

06;11;12

Электронная структура трехкомпонентных свинцово-силикатных стекол

© А.Л. Шахмин, С.В. Мурашов

РНЦ "Прикладная химия", С.-Петербург

Поступило в Редакцию 22 октября 1999 г.

Излучение электронной структуры трехкомпонентных свинцово-силикатных стекол с помощью ЕСХА позволило оценить вклад плазмонного механизма во вторичную электронную эмиссию при генерации из свинцово-силикатных стекол. Получены количественные зависимости коэффициента вторичной электронной эмиссии от состава исследуемых твердых тел.

Изучение вопросов вторичной электронной эмиссии стеклообразных диэлектриков связано с оценкой вкладов различных каналов генерации вторичных электронов и условиями их транспорта к поверхности, что обуславливает необходимость получения экспериментальных данных об электронной структуре изучаемых объектов. В работах [1–3] были получены экспериментальные данные об энергетической структуре двойных свинцово-силикатных стекол и сделаны оценки максимального коэффициента вторичной электронной эмиссии с учетом плазмонного канала генерации вторичных электронов. В настоящей работе приведены результаты исследования влияния третьего окисла на энергетическую структуру свинцово-силикатных стекол методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Эксперименты проводились на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре ESCA-5400 Perkin Elmer с использованием $MgK\alpha$ -линии. Калибровка спектров с учетом зарядки осуществлялась по энергии связи $C_{1s} = 285 \text{ eV}$ и $Au_{4f7/2} = 84.0 \text{ eV}$. В качестве образцов использовались свежеприготовленные сколы стекла для минимизации вносимых изменений в структуру приповерхностной области стекла [1]. Исследовалось трехкомпонентное свинцово-силикатное стекло $x\text{BaO}(0.4-x)\text{PbO} \cdot 0.6\text{SiO}_2$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.25, 0.3$).

Энергии связи основных уровней элементов Ba_{3d} , O_{1s} , Pb_{4f} , Si_{2p} не изменялись по мере изменения состава стекла, что сви-

детельствует о постоянстве химического состояния элементов стекла. В то же время энергия связи остовных уровней кремния и мостикового кислорода заметно увеличивается по сравнению с двухкомпонентным стеклом [2], что свидетельствует об уменьшении электронной плотности на кварцевых тетраэдрах, составляющих сетку стекла. Для понимания динамики изменения электронной плотности в валентной зоне был проведен анализ изменения структуры спектра $1s$ кислорода, $2p$ состояния которого формируют верх валентной зоны силикатных стекол [4]. Увеличение содержания окисла бария в стекле приводит к значительному выполаживанию низкоэнергетичного края пика O_{1s} (рис. 1) при незначительном изменении его. Разложение линий O_{1s} спектров стекол концентрационного ряда на компоненты (с использованием результата разложения спектра O_{1s} двухкомпонентного стекла с 40 mol.% PbO [2]) выявило три компоненты мостикового кислорода с постоянной интенсивностью (533.5 eV) и две компоненты, соответствующие атомам кислорода, связанным с ионами модификаторами бария и свинца, интенсивность которых коррелирует с концентрацией соответствующих элементов в стекле при изменении его состава. При этом энергия связи компоненты, соответствующей кислороду, связанному с барием (531.5 eV), превышает энергию связи компоненты соответствующей связи кислород–свинец (530.5 eV), что приводит к выполаживанию верха валентной зоны при увеличении концентрации окисла бария в стекле.

