

03,13

Перенос электронов через границу полупроводник-вакуум с отрицательным и положительным электронным сродством: влияние скачка массы

© Д.М. Казанцев^{1,2}, В.С. Хорошилов^{1,2}, Г.Э. Шайблер^{1,2}, В.Л. Альперович^{1,2,¶}

¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

¶ E-mail: alper_v@mail.ru

Поступила в Редакцию 28 июня 2023 г.

В окончательной редакции 28 июня 2023 г.

Принята к публикации 10 июля 2023 г.

Рассмотрено влияние скачка массы электрона на границе кристалл-вакуум на фотоэмиссию из полупроводников. В приближении эффективных масс рассчитаны угловые и энергетические зависимости коэффициента прохождения электронов через границы со скачком массы и потенциальными ступеньками различных знаков, соответствующих отрицательному и положительному электронному сродству. Показано, что благодаря скачку массы, существуют критическая энергия и критический угол падения электронов, которые разделяют качественно различные угловые и энергетические зависимости коэффициента прохождения соответственно. Скачок массы делает возможным прохождение электронов (вплоть до полного прохождения) через положительную потенциальную ступеньку при нормальной компоненте кинетической энергии ниже высоты ступеньки. Расчетные зависимости квантового выхода эмиссии термализованных электронов от величины сродства сопоставлены с экспериментальными данными по фотоэмиссии из p -GaAs(Cs,O). Проанализированы возможные причины существенных отличий эксперимента от расчета: сложный ход потенциала, включающий приповерхностный изгиб зон в полупроводнике и потенциал сил заряда-изображения в вакууме, рассеяние в (Cs,O)-слое, а также необходимость выхода за пределы приближения эффективных масс и учета блоховского характера волновых функций в полупроводнике.

Ключевые слова: полупроводники, фотоэмиссия, отрицательное электронное сродство, скачок массы, приближение эффективных масс.

DOI: 10.21883/FTT.2023.08.56143.130

1. Введение

Фотоэмиссия широко используется для исследования электронной структуры твердых тел [1], а также лежит в основе работы ряда приборов: фотоумножителей, электронно-оптических преобразователей, источников ультра-холодных и спин-поляризованных электронов [2–5]. В методе фотоэмиссионной спектроскопии измеряются энергетические и угловые распределения „баллистически“ (без рассеяния) эмитированных электронов, которые несут информацию о заполненных электронных состояниях в полупроводнике [1]. При этом энергия квантов излучения и кинетическая энергия электронов, как правило, значительно превышают работу выхода и электронное сродство. В фотоэмиссионных приборах, напротив, эмиссия возбуждается фотонами с малой энергией, близкой к ширине запрещенной зоны, за счет использования фотокатодов с отрицательным эффективным электронным сродством (ОЭС) $\chi^* < 0$, в которых уровень вакуума лежит ниже дна зоны проводимости в объеме полупроводника [2]. В этом случае фотоэмиссия описывается в трехступенчатой

модели, включающей: (1) фотовозбуждение электронов; (2) термализацию и диффузию к эмитирующей поверхности; (3) переход через границу полупроводник-вакуум [6]. При этом эмитируемые электроны несут информацию, главным образом, о процессах релаксации энергии и импульса при транспорте по незанятым состояниям зоны проводимости и при переходе через поверхность.

На поверхности сильнолегированного p -GaAs состояние с ОЭС достигается нанесением активирующего (Cs,O)-покрытия [3]. Отдельный интерес представляют также поверхности p -GaAs с относительно небольшим ($\chi^* \approx 0.2–0.4$ eV) положительным электронным сродством (ПЭС), которые потенциально могут быть использованы для эффективного преобразования солнечной энергии за счет фотонно-усиленной термоэлектронной эмиссии [7,8]. Зонные диаграммы поверхностей p -GaAs(Cs,O) с ОЭС и ПЭС, а также схема фотовозбуждения электронов и их эмиссии в вакуум показаны на рис. 1.

Несмотря на многолетние исследования и прикладные разработки, многие вопросы физики фотоэмиссии и

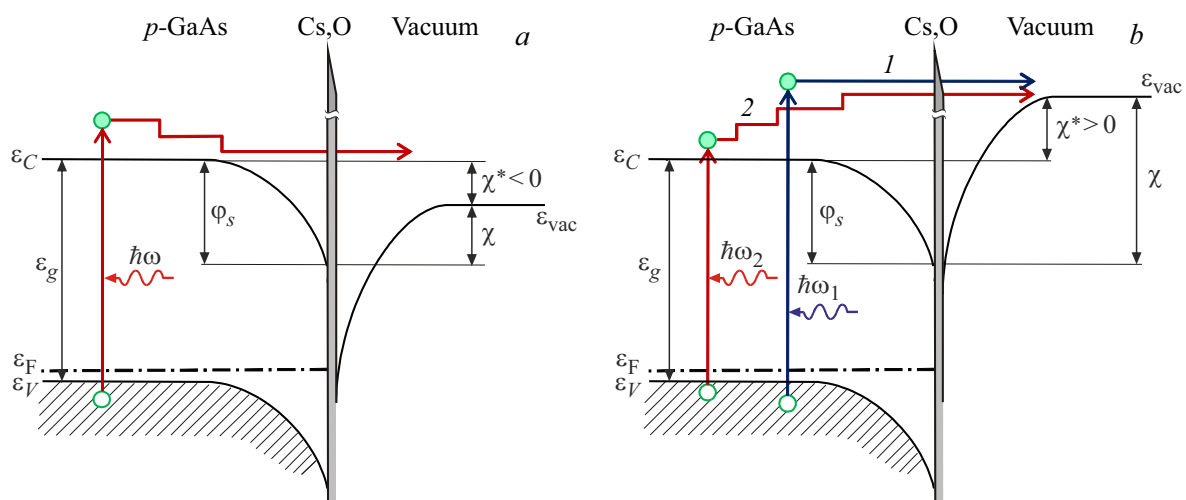


Рис. 1. Зонные диаграммы поверхности p -GaAs(Cs,O) с отрицательным (а) и положительным (б) электронным средством. Показаны поверхностный изгиб зон φ_s в полупроводнике, потенциал сил заряда-изображения в вакууме, истинное (χ) и эффективное (χ^*) электронное средство, а также гипотетический барьер для выхода электронов в вакуум на границе. Стрелки схематично показывают межзонные оптические переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости, термализацию и диффузию к эмитирующей поверхности. На рис. (б) стрелками 1 и 2 показаны прямая фотоэмиссия и фотонно-усиленная термоэлектронная эмиссия соответственно.

полупроводников до сих пор остаются невыясненными, а параметры приборов все еще далеки от теоретически возможных. Как происходит переход электрона через границу кристалла с вакуумом, другими словами, превращение квазичастицы с блоховской волновой функцией в свободный электрон? Как правильно рассчитать вероятность этого перехода? Какую роль играют процессы рассеяния энергии, импульса, а также скачок эффективной массы при переходе электронов через границу раздела с вакуумом? Известно, что скачок массы электрона, от эффективной массы в полупроводнике до массы свободного электрона в вакууме, должен приводить к значительному сужению углового распределения эмитируемых электронов [2]. Однако убедительных экспериментальных доказательств такого сужения при фотоэмиссии из полупроводников с ОЭС пока не получено, а влияние скачка массы на эмиссию остается предметом дискуссий.

