Лекція 6.

Експериментальні методи вивчення зонної структури

Основну експериментальну інформацію про електронну структуру напівпровідникових кристалів на даний час одержують взаємодоповнюючими спектроскопічними методами: ультрафіолетова (Ultraviolet photoelectron spectra – UPS) і рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (X-ray photoelectron spectra – XPS), м'яка рентгенівська емісійна спектроскопія внутрішніх і валентних рівнів (X-ray emission spectroscopy – XES), рентгенівська абсорбційна спектроскопія (X-ray absorption spectroscopy – **ХАЅ**), спектроскопією оберненої фотоемісії, оптичне відбивання й поглинання.

Валентні стани зазвичай вивчаються за допомогою ультрафіолетової й рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Зі збільшенням роздільної здатності рентгенівських фотоелектронних спектрометрів стало можливим успішно вивчати як валентні, так і остовні стани методами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії.

Традиційними методами дослідження незаповнених станів (зону провідності) є спектроскопія близької тонкої структури рентгенівського поглинання (X-ray Absorption Near Edge Structure – XANES), спектроскопія рентгенівських випромінювальних переходів (BIS), спектроскопія характеристичних втрат енергії електронів внутрішніх оболонок (inner-shell-electron-energy-loss spectroscopy, ISEELS), обернена ФЕС спектроскопія (IPES), спектроскопія дифракції низькоенергетичних електронів (ДНЕ-VLEED), низькоенергетична вторинно-емісійна спектроскопія (SEES), низькоенергетична спектроскопія повного струму (ПТ) - (Total current spectroscopy - TCS) і її різновид - спектроскопія проходження низькоенергетичних електронів (ПНЕ) – LEET. Останні два методи, відрізняються високою поверхневою чутливістю й відсутністю руйнівного впливу на досліджуваний зразок, поряд із застосуванням для аналізу елементарних збуджень і приповерхніх станів у цей час використовуються для контролю чистоти поверхні в процесі очищення від домішок, визначення роботи виходу і т.д.

Спільне використання цих методів дозволяє визначити порядок розміщення рівнів і їх енергії іонізації, симетрію й склад хвильової функції, зв'язуючий й незв'язуючий характер рівнів, наявність взаємодії між окремими орбіталями або зв'язками в хімічній сполуці. Усі ці характеристики представляють окремий інтерес і необхідні для глибокого розуміння природи хімічного зв'язку й вдосконалення теоретичних розрахунків.



Рис. 1. Схематича діаграма, яка відображає енергетичні спектри в різних фотоемісійних експериментах.

БУДОВА ЕЛЕКТРОННОГО СПЕКТРОМЕТРА

Електронний спектрометр (рис. 3) складається із трьох основних частин, у яких відповідно відбуваються генерація електронів, аналіз їхньої енергії й реєстрація. У спектрометрі потік іонізуючого випромінювання направляється на зразок. Електрони можуть бути вибиті з будь-якої оболонки молекули, іонізаційний потенціал якої менше енергії опромінення. Вибиті електрони попадають в аналізатор енергій електронів спектрометра. В аналізаторі електрони описують різні траєкторії залежно від своїх енергій і напруги, прикладеної до електродів аналізатора. Найбільш поширенішим й добре відомим є сферичний аналізатор. У цьому аналізаторі до обкладок сферичного конденсатора прикладається задана напруга. Різниця потенціалів між двома пластинами сферичного конденсатора безпосередньо пов'язана з кінетичною енергією електронів, що пройшли через аналізатор співвідношенням

$$V = \frac{E_{\hat{e}^{3}\hat{i}}}{e} \left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2}\right)$$

,

де $E_{\kappa i \mu}$ – кінетична енергія електрона, V – різниця потенціалів між двома сферами радіусів R_1 і R_2 . Якщо змінювати напругу на обкладках, то можна проаналізувати спектр енергії $E_{\kappa i \mu}$, яку мають електрони на вхідній щілині аналізатора.