Спектры валентной зоны стекол после сглаживания и вычитания сателлитных пиков сопоставлялись со спектрами потерь энергии фотоэлектронов в диапазоне до 30 eV после пика O_{1s} . Особенности структуры последних, образованные при взаимодействии фотоэлектронов с электронной структурой твердого тела, определяют энергии переходов между валентной и запрещенной зонами. Сопоставление спектров валентной зоны со спектрами потерь фотоэлектронов (рис. 1) позволило выявить несколько серий переходов на дно зоны проводимости из особенностей валентной зоны образованных состояниями кислорода: мостикового — серия *A*, связанного со свинцом — серия *B*, связанного с барием — серия *C* и внутри ионные переходы в свинце $6s \rightarrow 6p$ и $5d \rightarrow 6p$ — серия *E*. Энергия переходов отсчитывается по спектрам потерь от соответствующей компоненты разложения спектра O_{1s} . Энергии переходов серии *A* совпадают с энергиями переходов 9.0, 10.2, 11.7, 14.0, 17.1 eV, полученными по спектрами отражения вакуумного ультрафиоле-

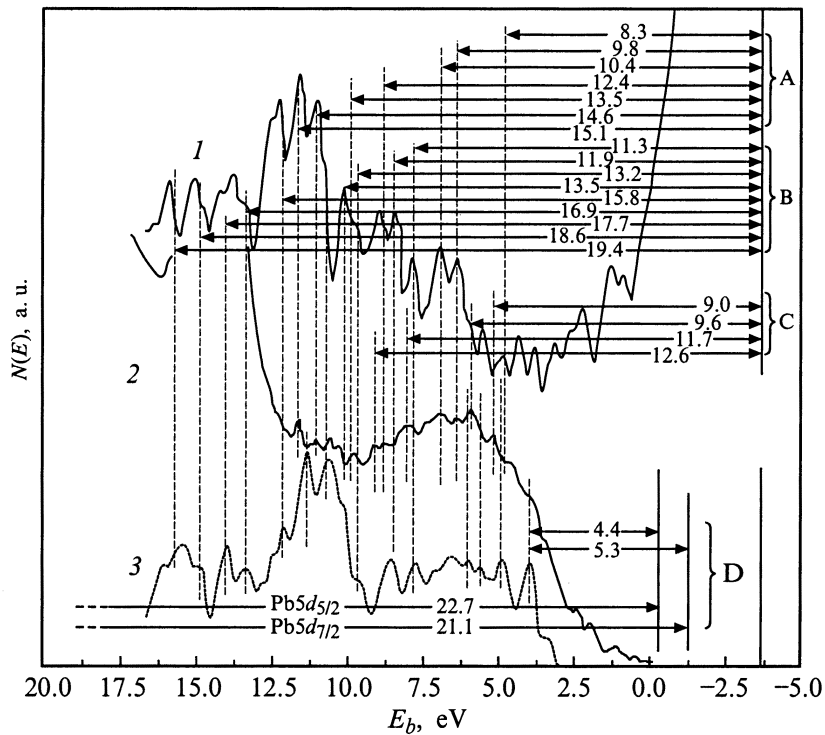


Рис. 1. Сопоставление спектра потерь энергии фотоэлектронов (кривая 1) со спектрами валентных зон трехкомпонентного стекла с 15 mol.% BaO (кривая 2) и двухкомпонентным стеклом с 40 mol.% PbO (кривая 3)

та и с особенностями спектра потерь фотоэлектронов, обусловленными этими переходами для [1]. В то же время начальные точки переходов серии B совпадают с особенностями валентной зоны двухкомпонентного свинцово-силикатного стекла с 40 mol.% PbO, приведенной на рис. 1 точечной линией.

Таким образом, конечная точка переходов определяет энергию дна зоны проводимости (LUMO). Поскольку верх валентной зоны свинцово-силикатных стекол вуалируется $6s$ состояниями, то для более точного