В работе Полларда [9] сообщалось о наблюдении узкого конуса эмиссии из p -GaAs(Cs,O) ОЭС-фотокаатода, в согласии с ожидаемым преломлением траекторий электронов на скачке массы. Аналогичные результаты были получены и в более поздних работах [10–12]. Однако, в ряде работ корректность использованной Поллардом методики измерения узкого конуса эмиссии была поставлена под сомнение, и сообщалось о наблюдении широких угловых распределений электронов, эмитированных из фотокаатода p -GaAs(Cs,O) с ОЭС, что свидетельствует о существенном влиянии рассеяния электронов вблизи эмитирующей поверхности [13–15]. В работе [16] экспериментально показано, что при эмиссии из p -GaAs(Cs,O) ОЭС-фотокаатодов, преломление на скачке массы испытывает относительно небольшая

группа электронов, которые выходят в вакуум „баллистически“, не успев испытать рассеяния до эмиссии, в то время как большая часть электронов рассеивается по импульсу и энергии и эмитируется в широкий телесный угол.

Проблема с эмиссией из полупроводника с ОЭС состоит в том, что и скачок массы, и отрицательный скачок потенциала должны приводить к сужению углового распределения эмитированных электронов, поэтому эти вклады трудно разделить в эксперименте. В работе [17] влияние скачка массы на эмиссию электронов из полупроводников с ОЭС и ПЭС было теоретически рассмотрено в модели границы раздела с потенциальными ступеньками различных знаков. Показано, что измерение угловых и энергетических распределений электронов, эмитированных из полупроводников с ПЭС, может дать более надежное доказательство проявления скачка массы, по сравнению с состоянием с ОЭС.

В работах [17–20] механизмы эмиссии из GaAs(Cs,O) экспериментально изучались методом спектроскопии квантового выхода фотоэмиссии при переходе между состояниями с ОЭС и ПЭС. Сопоставление измеренных спектров с расчетом не позволило однозначно доказать, что скачок массы на границе существенно влияет на процесс эмиссии. При этом было установлено, что вероятность выхода фотоэлектронов при эмиссии в вакуум существенно меньше, чем предсказывает расчет. Причина этого расхождения остается невыясненной.

В настоящей работе, в дополнение к угловым распределениям, рассчитанным в [17], проведен анализ зависимостей коэффициента прохождения через границы со скачком массы от энергии электронов. Рассчитана и сопоставлена с экспериментальными данными зави-

симость квантового выхода фотоэмиссии от величины электронного сродства. Обсуждаются возможные причины отличий расчетных зависимостей от эксперимента, в том числе, влияние изгиба зон в полупроводнике, поверхностного барьера и потенциала сил заряда-изображения в вакууме, а также необходимость выхода за пределы приближения эффективных масс и учета блоховской природы волновых функций электрона в полупроводнике.

2. Модель прохождения электронов через границу раздела со скачком массы. Угловые распределения эмитированных электронов

Рассмотрим процесс эмиссии электронов в простой модели прямоугольной потенциальной ступеньки U_0 на границе между средами 1 (полупроводник) и 2 (вакуум) с различными эффективными массами электрона m_1 и m_2 . Положительная ($U_0 > 0$) и отрицательная ($U_0 < 0$) потенциальные ступеньки соответствуют состояниям поверхности с положительным и отрицательным эффективным электронным сродством χ^* . Закон сохранения энергии связывает энергии падающего (ε_1) и прошедшего (ε_2) электронов: $\varepsilon_2 = \varepsilon_1 - U_0$. Для параболических законов дисперсии, $\varepsilon_1 = m_1 v_1^2/2$, $\varepsilon_2 = m_2 v_2^2/2$, где v_1 и v_2 — соответствующие скорости электронов. Предполагая, что тангенциальная компонента импульса при эмиссии сохраняется, получаем связь между углами падения θ_1 и преломления θ_2 :

$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \sqrt{\frac{m_2(\varepsilon_1 - U_0)}{m_1 \varepsilon_1}}. \quad (1)$$

Для расчета коэффициентов квантово-механического отражения и прохождения электронов в приближении эффективных масс использовались граничные условия для огибающих волновых функций, сохраняющие поток электронов; блоховские амплитуды считались постоянными [21,22]. Простая и широко используемая форма этих условий состоит в сшивке на границе огибающих волновых функций $\psi_1 = \psi_2$ и их первых производных по направлению нормали к поверхности z , нормированных на величины эффективных масс [23]:

$$\frac{1}{m_1} \frac{\partial \psi_1}{\partial z} = \frac{1}{m_2} \frac{\partial \psi_2}{\partial z}. \quad (2)$$

Для таких граничных условий, коэффициенты отражения R и прохождения T потока электронов компактно выражаются через нормальные компоненты скоростей падающих v_{1z} и прошедших v_{2z} электронов:

$$R = \frac{(v_{1z} - v_{2z})^2}{(v_{1z} + v_{2z})^2}, \quad (3)$$

$$T = \frac{4v_{1z}v_{2z}}{(v_{1z} + v_{2z})^2}. \quad (4)$$

Из этих соотношений видно, что нулевое отражение $R = 0$ и полное прохождение $T = 1$ соответствуют равенству нормальных компонент скоростей падающего и прошедшего электронов $v_{1z} = v_{2z}$. В свою очередь, величины v_{1z} и v_{2z} могут быть выражены через ε_1 , θ_1 , U_0 , m_1 и m_2 :

$$v_{1z} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_1}{m_1}} \cos \theta_1, \quad (5)$$

$$v_{2z} = \sqrt{\frac{2(\varepsilon_1 - U_0)}{m_2}} \cos \theta_2 = \sqrt{\frac{2(\varepsilon_1 - U_0 - (m_1/m_2)\varepsilon_1 \sin^2 \theta_1)}{m_2}}. \quad (6)$$

Следует отметить, что при подстановке (5) и (6) в (3) и (4), результирующие выражения для коэффициентов отражения и прохождения зависят не от m_1 и m_2 по отдельности, а только от отношения масс $\mu = m_1/m_2$. Ниже во всех расчетах значение m_2 полагалось равным массе свободного электрона.

С использованием выражений (3)–(6), в работе [17] были проанализированы зависимости коэффициента прохождения от угла падения $T(\theta_1)$ при различных энергиях электронов ε_1 для случаев положительных и отрицательных потенциальных ступенек, без скачка и со скачком массы на границе. Было показано, что в отсутствие потенциальной ступеньки ($U_0 = 0$), из соотношений (1) и (3), (4) выпадает зависимость от энергии электронов, и эти соотношения совпадают с законом Снеллиуса и формулами Френеля для p -поляризованного света, соответственно, с заменой отношения показателей преломления на корень из отношения масс. Аналогично явлению Брюстера в оптике, при $U_0 = 0$, коэффициент отражения электронов от границы равен нулю, если угол падения удовлетворяет соотношению $\tan(\theta_B) = \sqrt{m_2/m_1}$.

