

УДК 537.533.8

© 1992

ВТОРИЧНАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ СВИНЦОВО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ПЛАЗМОННОЙ ТЕОРИИ ЭМИССИИ

А. М. Тютиков, А. Л. Шахмин

Проведен расчет коэффициента вторичной электронной эмиссии свинцово-силикатных стекол на основе ранее полученных экспериментальных результатов об электронной структуре валентной полосы и внутренних уровней этих стекол. Расчет, проведенный в предположении преобладания плазмонного механизма вторичной эмиссии для диэлектриков, показал хорошее совпадение с экспериментом и применимость плазмонной теории эмиссии к широкозонным стеклообразным диэлектрикам.

Возможность повышения коэффициента вторичной электронной эмиссии (КВЭЭ) свинцово-силикатных стекол, используемых в канальных электронных умножителях тока, приобретает особую важность, поскольку качество этих устройств улучшается с увеличением КВЭЭ стенок канала [1]. Решение этой проблемы невозможно без четкого представления о механизме КВЭЭ этих стекол, являющихся (до восстановления их в водород) широкозонными диэлектриками. Двойные свинцово-силикатные стекла сохраняют стеклообразное состояние в широком диапазоне изменения состава при постепенном изменении ширины запрещенной зоны и концентрации электронов в валентной полосе [2], а следовательно, и энергии плазмонов. Это делает исследование указанных стекол весьма интересным и с точки зрения развития современной «плазмонной» теории вторичной электронной эмиссии широкозонных диэлектриков [3] и возможности распространения положений этой теории на аморфные объекты.

Настоящая статья посвящена оценке изменения величины КВЭЭ в концентрационном ряду двойных свинцово-силикатных стекол $x\text{PbO} (1-x)\text{SiO}_2$ с позиции плазмонной теории КВЭЭ широкозонных диэлектриков и сопоставлению полученных данных с результатами эксперимента.

Согласно существующим в настоящее время представлениям о механизме вторичной электронной эмиссии из широкозонных диэлектриков [3, 4], КВЭЭ в основном определяется генерацией истинно вторичных электронов, возникающих в результате электрон-электронных взаимодействий δ_{ee} и в результате возбуждения и распада плазмонов δ_{pl} . Согласно [3], для широкозонных диэлектриков доля ионизационного взаимодействия не превышает 10%. Это означает, что изменение КВЭЭ (σ) стекол при изменении состава должно в основном определяться [4] выражением

$$\sigma = \delta_{ee} + \delta_{pl} \approx \delta_{pl} = C \frac{l_{\text{вых}}}{l_{pl}}, \quad (1)$$

где $l_{\text{вых}}$ — глубина выхода вторичных электронов, l_{pl} — длина свободного пробега первичных электронов относительно возбуждения плазмона. Для двойных свинцово-силикатных стекол изменение глубины выхода вторичных электронов опре-

деляется изменением их рассеяния на дефектах — ионах свинца модификатора — и во всяком случае в диапазоне неизменности сетки стекла, т. е. в пределах $0 < x < 0.5$, не превышает 5% [4]. Следовательно, изменение КВЭЭ исследуемых стекол при $0 \leq x \leq 0.5$, превышающее 5%, должно определяться главным образом изменением длины свободного пробега электрона относительно возбуждения плазмона Γ_{pl}^{-1} (или вероятностью этого процесса Γ_{pl}^{-1}). Согласно [5],

$$\Gamma_{pl}^{-1} = \frac{e^2 m \hbar \omega_{pl}}{2 \hbar^2 E} \ln (E / \hbar \omega_{pl}), \quad (2)$$

где e — заряд электрона; E — энергия электрона; ω_{pl} — частота плазмонных колебаний возбужденных валентных электронов, определяемая в [6] как

$$\hbar \omega_{pl} = (\hbar \omega_0^2 + \Delta E^2)^{1/2}, \quad (3)$$

где ω_0 — эквивалентная частота колебаний электронного газа с эффективной концентрацией электронов в валентной зоне $n_{3\phi} = n f$ (n — реальная концентрация электронов в валентной зоне, f — сила осциллятора для дипольного межзонного перехода; согласно [4], для рассматриваемых стекол $f \approx 1$), ΔE — минимальная энергия возбуждения электрона валентной полосы. В [5] ω_0 определяется как

$$\omega_0 = \left(\frac{4\pi e^2 n_{3\phi}}{m} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

где m , e — масса и заряд электрона.