Рис. 2. Загальна схема рентгенівського спектрометра



Рис. 3. Принципова схема рентгенівського електронного спектрометра: 1 – джерело рентгенівського випромінювання, 2 – зразок, 3 – аналізатор, 4 – детектор електронів, 5 – підсилювач, 6 – самописець.

ДЖЕРЕЛА УЛЬТРАФІОЛЕТОВОГО ТА РЕНТГЕНІВСЬКОГО ВИПРОМІНЮВАНЬ

Джерелом фотонів для УФ ФЕС є випромінювання газового розряду в гелієвій проточній лампі при тиску близько 1 мм рт. ст. Резонансна лінія перехід 1s←2p) відповідає енергії фотона 21.22 еВ (λ = 584 Å), що досить для іонізації від 60 до 80 % валентних рівнів. Зі збільшенням густини струму в газовому розряді з'являється резонансна лінія іонів He⁺ (*hv* = 40.8 eB) з інтенсивністю, достатньою для спостереження (дослідження) УФ ФЕС. Ширина цих ліній ~1 меВ, тому при використанні в якості джерел фотонів газорозрядних ламп роздільна здатність визначається роздільною здатністю аналізатора. Енергія квантів резонансної лінії гелію недостатня для іонізації внутрішніх (остовних) оболонок атомів і молекул.

якості джерел рентгенівського випромінювання використовують характеристичне B випромінювання рентгенівських трубок з алюмінієвим (АІК_а-лінія 1486.6 eB) та магнієвим (МgК_алінія 1253.6 еВ) анодами. Енергія емісійних ліній достатня для вивчення фотоемісії всіх елементів. На рис. 4 наведена схема конструкції рентгенівської трубки з одним катодом із Мд або АІ. Під дією високої напруги, прикладеної до анода і катода, електрони, які вилітають із катода прискорюються до великих швидкостей і попадають на анод. Процеси, які приводять до виникнення рентгенівського випромінювання обумовлені інтенсивним гальмуванням електронів в речовині анода внаслідок зіткнень з атомами речовини. В результаті частина кінетичної енергії електронів переходить в енергію короткохвильового електромагнітного випромінювання. Повне гальмування електрона в одиничному елементарному акті відбувається крайнє рідко у порівнянні з випадками поступового гальмування у багатьох елементарних актах. Електрони, взаємодіючі з окремими атомами мішені, втрачають різну кількість енергії. Отже, спектр випромінювання при цьому має неперервний характер (рис. 5). Поряд з суцільним рентгенівським спектром при опроміненні анода електронами виникає випромінювання, специфічне для матеріалу анода. Це випромінювання називається характеристичним. На фоні неперевного гальмівного випромінювання спостерігаються вузькі інтенсивні рентгенівські лінії, характерні для матеріалу анода. Характеристичне рентгенівське випромінювання зумовлене переходами електронів між внутрішніми і зовнішніми оболонками атомів. Для виділення ліній характеристичного рентгенівського випромінювання використовують монохроматори, у вигляді зігнутих по колу кристалів кварцу.



ЕФЕКТИВНА ГЛИБИНА ВИХОДУ ЕЛЕКТРОНІВ

Важливим параметром, який визначає, наскільки експериментально отримана інформація характеризує об'ємні або поверхневі властивості кристалів, є ефективна глибина виходу електронів. У спектроскопії, пов'язаної з випромінюванням фотонів, вона визначається оберненим коефіцієнтом поглинання цих фотонів й, як правило, становить ~200 Å і більше. Тому товщина аналізованого шару охоплює кілька сотень моношарів, і спектри характеризують об'ємні властивості за умови, якщо вжиті заходи, які забезпечують високу чистоту поверхні. Якщо випромінюваними частинками є електрони, то товщина аналізованого шару відповідає глибині виходу цих електронів, що залежить від їхньої енергії. Ефективна глибина виходу вибитих електронів із зразка визначається довжиною вільного пробігу електрона щодо непружних зіткнень. Залежність ефективної глибини виходу електронів від їхньої енергії в різних твердих тілах наведена на рис. 6 у вигляді затіненої смуги, що охоплює велике число відомих експериментальних даних. Глибина виходу в ультрафіолетовій області значно менше, ніж в рентгенівській.



