbar\omega_2 = 3.9$ и $\hbar\omega_3 = 4.9$ эВ первые максимумы оказываются сдвинуты по шкале энергий на величины $\Delta E_2 = 0.5$ эВ и $\Delta E_3 = 1.3$ эВ соответственно. Это означает, что энергия регистрируемых фотонов $\hbar\omega$ оказывается в данном случае больше энергии электронного сродства $e\chi$. Сдвиг порога возникновения свечения от нуля на энергию ΔE позволяет определить величину электронного сродства по формуле: $e\chi = \hbar\omega - \Delta E$ [3]. В нашем случае $e\chi' = 3.9 - 0.5 = 3.4$ и $e\chi'' = 4.9 - 1.3 = 3.6$ эВ. Таким образом, электронное сродство PbS (100) оценивается в нашем эксперименте величиной $e\chi = (3.5 \pm 0.2)$ эВ.

По данным фотоэлектронной спектроскопии, средняя работа выхода пятнистой поверхности PbS (100) $\Phi = (3.8 \pm 0.1)$ эВ ^[11]. Ширина запрещенной зоны E_g , полученная из измерений магнитопоглощения при 4.2 °К, равна 0.286 эВ ^[12]. Исходя из данных значений для Φ и E_g и без учета многочастичных взаимодействий можно определить величину электронного сродства PbS (100): $e\chi = \Phi - E_g = 3.8 - 0.3 = 3.5$ эВ, что соответствует полученному нами результату.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] О. М. Артамонов, С. Н. Самарин, И. И. Яковлев. ФТТ, 28, 2536 (1986).
- [2] J. B. Pendry. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 14, 1381 (1981).
- [3] O. M. Artamonov, S. N. Samarin. J. Elect. Spectr. Relat. Phenom., 53, 115 (1990).
- [4] С. А. Комолов. Поверхность. Физика, химия, механика, 5, 5 (1985).
- [5] V. Dose. Progr. Surd. Sci., 13, 225 (1983).
- [6] S. E. Kohn, P. Y. Yu, Y. Petroff, Y. R. Shen, Y. Tsang, M. L. Cohen. Phys. Rev. B, 8, 1477 (1973).
- [7] W. Speier, J. C. Fuggle et al. Phys. Rev. B, 30, 6921 (1984).
- [8] B. Craig Meyer, T. E. Fenchtwong. Phys. Rev. B, 35, 3697 (1987).
- [9] T. Grandke, L. Ley, M. Cardona. Phys. Rev. B, 18, 3847 (1978).
- [10] P. Thiry, A. Barski, G. Jezequel, R. Pinchaux, Y. Petroff. Proc. 17th Intern. Conf. Phys. Semicond. San Francisco (1984); New York, Springer-Verlag, 1059 (1965).
- [11] В. С. Фоменко. Эмиссионные свойства материалов. Справочник, 185. Киев (1981).
- [12] И. М. Цидильковский. Зонная структура полупроводников, 132. М. (1978).

Редактор Л. В. Шаронова
