

Kapitola 5

Fyzika čistých povrchů

5.1 Úvod

Fyzikální povrch je zřejmě něco jiného než povrch ve smyslu matematickém (myšlená nekonečně tenká rovina na rozhraní mezi pevnou látkou a vakuem, příp. plynem). Mluvíme-li ve fyzice o povrchu, máme zpravidla na mysli povrchovou vrstvu látky, jejíž vlastnosti jsou nějak odlišné od vlastností objemu, tj. jsou ovlivněny tím, že symetrie sil působících v látce je z jedné strany narušena chybějícími atomy a většinou i adsorbovanými cizími částicemi.

Obecně nelze stanovit, jak tlustá je povrchová vrstva. Je to různé u různých látek a liší se to též podle toho, kterou vlastnost máme konkrétně na mysli. vcelku lze říci, že je to jedna až několik málo atomových vrstev.

S povrchem jsou spojeny změněné fyzikální vlastnosti a nové jevy, protože povrchové atomy jsou obklopeny okolními atomy asymetricky:

- povrchové napětí,
- povrchový prostorový náboj,
- výstupní práce,
- povrchové stavy
- povrchové kmity - amplitudy kmitů povrchových atomů jsou větší a frekvence nižší než pro atomy v objemu,
- relaxace krystalické mříže (atomy se mírně posunou z rovnovážné polohy),
- rekonstrukce (vznik nové pravidelné struktury)
- adsorpce

5.2 Termodynamický přístup

Zavádí pojem volné povrchové energie neboli povrchového napětí.

5.3 Elektronika povrchů

Objevuje se pojem povrchového prostorového náboje, výstupní práce ovlivněné vlastnostmi povrchu a povrchových stavů.

5.4 Výstupní práce

Vzhledem k tomu, že se pohybujeme při teplotách do 1000 K, zanedbáme rozdíl mezi Fermiho energií a chemickým potenciálem a budeme předpokládat, že elektrony obsazují stavy s energií nejvýše rovnou **Fermiho energii** E_F . Rozdíl mezi energií dna valenčního pásu a energií elektronů ve vakuu označíme E_{af} (**elektronová afinita**). Výstupní práce je pak

$$\chi = E_{af} - E_F. \quad (5.1)$$

Energii můžeme odečítat buď od energie vakua, nebo ode dna vodivostního pásu.

Průběh potenciálového valu na rozhraní kov-vakuum je ve skutečnosti složitější. Potenciální energie je periodickou funkcí souřadnic a je ovlivněna povrchem. Kromě toho se při pohybu elektronu uplatní polarizační jevy a též vliv elektrické dvojvrstvy, která se na povrchu může vytvořit atd.

Výstupní práci můžeme rozdělit na tu část závisící na objemových vlastnostech materiálu (jeho pásové struktuře) $\chi_0 = \phi_v - \mu$ a část povrchovou $\Delta\phi_s = \phi_s - \phi_v$, kde ϕ_s je potenciální energie elektronu u povrchu. Pak

$$\chi = \Delta\phi_s + \chi_0. \quad (5.2)$$

Rozdíl výstupních prací různých krystalových ploch je způsoben právě rozdíly v povrchové složce výstupní práce $\Delta\phi_s$.

5.4.1 Kontaktní potenciál

Uvažujme dva kovy mající rozdílné elektrochemické potenciály μ_1, μ_2 . Jestliže ve vnějším prostoru je $\vec{E} = 0$, je celková energie klidového elektronu vně těles rovna jeho energii ve vakuu. Necht' $\chi_1 > \chi_2$. Dojde-li k el. kontaktu, začnou elektrony z kovu (2) s menší výstupní prací přecházet z hladiny $\epsilon > -\mu_1$ na odpovídající hladiny v kovu (1). Kov (1) se tedy začne nabíjet záporně a kov (2) kladně \Rightarrow vznik el. pole mezi povrchy kovů; energie klidového elektronu u povrchu kovu (1) se bude zvyšovat ve srovnání s energií v nekonečnu; u kovu (2) se bude naopak snižovat. **Hladiny elektrochem. potenciálů se vyrovnají a výstupní práce elektronů se díky vytvořenému el. poli nezmění.** Mezi libovolným bodem nad povrchem prvního kovu a libovolným bodem nad povrchem druhého tělesa bude existovat **kontaktní rozdíl potenciálů**

$$eV_{\text{kont}} = \chi_1 - \chi_2. \quad (5.3)$$

Pole kontaktního potenciálu existuje nejen mezi povrchy různých těles s různými výst. pracemi, ale i mezi částmi povrchu jediného tělesa, jestliže tyto části mají různé výstupní práce.