Оценить справедливость теоретических представлений [3, 4, 7] можно путем сравнения зависимостей $\sigma(X)/\sigma(0)$, рассчитанных в соответствии с этими представлениями по формулам (1)–(4), с экспериментально полученными. Максимальное значение КВЭЭ для кварцевого стекла $\sigma(0)$ ($X=0$) равно приблизительно 3.1. Это значение характерно для кварцевого стекла стандартной чистоты и совпадает с парциальным КВЭЭ, вычисленным в соответствии с законом аддитивности КВЭЭ для стекол [7]. При этом $\sigma(X)$ — максимальный КВЭЭ стекла с молярной долей PbO , равной X . Отсутствие данных о фоновых спектрах для стекол ряда $X\text{PbO}(1-X)\text{SiO}_2$ не позволяет рассчитать $\sigma = f(E)$ для каждого X по методике, описанной в [3]. Однако при условии малости изменения $l_{\text{вых}}$ (порядка 5% по [4]) можно, используя выражения (1) и (2), получить соотношение $\sigma(X)/\sigma(0)$ в виде

$$\frac{\sigma(X)}{\sigma(0)} = \frac{\hbar \omega_{pl}(X) \ln(E_p / \hbar \omega_{pl}(X))}{\hbar \omega_{pl}(0) \ln(E_p / \hbar \omega_{pl}(0))}, \quad (5)$$

где E_p — энергия первичных электронов.

Поскольку энергия плазмона для аморфного кварца ($\hbar \omega_{pl}(0)$) хорошо известна [8] и равна 22.5 эВ; то отношение (5) элементарно рассчитывается при известных $\hbar \omega_{pl}(X)$.

Экспериментальное определение $\hbar \omega_{pl}(X)$, например, методом характеристических потерь энергии затруднено из-за наличия в стекле свинца, имеющего $5d$ состояния, близкие по энергиям ионизации к энергии возбуждения плазмонов [9].

Вместе с тем энергию плазмона для исследуемых стекол можно рассчитать по формулам [3, 4], используя данные [2] для зависимости $\Delta E = f(X)$ и расчетные значения $\hbar \omega_0(X)$. Действительно, в предположении малого изменения f при изменении X энергию электронных колебаний $\hbar \omega_0(X)$ можно вычислить по (4) из пропорции относительно величины $\hbar \omega_0(0)$ для плавленого кварца

$$\hbar\omega_0^2(X) = \hbar\omega_0^2(0) [n(X)/n(0)] = \hbar\omega_0^2(0) \left[\frac{N(X) [\rho(X)/\mu(X)]}{N(0) [\rho(0)/\mu(0)]} \right], \quad (6)$$

где $\rho(X)$, $\rho(0)$ — плотности стекла и кварца, взятые из [10]; $\mu(X)$ и $\mu(0)$ — молекулярные веса стекла и кварца; $N(X)$, $N(0)$ — количество валентных электронов одной стехиометрической «молекулы» соответственно стекла и кварца; $\hbar\omega_0^2(0) = \hbar\omega_{pl}^2(0) - \Delta E^2$ — энергия колебаний электронного газа валентной полосы кварца. Из (6) следует, что вычисление $\hbar\omega_0(X)$ сводится к определению отношения $N(X)/N(0)$. Оценка изменения этого отношения может быть выполнена с учетом того, что валентная зона свинцово-силикатного стекла в основном формируется $2p$ (4 электрона) состояниями атомов кислорода, находящегося в различных химических связях с кремнием ($3s$ и $3p$ состояниями — 4 электрона) и свинцом ($6p$ состояния — 2 электрона) [2, 11, 12]. В некоторых работах предполагается, что вклад в валентную зону вносят $s-p$ гибридные состояния кислорода. В этом случае число валентных электронов на «молекулу» стекла для двух крайних составов при $X=0$ (SiO_2) и $X=1$ (PbO) увеличивается соответственно с 12 до 16 [13] и с 6 до 8 [14], т. е. на 25% в обоих случаях. Это обстоятельство, а также использование для вычислений $\hbar\omega_0(X)$ отношения $N(X)/N(0)$ позволяют заключить, что с достаточной точностью можно пренебречь вероятностью $s-p$ гибридизации.