Для случаев потенциальных ступенек обоих знаков, благодаря скачку массы на границе, существуют критические энергии, которые разделяют области с качественно разными угловыми зависимостями коэффициента прохождения $T(\theta_1)$ [17]. В случае $U_0 > 0$, соответствующем состоянию с ПЭС, критическая энергия эмитированных электронов ε_{2c} соответствует точке пересечения законов дисперсии в полупроводнике и в вакууме, для которой при эмиссии сохраняются все компоненты импульса, и преломление траекторий электронов отсутствует благодаря компенсации вкладов положительной потенциальной ступеньки и скачка массы. При энергиях, больших критической $\varepsilon_2 > \varepsilon_{2c}$, преобладает преломление на скачке массы, которое сужает угловое распределение эмитированных электронов, а при $\varepsilon_2 < \varepsilon_{2c}$ — преломление на положительной потенциальной ступеньке, которое уширяет угловое распределение. В связи с этим, был предложен эксперимент для выяснения роли скачка массы на границе полупроводник–вакуум по угловым распределениям электронов, эмитированных из полупроводника в состоянии с ПЭС.

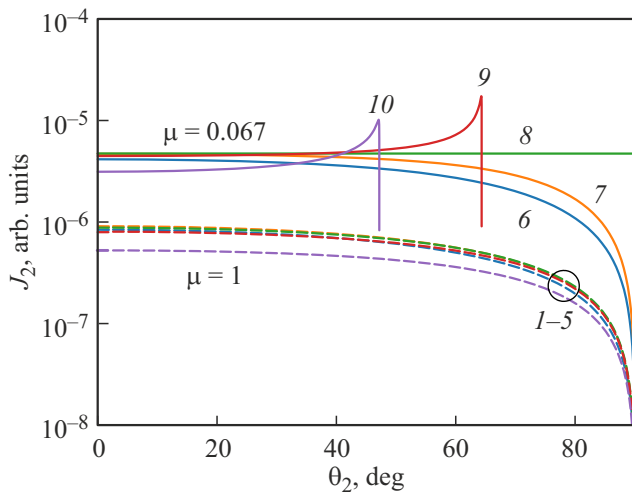


Рис. 2. Распределения потока эмитированных электронов J_2 (на единицу телесного угла) по углу эмиссии θ_2 , рассчитанные для положительной потенциальной ступеньки $U_0 = 0.4$ eV в отсутствие скачка массы $\mu = 1$ (штриховые линии 1–5) и для скачка массы $\mu = 0.067$ (сплошные линии 6–10) при различных энергиях эмитированных электронов ε_2 : 0.014 eV (линии 1 и 6); 0.021 eV (линии 2 и 7); 0.029 eV (линии 3 и 8, критическая энергия $\varepsilon_2 = \varepsilon_{2c}$ для $\mu = 0.067$); 0.036 eV (линии 4 и 9); 0.057 eV (линии 5 и 10).

В работе [17] были рассчитаны функции распределения эмитированных электронов по углам $N_2(\theta_2)$, в то время как результаты предлагаемого эксперимента необходимо сравнивать с расчетным потоком электронов. В данной работе мы рассчитали угловые зависимости потока электронов $J_2(\theta_2)$, эмитированных из полупроводника с ПЭС ($U_0 > 0$) с различной энергией ε_2 в отсутствие скачка массы и для скачка массы $\mu = m_1/m_2 = 0.067$, соответствующего эффективной массе в GaAs. Предполагалось, что внутри полупроводника электроны имеют распределение Максвелла-Больцмана по скоростям. Рассчитанные зависимости показаны на рис. 2. Видно, что в отсутствие скачка массы $\mu = 1$, поток $J_2(\theta_2)$ уменьшается при увеличении угла эмиссии во всем диапазоне энергий (штриховые кривые 1–5) благодаря увеличению квантово-механического отражения электронов от потенциальной ступеньки. Кривые 1–5 лежат близко друг к другу в относительно узкой полосе, благодаря совместному действию двух разнонаправленных факторов: с одной стороны, увеличение энергии снижает отражение электронов от потенциальной ступеньки; с другой стороны, число электронов падает с энергией согласно распределению Максвелла–Больцмана.

Для скачка массы $\mu = 0.067$, угловые зависимости потока эмитированных электронов $J_2(\theta_2)$ показаны на рис. 2 сплошными линиями 6–10. Для критической энергии электронов $\varepsilon_2 = \varepsilon_{2c}$ (линия 8) поток электронов не зависит от угла эмиссии θ_2 благодаря отсутствию преломления. При энергиях ниже критической, элек-

троны эмитируются во всем диапазоне углов от 0 до 90°, и поток $J_2(\theta_2)$ монотонно уменьшается до нуля с увеличением угла θ_2 , аналогично случаю $\mu = 1$, благодаря преобладающему преломлению на положительной потенциальной ступеньке. Напротив, при энергиях выше критической, область углов эмиссии ограничена из-за преломления на скачке массы, и поток $J_2(\theta_2)$ растет с увеличением угла эмиссии.

Таким образом, для положительной потенциальной ступеньки $U_0 > 0$ и скачка массы $\mu < 1$, критическое значение энергии разделяет области с качественно разными угловыми распределениями эмитированных электронов. Как следствие, для случая ПЭС, экспериментальное измерение угловых распределений эмитированных электронов может свидетельствовать о значимости эффекта преломления на скачке массы при переходе электронов через границу полупроводник–вакуум, благодаря разграничению по энергии между падающими и растущими угловыми распределениями. Следует отметить, что для границы раздела GaAs–вакуум, критическая энергия эмитированных электронов $\varepsilon_{2c} = U_0 \mu / (1 - \mu)$ относительно невелика ($\sim 15\text{--}30$ meV для $U_0 \approx 0.2\text{--}0.4$ eV), поэтому для такого эксперимента потребуется анализатор с очень высоким энергетическим и угловым разрешением. Такие анализаторы были недоступны до недавней разработки авторами [24] трехмерного анализатора энергии–импульса, который позволяет, в принципе, измерить угловые распределения электронов с точностью, требуемой для выяснения роли скачка массы.

3. Коэффициент прохождения через границы со скачком эффективной массы в зависимости от энергии электронов

В этом разделе представлены зависимости коэффициента прохождения T через границы со скачком массы и потенциальными ступеньками различных знаков от энергии падающих электронов. Эти результаты дополняют угловые зависимости, рассчитанные для различных энергий [17], и наглядно иллюстрируют нетривиальные эффекты, обусловленные скачком массы. На рис. 3 показаны зависимости коэффициента прохождения T от нормальной к поверхности составляющей кинетической энергии падающих электронов $\varepsilon_{1\perp}$, нормированной на высоту потенциальной ступеньки U_0 , при различных углах падения, в случае $U_0 > 0$ (соответствующем положительному средству), для скачка массы $\mu = 0.25$, близкого к эффективной массе электронов в GaN (кривые 1–4), и в отсутствие скачка массы $\mu = 1$ (кривая 5). В отсутствие скачка массы, преодолеть границу могут только электроны с нормальной компонентой кинетической энергии, превышающей высоту барьера $\varepsilon_{1\perp} > U_0$; при этом, коэффициент прохождения монотонно возрастает при увеличении $\varepsilon_{1\perp}$ от нуля на

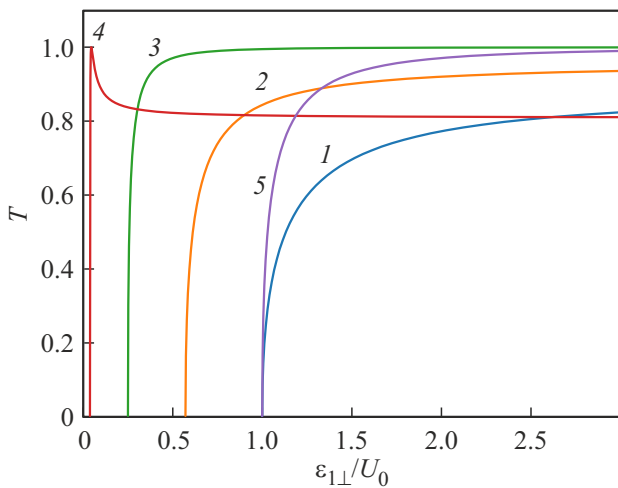


Рис. 3. Зависимость коэффициента прохождения T от нормальной компоненты кинетической энергии падающих электронов, нормированной на величину потенциальной ступеньки $\delta_{\perp} = \varepsilon_{1\perp}/U_0$ на границе раздела сред со скачком массы $\mu = 0.25$ (кривые 1-4), для различных углов падения: 1 — $\theta_1 = 0^\circ$; 2 — 45° ; 3 — 63° (критический угол $\theta_1 = \theta_c$); 4 — 80° . Кривой 5 показан случай без скачка массы $\mu = 1$, для которого функция $T(\delta_{\perp})$ не зависит от угла падения.