5.4.2 Výstupní práce polovodičů a dielektrik

Z hlediska elektronové teorie je i výstupní práce polovodičů a dielektrik dána jako rozdíl hladiny elektrochemického potenciálu (v přiblížení Fermiho energie) od hladiny vakua \Rightarrow **výstupní práce termoelektrická**. Protože Fermiho energie není nejvyšší obsazenou hladinou, definuje se ještě **výstupní práce fotoelektrická**, která je dána jako energie, která postačí na excitaci elektronu z nejvyšší obsazené hladiny.

5.4.3 Měření výstupní práce pomocí kontaktního rozdílu potenciálů

Musí být známa výstupní práce referenčního povrchu.

- metoda kondenzátorová: stanovuje se kontaktní rozdíl potenciálů mezi dvěma povrchy tvořícími kondenzátor (většinou ve vakuu) s kapacitou C . Jestliže tuto kapacitu budeme měnit, poteče střídavý proud

$$i = U \frac{dC}{dt}, \quad (5.4)$$

kde U je napětí mezi deskami kondenzátoru. Pokud nevkládáme žádné napětí zvenčí, je $U = V_{\text{kont}}$. Pokud vložíme napětí stejné velikosti jako V_{kont} , ale opačného směru, nepoteče obvodem žádný proud.

- metoda posuvu voltampérových charakteristik: Měříme-li VA charakteristiku diody, nastává (při zachování určitých podmínek) nasycení při nulovém rozdílu potenciálů mezi katodou a anodou. Toto napětí je dáno vnějším vkládaným napětím a kont. rozdílem potenciálů $\sim \chi_k - \chi_a$. Jestliže chceme sledovat jen průběžné změny výstupní práce anody, měříme posun VA charakteristiky.

5.4.4 Změna výstupní práce s teplotou

- u kovů: hodnota chem. potenciálu s teplotou poněkud klesá. Současně poněkud klesá i E_{af} , protože klesá povrchový náboj, vytvářející potenciálový skok kov-vakuum. Ve většině případů lze teplotní závislost výst. práce aproximovat lineárním vztahem

$$\chi(T) = \chi(T_0) + \alpha(T - T_0), \quad (5.5)$$

přičemž α má hodnotu 10^{-4} – 10^{-5} eV/K.

- u polovodičů a izolátorů: chem. potenciál se zejména u polovodičů mění s teplotou velmi silně. Pro vlastní polovodič nebo izolátor

$$\chi(T) = E_{\text{af}} + \frac{E_g}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_c}{N_v}, \quad (5.6)$$

kde E_g je šířka zakazaného pásu, E_{af} je el. afinita, N_c a N_v jsou efektivní hustoty stavů ve vodivostním resp. valenčním pásu. Pro polovodič typu N při slabé ionizaci donorů:

$$\chi(T) = E_{\text{af}} + \frac{\Delta E_D}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_c}{N_D}, \quad (5.7)$$

kde ΔE_D a N_D je aktivační energie a hustota donorových stavů. Při silné ionizaci donorů, tj. v oblasti vyšších teplot

$$\chi(T) = E_{\text{af}} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_c}{N_D}. \quad (5.8)$$

Pro polovodič typu P s akceptorovou hladinou E_A analogicky

$$\chi(T) = E_{\text{af}} + E_g - \frac{\Delta E_A}{2} - \frac{kT}{2} \ln \frac{N_v}{N_A}, \quad \text{resp.} \quad \chi(T) = E_{\text{af}} + E_g - \frac{kT}{2} \ln \frac{N_v}{N_A}. \quad (5.9)$$

5.4.5 Závislost výstupní práce na el. poli

Aplikujeme-li u povrchu zkoumaného kovu el. pole o intenzitě E , pak se změní průběh síly působící na elektrony v bezprostřední blízkosti povrchu. Kromě síly zrcadlení

$$F_0 = \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x^2} \quad (5.10)$$

přitahující elektron zpět do kovu, bude působit vnější el. síla, urychlující elektron směrem ven:

$$F(x) = F_0(x) - eE. \quad (5.11)$$

V určité vzdálenosti od povrchu x_k bude výsledná síla $F(x)$ právě rovna nule a pro $x > x_k$ bude elektron pouze urychlován od povrchu. Výstupní práce bude tedy v tomto případě rovna

$$\begin{aligned} \chi &= \int_0^{x_k} (F_0(x) - eE) dx = \int_0^{\infty} F_0 dx - \int_{x_k}^{\infty} F_0 dx - \int_0^{x_k} eE dx \\ &= \chi_0 - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x_k} - eEx_k = \chi_0 - e\sqrt{\frac{eE}{4\pi\epsilon_0}}. \end{aligned} \quad (5.12)$$

Tato závislost výstupní práce na vnějším el. poli bývá označována jako **Schottkyho jev**.