При оценке $N(X)$ предполагалась аддитивность электронных вкладов отдельных атомов в валентную зону стекла. Величина вклада зависит от того, в какой химической связи атомы находятся друг к другу. Как показано в [2, 11], изменение соотношения между PbO и SiO_2 в концентрационном ряду свинцово-силикатных стекол приводит к изменению соотношения между существующими в стекле химическими связями $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ и $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Pb}^{++}\text{O}^--\text{Si}\equiv$ [8], а при $X > 0.5$ к появлению и в дальнейшем к преобладанию новых типов связей $\equiv\text{Pb}-\text{O}-\text{Pb}\equiv$, что влечет за собой изменение концентрации электронов в валентной полосе и уменьшение ширины запрещенной зоны стекла [2]. Тогда

$$N = N_{\text{Ob}} + N_{\text{Om}} + N_{\text{Oc}} + N_{\text{Pb}} + N_{\text{Si}}, \quad (7)$$

где N_{Si} — вклад атомов кремния; N_{Ob} — вклад «мостиковых» атомов кислорода (связи типа $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$); N_{Om} — вклад кислорода в ионной связи с атомом свинца модификатора (связи типа $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Pb}^{++}\text{O}^--\text{Si}\equiv$), когда два $6p$ электрона свинца переходят на $2p$ состояния кислорода, а ион свинца изолирован и не участвует в формировании валентной зоны [11]; N_{Oc} — вклад кислорода, ковалентно связанного со свинцом в структурах типа $\text{Pb}-\text{O}-\text{Pb}$; N_{Pb} — вклад атомов свинца в ковалентной связи с атомами кислорода. Исходя из формулы стекла $X\text{PbO}(1-X)\text{SiO}_2$, можно получить следующие выражения для вкладов различных атомов:

$$\begin{aligned} N_{\text{Si}} &= 4(1-X), \quad N_{\text{Ob}} = \alpha 4 \cdot (2-X), \quad N_{\text{Om}} = 4\beta(2-X), \\ N_{\text{Oc}} &= 4\gamma(2-X), \quad N_{\text{Pb}} = 2\tau X, \end{aligned} \quad (8)$$

где α , β , γ — соответствующие доли «мостикового», «модификаторного» и «свинцового» кислорода от общего числа этих атомов — $(2-X)$, а τ — доля свинца в ковалентной связи с кислородом. Зависимости этих коэффициентов от X приведены на рисунке, а.

Значения $N(X)$, $\hbar\omega_{pl}(X)$ и $\sigma(X)$, рассчитанные по формулам (3)–(8), приведены в таблице.

Таким образом, в предположении преимущественно плазмонного механизма генерации вторичных электронов в исследуемых стеклах изменение КВЭЭ (согласно вышеприведенным формулам) определяется в основном изменением

X , мол. %	$N(X)$	$h\nu_{pl}(X)$, эВ	$\sigma(X)$	X , мол. %	$N(X)$	$h\nu_{pl}(X)$, эВ	$\sigma(X)$
0	12	22.5*	3.1*	0.55	9.83	21.065	2.98
0.1	11.64	22.49	3.099	0.67	9.47	20.28	2.92
0.2	11.21	22.35	3.088	0.8	7.04	17.87	2.7
0.3	10.81	21.81	3.044	0.9	6.44	17.20	2.63
0.4	10.32	21.78	3.04	PbO	6	16.49	2.56
0.5	9.76	21.14	2.99				

* Приведены известные экспериментальные результаты [8, 7, 15].

величины эффективной концентрации электронов в валентной зоне и величины ΔE , которая, по [6], для диэлектриков должна определяться энергией экситона. Однако, поскольку свинцово-силикатные стекла являются широкозонными диэлектриками, ΔE мы заменили на ширину запрещенной зоны с ошибкой всего в несколько десятых электронвольта.

Результаты расчетов значений $\sigma(X)$ (см. рисунок, б, кривая 1) сравниваются с данными измерений максимальных КВЭЭ концентрационного ряда стекол — полированных (кривая 4) [15] и сколов (кривая 3). Экспериментальные данные по σ на сколах стекол были получены методом одиночных импульсов на установке с давлением ниже 10^{-8} мм рт. ст. [3].

Сопоставление кривых на рисунке, б позволяет заключить, что результаты расчета лучше соответствуют экспериментальным данным, полученным на сколах стекла. Это естественно, поскольку при полировке на поверхности стекла формируется трещиноватый слой и происходит «выщелачивание» стекла. И то и другое снижает значения КВЭЭ. При этом необходимо отметить, что при расчете кривой 1 (см. рисунок, б) в формуле (1) не учитывалась возможность изменения $l_{\text{вых}}$ в результате рассеяния вторичных электронов на дефектах сетки стекла, ассоциируемых с атомами свинца. Это изменение в соответствии с [4] имеет вид $l_{\text{вых}} = A(1 - 0.05X)$, где A — константа. С учетом этого изменения $l_{\text{вых}}$ кривая 1 преобразуется в кривую 2. При этом превышение расчетных значений $\sigma(X)$ над экспериментальными не превышает 10% во всяком случае для $X < 0.67$, что подтверждает предположение о малости вклада ионизационного механизма в КВЭЭ исследуемых стекол и то, что в первом приближении значения σ действительно определяются вкладом плазмонного механизма генерации вторичных электронов, т. е. величиной $1/l_{pl}$.