пороге $\varepsilon_{1\perp} = U_0$ до $T = 1$ в пределе больших энергий и не зависит от угла падения.

В случае скачка массы $\mu < 1$, при нормальном падении ($\theta_1 = 0^\circ$) функция $T(\varepsilon_{1\perp})$ также монотонно возрастает с ростом $\varepsilon_{1\perp}$, но насыщение происходит при $T < 1$ (кривая 1). Из сравнения кривых 1 и 5 видно, что из-за дополнительного отражения электронов, вызванного скачком массы, при любой энергии коэффициент прохождения меньше, чем в случае $\mu = 1$. Видно, что при отклонении от нормального падения $\theta_1 > 0^\circ$ (кривые 2-4), порог прохождения смещается в сторону меньших энергий $\varepsilon_{1\perp}$. Таким образом, благодаря скачку массы, становится возможным прохождение электронов с нормальной компонентой кинетической энергии, меньшей высоты барьера, за счет преобразования тангенциальной компоненты энергии в нормальную. Кроме того, форма зависимостей $T(\varepsilon_{1\perp})$ существенно отличается для углов падения θ_1 , меньших и больших критического угла θ_c , удовлетворяющего условию $\tan(\theta_c) = \sqrt{m_2/m_1}$. Отметим, что критический угол совпадает с углом Брюстера $\theta_c = \theta_B$, для которого в случае $U_0 = 0$ имеет место полное прохождение $T = 1$. Для $\theta_1 \leq \theta_c$, функция $T(\varepsilon_{1\perp})$ монотонна, как и в отсутствие скачка массы, а при $\theta_1 > \theta_c$, становится немонотонной: T возрастает при малых энергиях $\varepsilon_{1\perp}$, проходит через точку полного прохождения электронов $T = 1$ при энергии, соответствующей совпадению нормальных компонент скоростей $v_{1z} = v_{2z}$ (см. формулу (3)), и снова снижается до некоторого значения $T < 1$.

Для описания фотоэмиссионных экспериментов, удобно использовать зависимости коэффициента проходе-

ния от полной энергии падающих электронов $T(\varepsilon_1)$. Зависимости T от энергии, нормированной на абсолютную величину потенциальной ступеньки $\delta = \varepsilon_1/|U_0|$, показаны на рис. 4 для случаев $U_0 > 0$ (рис. 4, a, b) и $U_0 < 0$ (рис. 4, c, d), а также $\mu = 1$ (рис. 4, a, c) и $\mu = 0.25$ (рис. 4, b, d). Для положительной ступеньки $U_0 > 0$, в отсутствие скачка массы $\mu = 1$ (рис. 4, a), величина T монотонно возрастает с энергией, начиная с порога, который определяется условием на нормальную компоненту энергии $\varepsilon_1 = U_0/\cos^2\theta_1$. Этот порог смещается к большим энергиям с углом падения θ_1 и стремится к бесконечности при $\theta_1 \rightarrow 90^\circ$.

При $\mu < 1$ зависимости $T(\varepsilon_1)$ качественно меняются (рис. 4, b): порог прохождения по-прежнему увеличивается с углом падения θ_1 , но остается конечным при $\theta_1 \rightarrow 90^\circ$ из-за эффекта преобразования тангенциальной компоненты кинетической энергии в нормальную на интерфейсе со скачком массы. Видно, что все зависимости пересекаются в одной точке, при критической энергии $\varepsilon_{1c} = U_0/(1-\mu)$, для которой преломление траекторий электронов отсутствует, а коэффициенты отражения и прохождения не зависят от угла падения. Отметим, что для критической энергии, несмотря на отсутствие преломления, коэффициент прохождения остается меньшим единицы. В этом случае частичное отражение электрона от границы раздела происходит благодаря разрыву производной волновой функции, обусловленному скачком массы. Как и в случае зависимостей $T(\varepsilon_{1\perp})$ (рис. 3), критический угол разделяет области монотонных (при $\theta_1 < \theta_c$) и немонотонных ($\theta_1 > \theta_c$) зависимостей от энергии $T(\varepsilon_1)$. Таким образом, в случае положительной ступеньки, скачок массы способствует снижению пороговой энергии прохождения электронов через границу, а также увеличению коэффициента прохождения вплоть до $T = 1$ при углах падения, больших критического.

Для отрицательной ступеньки $U_0 < 0$ также имеется квантово-механическое отражение электронов, хотя пороговая энергия прохождения равна нулю (рис. 4, c, d). В отсутствие скачка массы $\mu = 1$, для всех углов падения, коэффициент прохождения монотонно возрастает с энергией ε_1 и уменьшается с углом падения θ_1 (рис. 4, c). Для границы со скачком массы $\mu < 1$ (рис. 4, d), как и в случае $U_0 > 0$, критический угол θ_c разделяет области монотонных и немонотонных зависимостей $T(\varepsilon_1)$. Однако, в отличие от $U_0 > 0$, при $U_0 < 0$ немонотонные зависимости $T(\varepsilon_1)$ с максимумом, соответствующим полному прохождению $T = 1$, наблюдаются при углах, меньших критического $\theta_1 < \theta_c$.

4. Зависимость квантового выхода фотоэмиссии от эффективного электронного сродства

Из сравнения рис. 4, c и 4, d видно, что в случае отрицательной потенциальной ступеньки $U_0 < 0$, скачок массы $\mu < 1$ увеличивает вероятность прохождения