електронів від їх кінетичної енергії.

Фізичні основи методу ФЕС

Y Φ EC hv = 12-41 eB $\exists M_{iv} = h_V - E_{kiH}$

ΡΦΕС





Методи рентгенівської фотоелектронної спектроскопії й ультрафіолетової фотоелектронної спектроскопії ґрунтуються на одному й тому самому фізичному явищі – зовнішньому фотоефекті, суть якого полягає в тому, що під дією падаючих квантів світла (електромагнітної хвилі) з поверхневого шару кристала вибиваються електрони. Ці вибиті електрони називаються фотоелектронами. Відповідно до закону збереження енергії, енергія падаючого кванта (E = hv) витрачається на енергію іонізації (зв'язку) E_{38} і наданню вибитому електрону кінетичної енергії:

 $hv = E_{_{3B}} + E_{_{KiH}} = E_{_{3B}} + mu^2/2.$ (1) У рівнянні (1) відображені важливі особливості зовнішнього фотоефекту. Однак в деяких випадках для одержання точних значень енергії зв'язку $E_{_{3B}}$ необхідно враховувати додаткові фактори, що відображають особливості досліджуваних систем. Іон, що утворюється при видаленні електрона з атома або молекули, також одержує в результаті зіткнення з фотоном деяку кінетичну енергію, на яку повинна бути зменшена енергія вимірюваного фотоелектрона. В цьому випадку рівняння фотоефекту має вигляд

$$hv = E_{_{3B}} + E_{_{KiH}} + E_{_{Bid}},$$
 (2)

де *Е*_{віл} – енергія віддачі при емісії електрона.

Однак маса утвореного іона настільки більша маси вилітаючого електрона, що кінетична енергія іона (відповідно до закону збереження кількості руху) нехтовно мала в порівнянні з енергією електрона, і її можна не враховувати при інтерпретації спектрів. При *hv* ≈ 1500 еВ *E*_{від}~ 0,1 еВ, тому додатковим членом у рівнянні (2) можна знехтувати.

Атоми, утворюючі молекулу, можуть коливатися один відносно іншого, молекула як ціле може ще й обертатися. У зв'язку з цим виникає необхідність врахування можливості знаходження молекули до і після вибивання фотоелектрона в станах з певною коливальною $E_{\rm кол}$ і обертальною $E_{\rm обер}$ енергіями. Якщо електрон вибитий з деякого електронного рівня, а утворений молекулярний іон перебуває в деякому коливальному й обертальному станах, то основне рівняння фотоефекту (1) має вигляд

 $hv = E_{_{3B}} + E_{_{KiH}} + \Delta E_{_{KOЛ}} + \Delta E_{_{OGEP}}$, (3) де $\Delta E_{_{KOЛ}}$ – зміна коливальної, а $\Delta E_{_{OGEP}}$ – зміна обертальної енергії молекули при іонізації. Таким чином, фотоелектрон, вибитий з якого-небудь електронного рівня з енергією $E_{_{3B}}$, може мати різну $E_{_{KiH}}$ залежно від того, у який коливальний (обертальний) стан переходить молекула в процесі іонізації.