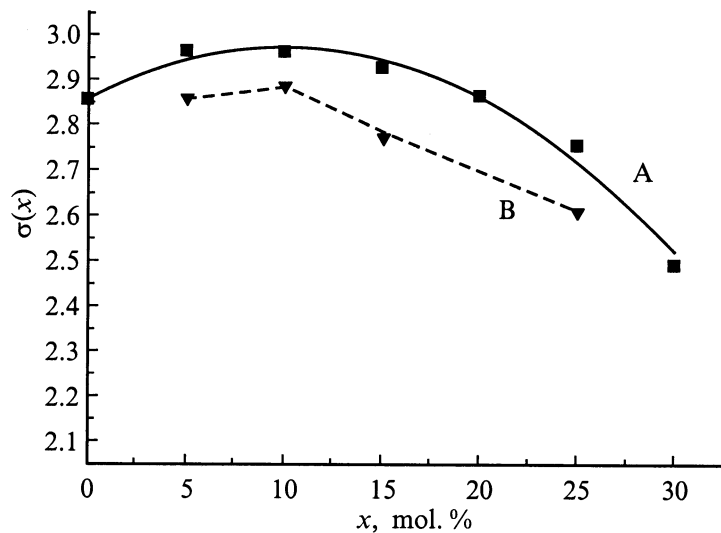


Рис. 2. Зависимость вклада плазмонного канала генерации вторичных электронов в коэффициент вторичной электронной эмиссии от состава стекла — A и экспериментальных данных из [5] — B.

определения ширины запрещенной зоны исследованных стекол был проведен анализ спектров отражения низкоэнергетичных электронов ($E_p = 10, 11, 12 \text{ eV}$). На указанных спектрах ширина запрещенной зоны стекла определялась как расстояние от максимума пика упруго отраженных электронов до начала подъема наклонного фронта, обусловленного потерями энергии электронов на возбуждение межзонных переходов. Анализ спектров показал, что ширина запрещенной зоны слабо увеличивается от 7.3 до 7.6 eV при изменении x от 0.5 до 0.35. При этом изменения происходят за счет увеличения энергии дна зоны проводимости относительно уровня Ферми.

Используя экспериментальные данные об электронной структуре исследованных стекол, можно оценить относительное изменение максимально возможного вклада, обусловленного плазмонным каналом генерации вторичных электронов, в коэффициент вторичной электронной

эмиссии, как это было сделано в [3] для двухкомпонентных стекол:

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

где σ — коэффициент вторичной электронной эмиссии, $\hbar\omega_{pl}$ — энергия плазмона, E_p — энергия первичных электронов, при которой наблюдается максимум $\sigma(E_p)$. В данном случае для значений $\sigma(0)$ и $\hbar\omega_{pl}(0)$ использовались данные для базового двухкомпонентного стекла $0.4\text{PbO} \cdot 0.6\text{SiO}_2$. Полученные значения $\sigma(x)$ приведены на рис. 2. Превышение экспериментальных значений расчетными обусловлено неучетом рассеяния вторичных электронов при их транспорте к поверхности. Из рисунка видно, что при малых концентрациях бария в стекле и соответственно малых изменениях в сетке стекла происходит увеличение $\sigma(x)$, однако дальнейшее увеличение содержания бария приводит к уменьшению концентрации валентных электронов и уменьшению $\sigma(x)$.

Таким образом, результатом работы является определение параметров электронной структуры трехкомпонентных свинцово-силикатных стекол, что позволило оценить вклад плазмонного механизма во вторичную электронную эмиссию. Из полученных оценок следует, что зависимость этого вклада от концентрации окисла бария в значительной степени определяет зависимость коэффициента вторичной электронной эмиссии от состава стекла.

Список литературы

- [1] Сидорин К.К., Шахмин А.Л. // Опт. и Спект. 1992. Т. 72. В. 1. С. 160.
- [2] Шахмин А.Л., Тютиков А.М. // ФХС. 1990. Т. 16. № 6. С. 833.
- [3] Тютиков А.М., Шахмин А.Л. // ФТТ. 1992. Т. 34. В. 9. С. 2893.
- [4] Губанов В.А., Зацепин А.Ф. // ФХС. 1987. Т. 13. В. 6. С. 811–817.
- [5] Тютиков А.М., Машков В.А. // Сборник статей, посвященных 90-летию со дня рождения А.А. Лебедева. Труды ГОИ. Т. 58. В. 192. Кн. 1. 1985. С. 43–59.