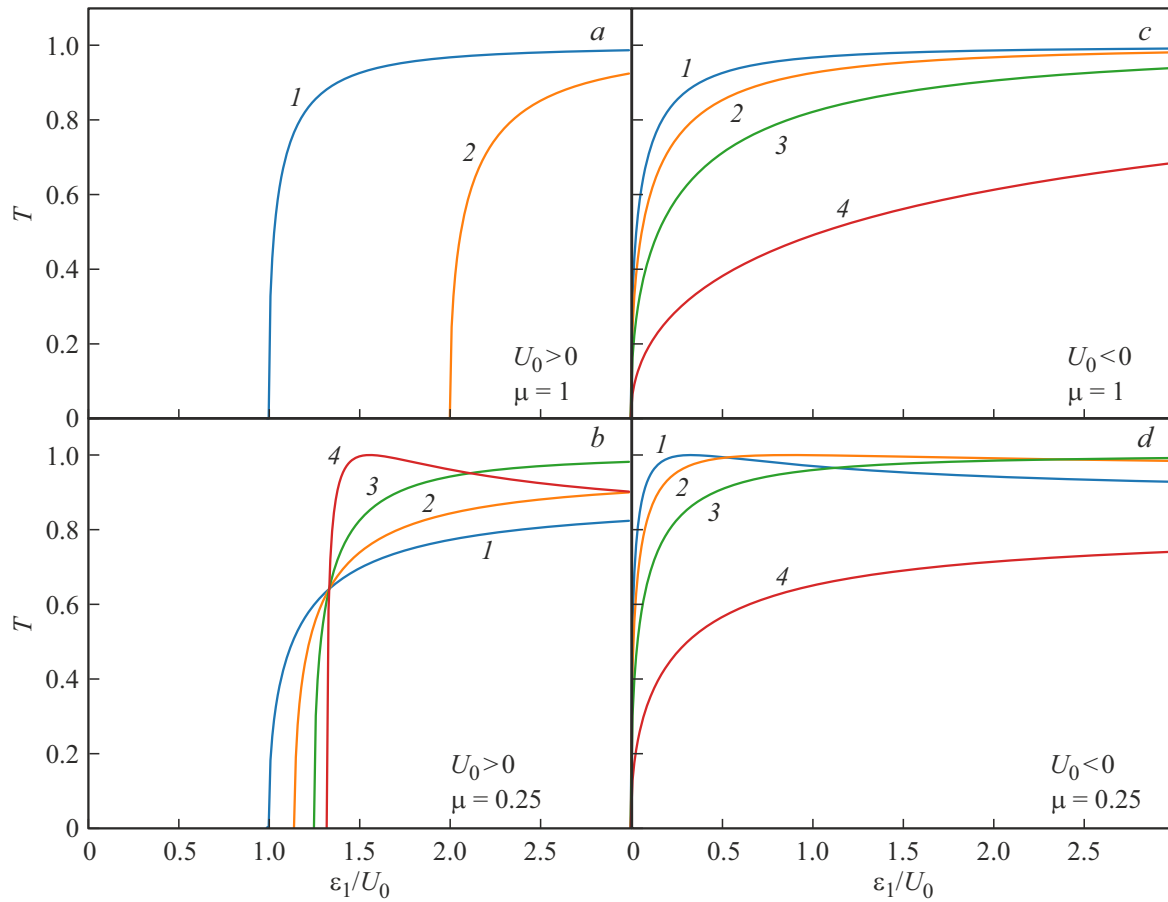


Рис. 4. Зависимости коэффициента прохождения T от полной кинетической энергии падающих электронов, нормированной на абсолютную величину потенциальной ступеньки $\delta = \varepsilon_1/|U_0|$, рассчитанные для $U_0 > 0$ (a, b) и $U_0 < 0$ (c, d), для скачка массы $\mu = 1$ (a, c) и $\mu = 0.25$ (b, d) при различных углах падения: 1 — $\theta_1 = 0^\circ$; 2 — 45° ; 3 — критический угол $\theta_1 = \theta_c \approx 63^\circ$; 4 — 80° .

электронов через границу. Оценку „оптимальной“ величины U_0 , при которой достигается максимальный квантовый выход фотоэмиссии термализованных электронов, можно выполнить из условия, что для электронов с нормальной компонентой кинетической энергии, равной $k_B T_0/2$ (k_B — постоянная Больцмана, $T_0 = 300$ К — комнатная температура), коэффициент прохождения при нормальном падении максимален и равен единице. Для $\mu = 0.067$, эта оценка дает $U_0 \approx -0.18$ eV, что близко к типичным значениям эффективного отрицательного электронного сродства в высокоэффективных p -GaAs(Cs,O) фотокатодах [2,3,25]. В связи с этим, можно предположить, что скачок массы дает вклад в увеличение квантового выхода фотокатодов с ОЭС.

Для оценки значимости этого вклада, мы рассчитали квантовый выход Y фотоэмиссии термализованных электронов из полупроводника в вакуум в модели со скачком массы μ и потенциальной ступенькой высотой U_0 , равной величине эффективного электронного сродства поверхности χ^* . Квантовый выход Y определялся как отношение потока эмитированных электронов, с учетом коэффициента прохождения $T(v_{1z}, \chi^*)$, к полному потоку электронов, падающих на поверхность из объема

полупроводника

$$Y(\chi^*) = \frac{\int_{v_{1z}>0} v_{1z} f_B(\varepsilon_1) T(v_{1z}, \chi^*) d^3 v_1}{\int_{v_{1z}>0} v_{1z} f_B(\varepsilon_1) d^3 v_1}, \quad (7)$$

где $f_B(\varepsilon_1)$ — распределение Больцмана. Зависимость $Y(\chi^*)$ показана на рис. 5 для различной величины скачка массы электрона. Видно, что в области ПЭС $\chi^* > 0$, квантовый выход экспоненциально уменьшается с ростом сродства из-за больцмановского уменьшения числа электронов, которые могут преодолеть поверхностный потенциальный барьер и выйти в вакуум.

Из рис. 5 видно, что скачок массы электрона приводит к увеличению квантового выхода как для большого положительного, так и для большого отрицательного эффективного сродства $|\chi^*| > k_B T_0$. При положительном сродстве увеличение Y объясняется возможностью электронов с нормальной компонентой кинетической энергии ниже уровня вакуума $\varepsilon_\perp < \chi^*$ преодолевать поверхностный барьер за счет преобразования тангенциальной компоненты энергии в нормальную. При отрицательном сродстве увеличение Y связано с увеличением коэффи-

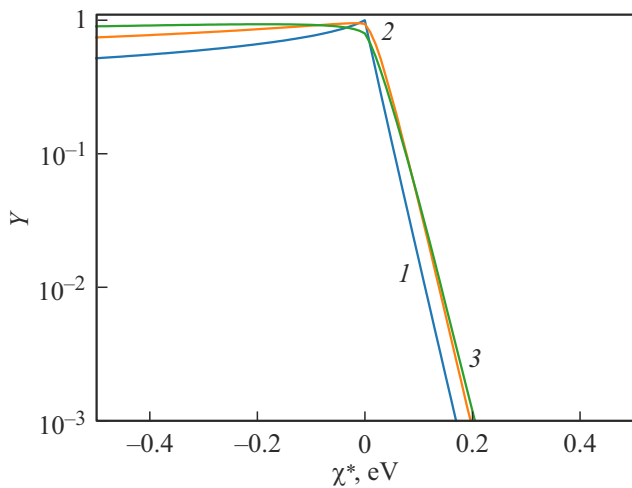


Рис. 5. Зависимости квантового выхода Y фотоэмиссии термализованных электронов из полупроводника от величины эффективного электронного сродства χ^* , рассчитанные при комнатной температуре $T_0 = 300$ К для различных скачков массы электрона: 1 — $\mu = 1$; 2 — 0.25; 3 — 0.067.