З (3) видно, що кожному значенню $E_{\rm kin}$ відповідає свій максимум у фотоелектронному спектрі. Так як $E_{\rm 3B} >> E_{\rm kon} > E_{\rm ofep}$, то відповідні лінії рентгеноелектронного спектра, зв'язані з різними значеннями $\Delta E_{\rm kon}$ і $\Delta E_{\rm ofep}$, повинні виявитися у вигляді окремих максимумів на фоні основної лінії, відповідної до вибивання електрона з деякого електронного рівня. Однак мала енергетична відстань між окремими коливальними й обертальними рівнями (< 0.1 еВ) не дозволяє зазвичай виявити у фотоелектронному спектрі окремі лінії, пов'язані із цими рівнями. Наявність відповідних рівнів проявляється у фото- і рентгеноелектронних спектрах у вигляді розширення основної фотоелектронної лінії, що відповідає відповідному електронному рівню. Тонка структура лінії проявляється тільки за допомогою спектрометрів з дуже високою роздільною здатністю.

Експериментальні РФЕС спектри згортка енергетичного це розподілу фотона, електронної структури початкового і кінцевого станів досліджуваного зразка, розширюючих ефектів часу життя іона після фотоіонізації, структури енергетичних втрат електронів виході із твердого тіла при апаратурної функції спектрометра. На рис. 7 наведені типові оглядові РФЕС спектри елементарних олова, сірки та селену.



Рис. 7. Оглядові РФЕ – спектри для элементарних Sn (1), S (2) і Se (3) з використанням MgK_{α} (1, 2) та AIK_{α} (3) випромінювання.

Дослідження дисперсійних кривих *E*(k) методом фотоелектронної спектроскопії з кутовим розділенням (ARPES).

Інформацію про дисперсію електронних станів у валентній зоні шаруватих кристалів дає фотоелектронна спектроскопія з кутовим розділенням. Стандартна постановка експерименту здійснюється наступним чином (рис. 8). Досліджуваний зразок опромінюється моноенергетичними фотонами з заданою поляризацією P_i , які падають на поверхню під полярним кутом θ_i і азимутальним кутом φ_i . Фотоелектрони, які вилітають під кутами θ_e , φ_e з енергією E і спіном σ , реєструється спектрометром. Вимірювана величина фотоструму є функцією всіх цих параметрів:

 $I = f(E, \theta_e, \phi_e, \mathbf{P}_e, hv, \mathbf{P}_i, \theta_i, \phi_i)$, (1) і саме дослідження залежності *I* від них є кінцевим завданням експериментатора. Проте на практиці в спектрометрах можна реалізувати тільки обмежений набір із восьми незалежних змінних, що входять у вираз (1).

Розрізняють два основні види фотоемісійної спектроскопії:

а) метод з інтегруванням по кутам в якому спектрометр реєструє електрони з великим діапазоном значень θ_e і ϕ_e , при фіксованому середньому значенні цих кутів;

б) фотоелектронна спектроскопія з кутовим розділенням, при якому кути θ_i і ϕ_i підтримуються сталими, а досліджується залежність / від трьох параметрів *E*, θ_e і ϕ_e .



Рис. 8. *а* – Схема, яка ілюструє геометричне розташування кристала по відношенню до джерела випромінювання і аналізатора в експериментах ARPES: α – кут між напрямками падаючого фотона і нормаллю до поверхні.

θ – полярний, **φ** – азимутальний кут (θ – азимутальний кут фотоемісії,

ф – полярний кут фотоемісії;б – три шестигранники зображають сусідні 2D (двовимірні) зони Брилюена гексагональної ґратки.

Вплив кута вильоту фотоелектронів на ФЕС спектр



Енергетичні піки зміщуються в залежності від кута емісії. (Спостерігається дисперсія). Закони дисперсії для верхніх віток валентної зони отримують із аналізу кутової залежності фотоемісії й залежності інтенсивності смуг у спектрі ФЕС від енергії випромінювання. А використання унікальних властивостей синхротронного випромінювання (висока інтенсивність, повна поляризація, суцільний спектр) забезпечує можливість точного визначення положення електронних рівнів, що є надзвичайно важливим при порівнянні експериментальних даних із даними розрахунків електронної зонної структури.