5.5 Povrchové stavy a zahnutí pásů na povrchu

Povrchové stavy:

- rychlé (ustavení rovnováhy s objemem nastává s relaxační dobou $\tau \approx 10^{-8}$ s, hustota závisí na metodě zpracování povrchu a u dobře vyleptaných polovodičů bývá 10^{11} – 10^{12} cm^{-2})
 - Tammovy povrchové hladiny - díky přerušení periodicity potenciálu krystalové mřížky povrchem dojde k vytvoření dalších dovolených stavů, jak vyplývá ze Schrödingerovy rovnice. Jejich vlnová funkce exponenciálně klesá směrem od rozhraní a mohou ležet i v pásu zakázaných energií.
 - Shockleyho povrchové hladiny - povrchové (lokalizované) hladiny se objeví až pro takovou hodnotu mřížkové konstanty, pro kterou dojde k překrývání vlnových funkcí příslušných dvěma sousedním pásů dovolených energií v nekonečném krystalu.
 - stavy spojené s existencí adsorbovaných vrstev, povrchovými defekty krystalové mříže
- pomalé (relaxační doba ms až hodiny, hustota může dosahovat 10^{14} – 10^{15} cm^{-2})
 - stavy spojené s tenkou vrstvičkou oxidu, s existencí nábojů jak na povrchu tak i v jejím objemu (poloha i koncentrace se silně mění s podmínkami okolního prostředí a může se měnit i v čase, v některých případech mohou tyto stavy splynout v povrchový pás).

Povrchové hladiny mohou mít charakter

- donorů - pro $E_{D_s} < E_F$ jsou tyto hladiny obsazené, tj. neutrální; pro $E_{D_s} > E_F$ jsou neobsazené, tj. ionizované - kladné.
- akceptorů - pro $E_{A_s} < E_F$ jsou tyto hladiny obsazené, tj. záporné; pro $E_{D_s} > E_F$ jsou neobsazené, tj. neutrální.

5.6 Termoemise

Dodáváme-li pevné látce teplo, roste počet kmitů její mříže a roste též energie elektronů, takže některé mohou dosáhnout energií dostatečných k překonání povrchového potenciálového valu a mohou být při vhodném směru své rychlosti emitovány z povrchu. Tento proces budeme popisovat kvantově statisticky \Rightarrow vycházíme ze F-D rozdělení rychlostí elektronů a integrací spočítáme počet těch z nich, jejichž část energie příslušející impulsu ve směru proti povrchu má hodnotu dostatečnou k překonání výstupní práce.

Počet elektronů v kovu, které mají impuls v rozmezí (p_x, p_y, p_z) až $(p_x + dp_x, p_y + dp_y, p_z + dp_z)$:

$$N(p)dp_x dp_y dp_z = \frac{g_0}{h^3} \frac{dp_x dp_y dp_z}{\exp\left(\frac{p^2/2m - \mu}{kT}\right) + 1}, \quad (5.13)$$

kde $g_0 = 2$ je statistická váha stavu. Souřadnici z zvolíme ve směru kolmém na povrch pevné látky. Budeme hledat počet elektronů s energií v intervalu $< p_z, p_z + dp_z >$. Po integraci v polárních souřadnicích ($\int \frac{1}{e^x + 1} dx = x - \ln(1 + e^x)$) a substitucí $\epsilon = p_z^2/2m$ dostaneme

$$N(\epsilon)d\epsilon = \frac{\pi g_0 m}{h^3} \sqrt{\frac{2m}{\epsilon}} kT \ln\left(1 + e^{-\frac{\epsilon - \mu}{kT}}\right) d\epsilon. \quad (5.14)$$