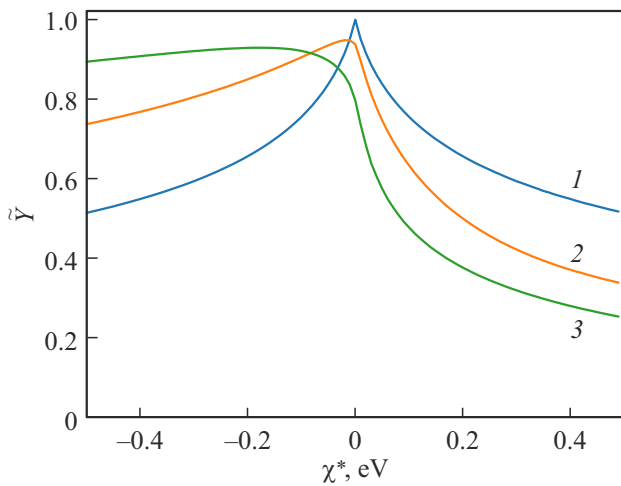


Рис. 6. Квантовый выход фотоэмиссии $\tilde{Y}(\chi^*)$, переопределенный путем нормировки на поток падающих электронов, которым разрешено выйти из полупроводника в вакуум законами сохранения, в зависимости от электронного сродства χ^* , рассчитанный для тех же значений скачка массы, что и на рис. 5: 1 — $\mu = 1$; 2 — 0.25; 3 — 0.067.

циента прохождения благодаря лучшему согласованию нормальных к поверхности компонент скоростей электронов в полупроводнике $v_{1z} \sim \sqrt{k_B T_0 / m_1}$ и вакууме $v_{2z} \sim \sqrt{2\chi^* / m_2}$ при $m_1 < m_2$.

Для малых величин сродства $|\chi^*| \leq k_B T_0$ влияние скачка массы на квантовый выход оказалось более сложным. Поведение в этой области поясняет рис. 6. На этом рисунке построены зависимости квантового выхода $\tilde{Y}(\chi^*)$, который вычислялся как поток электронов в вакууме, нормированный не на полный падающий на поверхность поток, а только на часть потока, состоящую

из электронов, которые могут выйти в вакуум по законам сохранения энергии и импульса. Тем самым, зависимости $\tilde{Y}(\chi^*)$ отражают только влияние потенциальных ступенек и скачка массы на квантово-механическое отражение и прохождение электронов, а бoльцмановская экспоненциальная зависимость эмитируемого потока от сродства при $\chi^* > 0$ была исключена. В результате, в области ПЭС ($\chi^* > 0$) форма и порядок кривых изменились по сравнению с рис. 5: видно, что скачок массы уменьшает, а не увеличивает $\tilde{Y}(\chi^*)$. Причина в том, что, в отличие от случая $\chi^* < 0$, при $\chi^* > 0$, скачок массы $\mu < 1$ увеличивает рассогласование нормальных компонент скоростей падающих и прошедших электронов и, таким образом, увеличивает отражение и уменьшает прохождение.

Интересно заметить, что в отсутствие скачка массы $\mu = 1$ функция симметрична относительно знака сродства и имеет „клювообразную“ особенность вблизи нулевого сродства. В точке $\chi^* = 0$ прохождение составляет $\tilde{Y} = 1$ (среды 1 и 2 эквивалентны, граница раздела отсутствует). Спад \tilde{Y} с ростом χ^* определяется рассогласованием нормальных компонент скоростей падающих и прошедших электронов из-за действия потенциальной ступеньки. Симметрия функции $\tilde{Y}(\chi^*)$ относительно смены знака χ^* обусловлена симметрией формул (3), (4) для коэффициентов отражения и прохождения относительно перестановки скоростей v_{1z} и v_{2z} . При $\mu < 1$ сингулярность сглаживается и зависимость $\tilde{Y}(\chi^*)$ становится асимметричной. Образовавшийся в результате плавный максимум смещается в область ОЭС так, что значения квантового выхода \tilde{Y} при отрицательных значениях эффективного сродства больше, чем при таких же по модулю положительных значениях сродства. При $\mu = 0.067$, положение максимума $\chi^* \approx -0.175$ eV близко к оценке, сделанной выше, а также к оптимальной величине эффективного электронного сродства, при которой достигаются максимальные квантовые эффективности GaAs(Cs,O) фотокатодов [25].

Результаты расчета, показанные на рис. 6, позволяют предположить, что скачок массы на границе полупроводник-вакуум может дать значительный вклад в квантовый выход ОЭС-фотокатодов. Чтобы проверить это предположение, мы сопоставили расчет с экспериментальной зависимостью $Y(\chi^*)$, измеренной в работе [25] при активировании p -GaAs(Cs,O) ОЭС-фотокатода (рис. 7). Значение сродства $\chi^* \approx -0.15$ eV, при котором на экспериментальной зависимости наблюдается максимум квантового выхода, близко к положению максимума для кривой, рассчитанной в простой модели потенциальной ступеньки и скачка массы. Однако, из рис. 7 видно, что этот расчет (сплошная линия) не описывает величину и форму измеренной зависимости $Y(\chi^*)$. Одна из возможных причин несоответствия эксперимента и расчета состоит в рассеянии электронов в активирующем Cs—O слое [26]. Штриховой линией на рис. 7 показан расчет, в котором это рассеяние

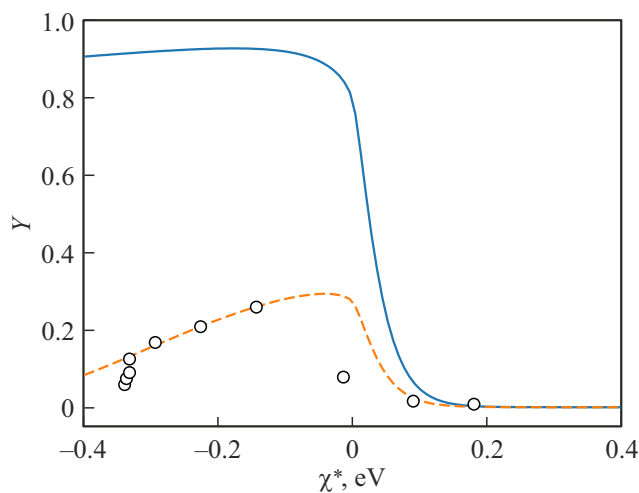


Рис. 7. Зависимости квантового выхода фотоэмиссии Y от величины эффективного электронного сродства χ^* на поверхности GaAs(Cs,O): точки — экспериментальные данные из работы [25]; сплошная линия — расчет в модели потенциальной ступеньки высотой χ^* со скачком массы $\mu = 0.067$; штриховая линия — расчет, в котором дополнительно учтено рассеяние электронов в (Cs,O) слое (см. текст).

учтено полуэмпирически, путем умножения на экспоненциальный фактор $0.4 \exp(-d/\lambda)$, где толщина (Cs,O) слоя d увеличивается в процессе активирования от 0 до ~ 3 nm [25], длина пробега электронов $\lambda \approx 2$ nm служила подгоночным параметром. Множитель 0.4, учитывающий, в том числе, отражение света и конечную длину диффузии фотоэлектронов, введен для согласования величины квантового выхода с экспериментом. Видно, что в области $\chi^* \leq -0.15$ eV такой расчет позволил хорошо описать эксперимент, однако при $\chi^* > -0.15$ eV остается значимое расхождение. Следует отметить, однако, что полученное при подгонке значение $\lambda \approx 2$ nm как минимум на порядок меньше ожидаемого из известной универсальной энергетической зависимости длины пробега электронов для энергий ≤ 1 eV [1].