Как видно из рисунка, б, экспериментальные и расчетные кривые имеют перегиб при $X \approx 0.5$, обусловленный существенными изменениями в сетке стекла [2, 7] и наблюдаемым при этом изменением характера зависимостей α , β , γ и ΔE от X (см. рисунок, а). По мере увеличения X происходит монотонное уменьшение «мостиковых» связей, сопровождаемое ростом «немостиковых» связей и стабилизацией их количества при $X > 0.5$, а также резким возрастанием при этом количества связей O—Pb—O. Поэтому ход экспериментальных и расчетных кривых может быть легко объяснен исходя из вышеприведенных оценок изменения концентрации валентных электронов при изменении соотношения количества различных химических связей или структурно-однородных группировок в стекле. При $X > 0.67$ наблюдается увеличение расхождения расчетов с экспериментом и с пунктирным продолжением хода экспериментальных кривых, сходящихся к значению $\sigma(X=1)$ порядка 2.15—2.2, характерному для PbO [7]. Это обстоятельство, а также отмеченное выше превышение рассчитанных значений $\sigma(X)$ над экспериментальными значениями могут быть обусловлены двумя обстоятельствами.

Во-первых, при расчетах принималось, что $f = \text{const}$, что не совсем верно. Действительно, в соответствии с [2] при увеличении X не только уменьшается

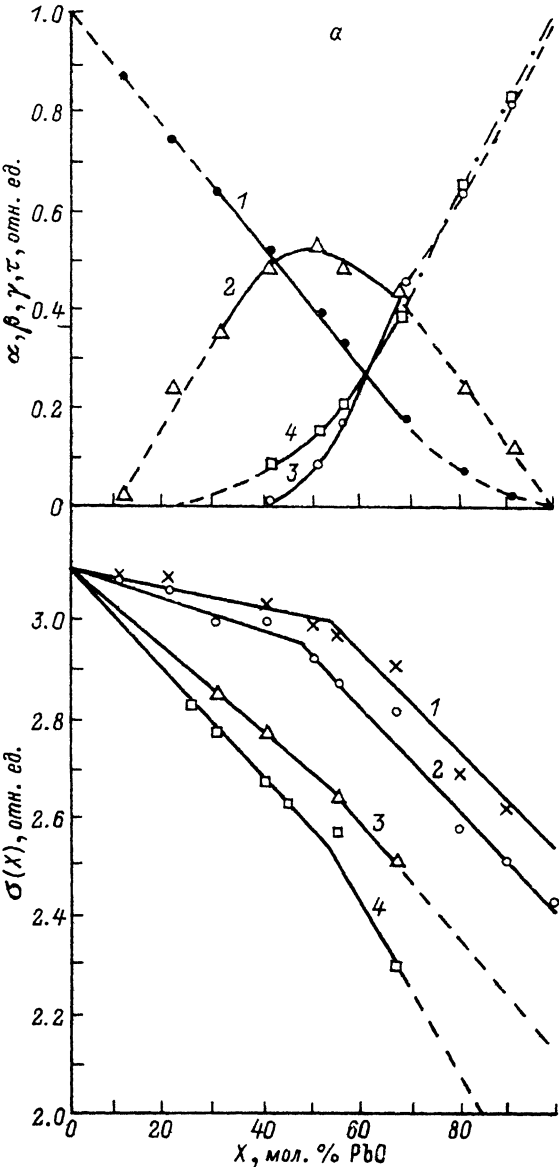
зависимости от содержания оксида свинца.

a — зависимость от x коэффициентов α (1), β (2), γ (3) и τ (4) [11]; б — сопоставление расчетных зависимостей КВЭЭ стекол от x с экспериментальными. 1 — расчет без учета изменения $l_{\text{вых}}$, 2 — расчет с учетом $l_{\text{вых}} \propto (1 - 0.05x)$ по [7], 3 — эксперимент на сколах стекол, 4 — эксперимент на полированных образцах [15].