На рис. 9 наведені фотоелектронні енергетичні спектри шаруватих кристалів SnSe, в залежності від полярного кута вильоту електронів з використанням синхротронного випромінювання. Із залежностей ФЕС від полярного кута в між напрямком вильоту електронів і нормаллю до поверхні кристала при сталому значенні енергії hv = 21 eB побудовані дисперсійні криві E(k_{II}) (де k_{II} – паралельна поверхні (001) зразка компонента хвильового вектора електрона з енергією Е) для шести верхніх віток валентної зони SnSe, для напрямку ГМ зони Брилюена, які зіставлені з дисперсійними кривими, розрахованими методом функціонала густини. Енергія випромінювання 21 еВ виявилася недостатньою для того, щоб дослідити дві самі нижні валентні зони, які віддалені на 12-15 еВ від верха валентної зони. Як видно з цього рисунку між теоретично розрахованими й експериментальними дисперсійними кривими спостерігається добра узгодженість.



Рис. 9. Криві енергетичного розподілу SnSe₂, отримані при

Рис. 10. Експериментальні (пунктирні лінії) та розраховані (суцільні лінії) ћω = 21 еВ для рі́зних полярних дисперсійні криві *E*(*k*_{||}) вздовж напрямку кутів θ вздовж азимуту ГМ Г–М–Г зони Брилюена 2*H*-SnSe₂.

Електронна структура кристалічного і склоподібного SiO₂



Рис. 11. Зонна структура (a) та розподіл парціальних густин станів (б) к-SiO,

XPS та UPS спектри к- i a-SiO₂

Електронні стани валентної зони експериментально вивчаються за допомогою фотоелектронної спектроскопії (рис. 12). В цьому експерименті електрони з валентної зони й остовних рівнів збуджуються у неперервний спектр за допомогою монохроматичного ультрафіолетового (УФЕС спектроскопія) або рентгенівського (РФЕС спектроскопія) кванта. Валентна зона SiO₂ складається із двох підзон, розділених іонною щілиною (рис. 12). Вузька нижня зона сформована з 2s-станів кисню з домішкою 3s-, 3p-станів кремнію. Верх валентної зони SiO, формується вузькою зоною переважно незв'язуючих О 2p-орбіталей з внеском 3s-, 3p-, 3dорбіталей кремнію. Зонні розрахунки вказують на те, що вузька зона незв'язуючих О 2*p*-орбіталей відділена забороненою щілиною від широкої зони зв'язуючих Si 3s-, 3p--O 2pорбіталей. Натомість рентгенівські емісійні Si $L_{2.3}$, Si K і O K не показують наявність забороненої зони, які розділяють зв'язуючі Si 3s-, 3p--О 2p- і незв'язуючі О 2p₋-орбіталі.



Рис. 12. Зіставлення повної густини станів *N*(*E*) з XPS та UPS спектрами к-SiO₂



ЗІСТАВЛЕННЯ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ЕМІСІЙНИХ СПЕКТРІВ З ПАРЦІАЛЬНИМИ ГУСТИНАМИ СТАНІВ *к*- І *с*-SiO₂

Парціальна густина станів - це густина станів із заданою симетрією хвильових функцій, наприклад, Si 3s, Si 3p, O 2p. Інформацію про парціальну густину станів у валентній зоні SiO₂ одержують за допомогою експериментальних рентгенівських емісійних спектрів. В основі експерименту лежить реєстрація спектрів емісії, які виникають при заповненні електронами вакантних станів (дірок) на остовних атомних рівнях Si 1s, Si 2p, O 1s (рис. 13). Інтенсивність рентгенівського випромінювання з точністю до залежності матричного елемента переходу від енергії пропорційна густині електронних станів у валентній зоні. Ширина валентної зони SiO₂ становить близько 13 еВ, що істотно менше енергії рентгенівських переходів, спостережуваних у спектрах емісії. У зв'язку із цим звичайно передбачається, що матричний елемент переходу слабо залежить від енергії. У дипольному наближенні дозволені рентгенівські переходи, в яких орбітальний момент змінюється на ±1. Відповідно до дипольних правил відбору в спектрах емісії Si $L_{2,3}$ здійснюються переходи з Si 3*s*, 3*d*-станів валентної зони на Si 2*p* атомний рівень ($L_{2,3}$ -рівень у позначеннях рентгенівської спектроскопії). В Si K-спектрах реєструються переходи з Si 3p-станів валентної зони на Si 1s-атомні стани. В О Кспектрах емісії проявляються переходи з 2р-станів кисню валентної зони на О 1*s*-атомний рівень.