В работах [19,20], при описании спектров квантового выхода фотоэмиссии из p -GaAs(Cs,O)-фотокатодов, измеренных в области нулевого и небольшого положительного эффективного сродства $\chi^* \leq 0.4$ eV, также было обнаружено существенное расхождение между экспериментальными и расчетными величинами квантового выхода фотоэмиссии и фотонно-усиленной термоэлектронной эмиссии. Расхождение выразилось в том, что для согласования с экспериментом, спектральные вклады горячих и термализованных электронов, рассчитанные с учетом квантово-механического отражения, необходимо было домножить на дополнительные безразмерные коэффициенты — „вероятности выхода“ P_h и P_t , которые оказались существенно меньше единицы: $P_h, P_t \leq 0.1-0.2$. Малые вероятности выхода электронов в вакуум наблюдались также на поверхностях Cs/GaAs с субмонослойными цезиевыми покрытиями и небольшим поло-

жительным сродством $\chi^* \leq 0.3$ eV [18]. В ряде работ утверждалось, что малая вероятность выхода в вакуум при однократном соударении электрона с поверхностью полупроводника характерна и для p -GaAs(Cs,O) с отрицательным эффективным сродством $\chi^* < 0$ [27,28]. При этом, согласно [27], сравнительно большой (~ 0.5) квантовый выход ОЭС-фотокатодов обеспечивается захватом электронов на квантово-размерные состояния, локализованные в области поверхностного изгиба зон, и „многократными соударениями“ с поверхностью за время жизни на этих состояниях.

Таким образом, для поверхностей GaAs и с отрицательным, и с положительным эффективным сродством, вероятность отражения электрона с достаточной для выхода в вакуум энергией существенно больше, а вероятность прохождения — существенно меньше, чем предсказывает расчет, учитывающий надбарьерное отражение от потенциальной ступеньки и скачка эффективной массы. В ряде работ предполагалось, что причина большого коэффициента отражения электронов на границе GaAs(Cs,O)-вакуум состоит в наличии некоторого туннельно-прозрачного потенциального барьера, обусловленного, в частности, активирующим (Cs,O) слоем [29]. Этот узкий, толщиной в несколько монослоев гипотетический барьер вблизи границы полупроводник-вакуум схематически показан на рис. 1. Ясно, что варьируя толщину и высоту этого барьера, можно легко объяснить любые значения коэффициентов отражения и прохождения. Возможно, что полученная из подгонки зависимости $Y(\chi^*)$ (рис. 7) характерная длина затухания потока эмитируемых электронов $\lambda \approx 2$ nm обусловлена туннелированием через барьер, обусловленный (Cs,O) слоем. Тем не менее, нам неизвестны надежные экспериментальные или теоретические обоснования существования такого барьера на поверхности Cs/GaAs с субмонослойными цезиевыми покрытиями. Возможно, важную роль в ограничении вероятности выхода играет рассеяние электронов вблизи поверхности на шероховатостях рельефа [30], а также на флуктуациях потенциала, создаваемого заряженными поверхностными состояниями и акцепторами в области изгиба зон.

Другая возможная причина несоответствия эксперимента и расчета состоит в том, что простая модель прямоугольной потенциальной ступеньки не учитывает реальную зонную диаграмму границы полупроводник-вакуум (рис. 1). Однако, проведенный нами предварительный расчет вероятностей отражения и прохождения электронов с учетом поверхностного изгиба зон в полупроводнике и потенциала сил зарядов изображения в вакууме [31], показал, что в актуальном диапазоне значений изгиба зон и уровней легирования p -GaAs, учет этих факторов не приводит к значимому изменению зависимости $Y(\chi^*)$.

Возможная фундаментальная причина малости вероятности выхода состоит в том, что расчет прохождения электронов через границу необходимо проводить не в

приближении эффективных масс, с граничными условиями на огибающие волновых функций, а с учетом полных блоховских функций электронов в кристалле. Этот вопрос рассматривался теоретически для фотоэмиссии из металлов [32,33], а также из полупроводников [28]. В частности, численные расчеты, проведенные в [28] с учетом блоховской природы волновых функций, предсказывают значительные различия в величине квантового выхода фотоэмиссии для различных кристаллографических ориентаций поверхностей GaAs(Cs,O). Тем не менее, численные расчеты не дают простого физического объяснения причин малости вероятности прохождения электронов через границу. В работе [34] прохождение электронов через границу гетероперехода было рассмотрено в наглядной одномерной модели в приближении сильной связи. Оказалось, что коэффициент прохождения электронов существенно зависит от микроскопических параметров гетероперехода, и как правило, меньше рассчитанного в приближении эффективных масс.

На наш взгляд, качественное объяснение малости вероятности выхода можно дать и в приближении слабо связанных электронов. В этом приближении разрешенные энергетические зоны формируются из параболического закона дисперсии свободного электрона, транслированного на векторы обратной решетки \mathbf{G} . При этом, фотоэлектрон, при наличии достаточной энергии, может эмитироваться с тангенциальными компонентами импульса \mathbf{p}_t в вакууме, равными тангенциальным компонентам квазиимпульса в различных зонах Бриллюэна $\mathbf{p}_t = \mathbf{k}_t + \mathbf{G}_t$, где \mathbf{k}_t — квазиимпульс электрона в первой зоне. Другими словами, при эмиссии происходит дифракция электронов на кристалле. Самый интенсивный дифракционный пучок, по-видимому, соответствует эмиссии из той зоны Бриллюэна, в которой состояние электрона близко к исходному параболическому закону дисперсии свободного электрона в вакууме. Действительно, для такого состояния блоховская амплитуда слабее зависит от координаты в сравнении с эквивалентными состояниями в других зонах Бриллюэна, и волновая функция электрона в кристалле наиболее близка к плоской волне в вакууме. Можно сказать, что эмиссия из такого состояния соответствует нулевому порядку дифракции. Как правило, благодаря большой величине внутреннего потенциала [35], эмиссия, соответствующая нулевому порядку дифракции, идет из зоны Бриллюэна с большим квазиимпульсом.

При эмиссии под действием фотонов с большой энергией (как в методе фотоэлектронной спектроскопии [1]), энергия электрона оказывается достаточной, чтобы выйти в вакуум с большим импульсом в нулевом порядке дифракции. Напротив, эмиссия из полупроводников с ОЭС происходит при малых энергиях фотонов, вблизи ширины запрещенной зоны. При этом закон сохранения энергии разрешает эмиссию только из первой зоны Бриллюэна с малым квазиимпульсом. Такая эмиссия соответствует ненулевому порядку дифракции,

поэтому ее вероятность должна быть меньше. Другими словами, эта вероятность меньше из-за того, что волновая функция „нагружена“ быстро осциллирующей в пространстве блоховской амплитудой, и это объясняет малость экспериментально наблюдаемой вероятности выхода фотоэлектронов из полупроводников в вакуум.

5. Заключение

В работе рассмотрено влияние скачка массы электрона на границе кристалл-вакуум на фотоэмиссию из полупроводников с отрицательным и положительным электронным сродством. В приближении эффективных масс рассчитаны угловые и энергетические зависимости коэффициента прохождения электронов через границы со скачком массы $\mu = m_1/m_2$ и потенциальными ступеньками U_0 различных знаков, которые соответствуют случаям положительного ($U_0 > 0$) и отрицательного ($U_0 < 0$) сродства. Показано, что при $\mu < 1$ и $U_0 > 0$, возможно прохождение через границу электронов с нормальной компонентой кинетической энергии, меньшей высоты ступеньки, благодаря преобразованию тангенциальной компоненты энергии в нормальную. Установлено, что критический угол θ_c разделяет качественно разные, монотонные и немонотонные зависимости коэффициента прохождения электронов от энергии $T(\varepsilon)$, причем во втором случае зависимость $T(\varepsilon)$ проходит через максимум полного прохождения $T = 1$ при совпадении нормальных компонент скоростей электрона в кристалле и вакууме. Аналогично, критические энергии разделяют монотонные и немонотонные зависимости коэффициента прохождения от угла падения для ступенек обоих знаков, причем для $U_0 > 0$ это разделение выражено существенно сильнее, чем для $U_0 < 0$ [17].