Násobíme-li tento výraz z-složkou rychlosti $v_z = \sqrt{\frac{2\epsilon}{m}}$ dostaneme počet elektronů s energií v daném rozmezí, které dopadnou na jednotku povrchu za jednotku času

$$\nu(\epsilon)d\epsilon = \frac{2\pi g_0 m}{h^3} kT \ln\left(1 + e^{-\frac{\epsilon - \mu}{kT}}\right) d\epsilon. \quad (5.15)$$

Elektrony, které mají vyjít z povrchu, musí splňovat podmínku $\epsilon \geq E_{af}$. Výraz (5.15) nelze v obecném případě integrovat. Za předpokladu $(\epsilon - E_F)/kT \gg 1$ se vztah (5.15) zjednoduší

$$\nu(\epsilon)d\epsilon = \frac{2\pi g_0 m kT}{h^3} e^{-\frac{\epsilon - \mu}{kT}} \quad (5.16)$$

a hustotu emisního proudu dostaneme integrací výrazu (5.16), přičemž bychom měli respektovat ještě skutečnost známou z kvantové mechaniky, že existuje určitá pravděpodobnost odrazu elektronů na povrchové bariéře $R(\epsilon)$

$$i = e \int_{E_{af}}^{\infty} [1 - R(\epsilon)] \nu(\epsilon) d\epsilon. \quad (5.17)$$

$R(\epsilon)$ se počítá pro jistý předpokládaný tvar bariéry použitím nějaké aproximace. Pro jednoduchost budeme předpokládat, že ji můžeme nahradit nějakou střední hodnotou $\bar{R} = 1 - \bar{D}$ a integrací pak dostáváme

$$i = \bar{D} \frac{4\pi m e k^2}{h^3} T^2 e^{-\frac{E_{af} - \mu}{kT}} = \bar{D} A_0 T^2 e^{-\chi/kT}. \quad (5.18)$$

Konstanta \bar{D} by se neměla pro různé kovy příliš lišit. Z experimentů však vyplývá, že konstanta $\bar{D} A_0$ se pro různé kovy značně liší. Je to proto, že jsme zatím neuvažovali teplotní závislost výst. práce. Když do vztahu (5.18) dosadíme vztah (5.5), dostaneme tzv. **Richardson-Dushmanovu rovnici**

$$i = \bar{D} A_0 T^2 \exp(-\alpha/k) \exp\left(-\frac{\chi(T_0) - \alpha T_0}{kT}\right) = A T^2 \exp\left(-\frac{e\psi}{kT}\right), \quad (5.19)$$

kde **Richardsonova konstanta** A již není univerzální konstantou, nýbrž je charakteristická pro daný materiál a $e\psi$ je **redukováná** neboli **Richardsonova výstupní práce**.

5.6.1 Měření výstupní práce termoelektrickými metodami

- Pomocí Richardsonovy přímky: můžeme určit výstupní práci i Richardsonovu konstantu A . Do grafu se nanáší exp. hodnoty $\ln(i/T^2)$ jako fce $1/T$. Je třeba zajistit, aby se měření proudu uskutečňovalo v režimu nasyceného proudu, tj. aby v měřícím systému nehráli roli prostorové náboje. To znamená, že mezi emitující katodu a anodu musí být vloženo dostatečně velké napětí. Při větších napětích se pak ovšem uplatňuje Schottkyho jev, takže naměřené hodnoty by měly být správně extrapolovány na nulové vnější pole. Musíme měřit dostatečně přesně teplotu katody (pyrometrická metoda nebo pomocí změn odporu žhaveného vlákna).
- Metoda kalorimetrická: emitované elektrony s sebou odnášejí určitou energii, tj. katoda se ochlazuje a chceme-li, aby její teplota zůstala konstantní, musíme zvětšit příkon. Energie spotřebovaná na jeden elektron je $\epsilon = \chi + 2kT = e\phi + 2kT$ a spotřebovaný výkon pro N elektronů za čas t je

$$w = \frac{Ne}{t} \left[\phi + \frac{2kT}{e} \right] = J_{\text{emis.}} \left[\phi + \frac{2kT}{e} \right]. \quad (5.20)$$

O tuto hodnotu musíme zvětšit příkon, chceme-li aby teplota katody zůstala konstantní.

$$w_z = R[(I_z + \Delta I_z)^2 - I_z^2] \approx 2RI_z \Delta I_z. \quad (5.21)$$

Známe-li odpor katody a změříme příslušné proudy můžeme spočítat výstupní potenciál (práci)

$$\phi = \frac{2RI_z \Delta I_z}{J_{\text{emis}}} - \frac{2kT}{e}. \quad (5.22)$$