Рис. 13. Схема експериментів з вивчення електронної структури SiO₂ методами рентгенівської фотоемісії і фотоелектронної спектроскопії.



Рис. 14. Порівняння РЕС спектрів і спектрів квантового виходу з парціальними густинами станів кристалічного і склоподібного SiO₂

Експериментальні методи дослідження густини станів в зоні провідності

XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure – біляпорогова тонка структура рентгенівських спектрів поглинання) спектроскопія є одним із самих інформативних методів вивчення вакантних електронних станів. утворюються при непружному розсіюванні збуджуючого Вони рентгенівського випромінювання на поглинаючому атомі й несуть інформацію про парціальні густини вакантних електронних станів як до, так і за порогом іонізації у відповідності до дипольних правил відбору. В ході експерименту вимірюють інтенсивність рентгенівського поглинання залежно від енергії збуджуючого випромінювання. З аналізу цих спектрів одержують як структурну інформацію, аналізуючи енергетичне положення резонансів форми, так й інформацію про електронну структуру, аналізуючи допорогову й ближню тонку структуру спектрів, на формування яких впливають як одноелектронні, так і багатоелектронні механізми.

Другим незалежним методом вивчення густини станів в зоні провідності є дослідження спектрів квантового виходу, в яких реєструються переходи із заповнених атомних Si 1*s*-, Si 2*p*-, O 1*s*-рівнів на незаповнені вакантні стани зони провідності (рис. 14).



Рис. 15. Розраховані згладжені локальні парціальні (1) густини станів в валентній зоні кристалічного GeS_2 . На другій панелі XES (PEC) спектри S K_{α} і XANES спектри двох фаз сірки – α S і ω S. На третій панелі XES і XANES спектри кристала і скла GeS₂. На четвертій панелі приведені XES і S $L_{2,3}$ - і S *K*- спектри та XANES спектри β -GeS₂.



Рис. 16. Схема генерації Оже-електрона.



Рис. 17. Спектр аналітичної Оже-лінії для Sn [книга)Wagner, Riggs]





Рис. 20. Схема, зв'язуюча переніс заряду з атому металу на атом неметалу і хімічний зсув РФЕСспектрів внутрішніх електронів Рис. 21. РФЕС Nb3*d* ніобія і O1s кисню системи Nb-O: металічний ніобій, частково окислені до вищого оксиду поверхні NbO, NbO₂ и Nb₂O₅. Вставка на рисунку: хімічний зсув рівня Nb3*d*_{5/2} в залежності від складу оксида і ступені окислення ніобія

Схема ARPES



Рис. . Для тривимірних матеріалів густина станів залежить від энергії, а для двовимірних – ні, тому шаруваті матеріали – більш підходящі для дослідження методом ARPES, ніж тривимірні.



Рис. 1. Вид спектра характеристичних втрат





Рис. . Загальний вигляд накопичувального кільця – джерела синхротронного випромінювання. 1 – електронна гармата, 2 – лінійний передприскорювач (лінак), 3 – кільцевий передприскорювач (бустер), 4 – поворотний магніт, 5 – система магнітних лінз, 6 – радіочастотний резонатор, 7 – лінійна ділянка камери для розміщення спеціалізованих магнітних (вбудованих) пристроїв, 8 – канал, 9 – експериментальна станція, 10 – бетонна стіна біозащити.