Рассчитаны зависимости квантового выхода термализованных электронов из полупроводника в вакуум от величины и знака эффективного сродства $Y(\chi^*)$ при различных величинах скачка массы на границе. Для актуальных значений отрицательного сродства $\chi^* \sim -(0.1-0.3)$ eV, скачок массы увеличивает квантовый выход эмиссии. Расчет сопоставлен с экспериментальной зависимостью $Y(\chi^*)$ для поверхности p -GaAs(Cs,O). Проанализированы возможные причины существенных отличий формы и амплитуды расчетных зависимостей $Y(\chi^*)$ от эксперимента: потенциальный барьер на границе, сложный ход потенциала, включающий приповерхностный изгиб зон в полупроводнике и потенциал сил заряда-изображения в вакууме, рассеяние в активирующем (Cs,O) слое. Обсуждается также необходимость учета блоховского характера волновых функций в полупроводнике для объяснения малости вероятности выхода электрона в вакуум по сравнению с рассчитанной в приближении эффективных масс. Предложено качественное объяснение этой малости, основанное на дифракции электронов на кристаллической решетке при

эмиссии в вакуум и влиянии блоховских амплитуд на вероятность эмиссии.

Благодарности

Авторы выражают благодарность А.Г. Журавлеву, Л.С. Брагинскому, М.В. Энгину, Л.Д. Шварцману, А.В. Ненашеву, В.А. Ткаченко и С.А. Тарасенко за полезные обсуждения.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-72-30003, <https://rscf.ru/project/23-72-30003/>

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Damascelli. *Physica Scripta* **109**, 61 (2004).
- [2] R.L. Bell. *Negative Electron Affinity Devices*. Clarendon, Oxford. (1973). 148 p.
- [3] V.V. Bakin, A.A. Pakhnevich, A.G. Zhuravlev, A.N. Shornikov, I.O. Akhundov, O.E. Tereshchenko, V.L. Alperovich, H.E. Scheibler, A.S. Terekhov. *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **5**, 80 (2007).
- [4] U. Weigel, D.A. Orlov, S.N. Kosolobov, D. Schwalm, A.S. Terekhov, A. Wolf. *Nucl. Instr. and Meth. A* **536**, 323 (2005).
- [5] Yu.A. Mamaev, L.G. Gerchikov, Yu.P. Yashin, D.A. Vasiliev, V.V. Kuzmichev, V.M. Ustinov, A.E. Zhukov, V.S. Mikhlin, A.P. Vasiliev. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 081114 (2008).
- [6] W.E. Spicer. *Appl. Phys.* **12**, 115 (1977).
- [7] J.W. Schwede, I. Bargatin, D.C. Riley, B.E. Hardin, S.J. Rosenthal, Y. Sun, F. Schmitt, P. Pianetta, R.T. Howe, Z.-X. Shen, N.A. Melosh. *Nat. Mater.* **9**, 762 (2010).
- [8] J.W. Schwede, T. Sarmiento, V.K. Narasimhan, S.J. Rosenthal, D.C. Riley, F. Schmitt, I. Bargatin, K. Sahasrabudhe, R.T. Howe, J.S. Harris, N.A. Melosh, Z.-X. Shen. *Nat. Commun.* **4**, 1576 (2013).
- [9] J.H. Pollard. *Proc. 2nd European Electro-Optics Markets and Technology Conference*, p. 316 (1974).
- [10] C.A. Sanford, N.C. MacDonald. *J. Vac. Sci. Technol. B* **8**, 1853 (1990).
- [11] Z. Liu, Y. Sun, P. Pianetta, R.F.W. Pease. *J. Vac. Sci. Technol. B* **23**, 2758 (2005).
- [12] D.-I. Lee, Y. Sun, Z. Liu, S. Sun, P. Pianetta. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 192101 (2007).
- [13] D.J. Bradley, M.B. Allenson, B.R. Holeman. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **10**, 1, 111 (1977).
- [14] D.C. Rodway, D.J. Bradley. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **17**, L137 (1984).
- [15] D.A. Orlov, M. Hoppe, U. Weigel, D. Schwalm, A.S. Terekhov, A. Wolf. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 18, 2721 (2001).
- [16] В.В. Бакин, А.А. Пахневич, С.Н. Косолюбов, Г.Э. Шайблер, А.С. Ярошевич, А.С. Терехов. *Письма в ЖЭТФ* **77**, 4, 197 (2003).
- [17] V.L. Alperovich, D.M. Kazantsev, A.G. Zhuravlev, L.D. Shvartsman. *Appl. Surf. Sci.* **561**, 149987 (2021).
- [18] A.G. Zhuravlev, A.S. Romanov, V.L. Alperovich. *Appl. Phys. Lett.* **105**, 251602 (2014).
- [19] А.Г. Журавлев, В.С. Хорошилов, В.Л. Альперович. *Письма в ЖЭТФ* **105**, 10, 686 (2017).
- [20] A.G. Zhuravlev, V.S. Khoroshilov, V.L. Alperovich. *Appl. Surf. Sci.* **483**, 895 (2019).
- [21] B. Laikhtman. *Phys. Rev. B* **46**, 4769 (1992).
- [22] A.V. Rodina, A.Yu. Alekseev, A.L. Efros, M. Rosen, B.K. Meyer. *Phys. Rev. B* **65**, 125302 (2002).
- [23] G. Bastard. *Phys. Rev. B* **24**, 5693 (1981).
- [24] S. Karkare, J. Feng, J. Maxson, H.A. Padmore. *Rev. Sci. Instrum.* **90**, 053902 (2019).
- [25] V.V. Bakin, K.V. Toropetsky, H.E. Scheibler, A.S. Terekhov, L.B. Jones, B.L. Milityn, T.C.Q. Noakes. *Appl. Phys. Lett.* **106**, 183501 (2015).
- [26] Э.Л. Нолле. *ФТТ* **31**, 11, 225 (1989).
- [27] В.Л. Коротких, А.Л. Мусатов, В.Д. Шадрин. *Письма в ЖЭТФ* **27**, 11, 652 (1978).
- [28] M.G. Burt, J.C. Inkson. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **9**, 1, 43 (1976).
- [29] G. Vergara, A. Herrera-Gómez, W.E. Spicer. *Surf. Sci.* **436**, 83 (1999).
- [30] S. Karkare, I. Bazarov. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 094104 (2011).
- [31] F. Stern. *Phys. Rev. B* **17**, 12, 5009 (1978).
- [32] G.D. Mahan. *Phys. Rev. B* **2**, 11, 4334 (1970).
- [33] J.B. Pendry. *Surf. Sci.* **57**, 679 (1976).
- [34] Л.С. Брагинский, Д.А. Романов. *ФТТ* **37**, 7, 2122 (1995).
- [35] J. Olde, G. Mante, H.-P. Barnscheidt, L. Kipp, J.-C. Kuhr, R. Manzke, M. Skibowski, J. Henk, W. Schattke. *Phys. Rev. B* **41**, 14, 9958 (1990).

Редактор Т.Н. Василевская