ширина запрещенной зоны, но и меняются конечные состояния электронных переходов: различие между энергией экситонных переходов и переходов в зону проводимости уменьшается; при больших X переходы осуществляются только в зону проводимости, сформированную уже состояниями свинца. Если сила осциллятора, а следовательно, и $n_{\text{эф}}$ уменьшаются, то должна уменьшаться и энергия плазмона $\hbar\omega_{pl}$ ($X=1$); а значение ($X=1$) будет приближаться к экспериментальному значению для оксида свинца (2.1—2.3).

Во-вторых, предположение о малом изменении глубины выхода вторичных электронов от X (порядка $0.05X$) справедливо для широкозонных диэлектриков, в которых энергия вторичных электронов, рожденных в результате распада плазмона (E_{pl}), недостаточна для ионизации валентной зоны [3]. В кварце энергия этих электронов $E_{pl} > \Delta E_g$ и ионизация возможна [3]. В свинцово-силикатных стеклах с увеличением $X \gg 0.3$ происходит заметное уменьшение ширины запрещенной зоны [2] при небольшом уменьшении $\hbar\omega_{pl}$, что значительно увеличивает вероятность рассеяния вторичных электронов, рожденных в результате распада плазмона на электронах валентной зоны, и уменьшает глубину выхода вторичных электронов. Этим также может быть обусловлено увеличение расхождения между расчетом и экспериментом при увеличении x .

Приведенные выше данные позволяют заключить, что механизм вторичной электронной эмиссии концентрационного ряда двойных свинцово-силикатных стекол, как и для кристаллических широкозонных диэлектриков [3], является преимущественно плазмонным, а изменение $\sigma(X)$ по мере увеличения в стекле доли оксида свинца обусловлено главным образом изменением вероятности ге-



Приведенные выше данные позволяют заключить, что механизм вторичной электронной эмиссии концентрационного ряда двойных свинцово-силикатных стекол, как и для кристаллических широкозонных диэлектриков [3], является преимущественно плазмонным, а изменение $\sigma(X)$ по мере увеличения в стекле доли оксида свинца обусловлено главным образом изменением вероятности ге-

нерации и распада плазмонов. При этом изменение энергии плазмонов в концентрационном ряду (во всяком случае в диапазоне $0 < X < 0.67$), а также значения КВЭЭ могут быть с достаточной степенью точности рассчитаны по известным из [11] соотношениям между существующими в стекле типами химической связи.

Авторы статьи выражают благодарность А. М. Волкову за помощь, оказанную им в получении экспериментальной зависимости $\sigma(E_p)$ для сколов стекол.

Список литературы

- [1] Тютиков А. М., Саттаров Д. К., Кравчук Г. С. и др. // Электронная техника. 1978. № 4. С. 33—42.
- [2] Шахмин А. Л., Тютиков А. М. // Опт. и спектр. 1992. т. 72. № 1. С. 160—167.
- [3] Гусаров А. И., Мурашов С. В., Тютиков А. М. // Сб. «Проблемы физической электроники». Л., 1991. С. 58—76.
- [4] Гусаров А. И., Машков В. А., Тютиков А. М. // Физ. и хим. стекла. 1987. Т. 13. № 1. С. 34—39.
- [5] Penn D. R. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. N 12. P. 5248—5254.
- [6] Egly I. // Solid St. Commun. 1982. V. 44. N 5. P. 563—566.
- [7] Тютиков А. М., Тоисева М. Н., Полухин В. Н. и др. // Физ. и хим. стекла. 1981. Т. 7. № 6. С. 705—711.
- [8] Griscom D. L. // J. Non-Cryst. Solids. 1977. V. 24. N 2. P. 185—234.
- [9] Гусаров А. И., Машков В. А., Пронин В. П., Тютиков А. И. // Физ. и хим. стекла. 1988. Т. 12, № 4. С. 488—490.
- [10] Демкина Л. И. Исследование зависимости свойств стекол от их состава, М., 1958. 239 с.
- [11] Шахмин А. Л., Тютиков А. М. // Физ. и хим. стекла. 1990. Т. 16. № 6. С. 833—839.
- [12] Губанов В. А., Зацепин А. Ф., Кротов В. С., Фрейдман С. П., Черлов Г. Б. // Физ. и хим. стекла. 1987. Т. 13. С. 811—817.
- [13] Лившиц В. Г. Электронная спектроскопия и атомные процессы на поверхности кремния. М., 1985. 200 с.
- [14] Тютиков А. М., Полухин В. Н. и др. // Физ. и хим. стекла. 1979. Т. 5. № 5. С. 628—631.

Головной научно-исследовательский институт
им. С. И. Вавилова
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
20 апреля 1992 г.