

МЕТАЛЛИЗАЦИЯ И ПРОЯВЛЕНИЯ РАЗМЕРНОГО КВАНТОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ПЛЕНКА ВИСМУТА – ПОЛЯРНАЯ СРЕДА

А.М.Бродский, А.З.Зайденберг, А.М.Скундин

Экспериментально показано, что в системе пленка висмута – полярная среда (электролит) концентрация носителей в пленке на два-три порядка превышает концентрацию носителей в массивном Bi. В этих условиях впервые обнаружена немонотонная зависимость тока внешней фотоэмиссии от скачка потенциала на границе Bi – электролит, связанная с размерным квантованием.

Изучение квантового размерного эффекта при наложении на тонкие пленки висмута сильного внешнего поля вызывает значительный интерес^{1, 2}. Сильное поле (порядка 10^7 — 10^8 В/см), трудно достижимое при помощи других методов, может быть создано неразряжающимися ионами в слое Гельмгольца на межфазной границе пленка Bi – электролит. В этих условиях при потенциалах отрицательнее потенциала нулевого заряда висмутового электрода происходит накачка электронов в зону проводимости (металлизация). В эксперименте достигается поверхностная плотность ионов $\rho_s \approx 10^{13} - 10^{14}$ см⁻². Соответствующая концентрация электронов при толщине пленки $L \approx 10$ нм составляет $10^{19} - 10^{20}$ см⁻³, т. е. на два-три порядка превышает концентрацию в массивном Bi. При достаточно больших значениях ρ_s возникает возможность проверить наличие квантования поперечного движения электронов зоны проводимости с помощью исследования фотоэмиссии.

Тонкие пленки получали термическим испарением Bi (чистотой 99,999%) в вакууме (1 мПа) на слюду, нагретую до температуры 80°С. Пленки, полученные в данных условиях, имеют однокристаллитное строение по толщине, причем тригональная ось ориентирована перпендикулярно поверхности³. Проводили эксперименты с пленками двух типов: с постоянной толщиной и в виде клина. Дифференциальную емкость измеряли по импульсной методике⁴. Длительность импульса составляла $5 \cdot 10^{-6}$ с. Применяемая методика позволяет определять емкость и последовательное сопротивление образца и одновременно контролировать состояние пленки в процессе измерения. Для измерения емкости к поверхности пленки прижимали капилляр с рабочим раствором и проводили измерения в разных точках клина. Фотоэмиссионные измерения проводили при стационарном освещении электрода (ргтутная лампа ДРШ-1000, $\lambda = 365$ нм) при варьируемом скачке потенциала φ , отсчитываемого от потенциала насыщенного каломельного электрода. Измерения проводили в 0,5 М растворе KCl с использованием N₂O в качестве акцептора электронов⁵.

На рис. 1 показана зависимость дифференциальной емкости единицы поверхности C от толщины пленки. При толщинах более 80 нм значения C не зависят от толщины и близки к значениям емкости массивных висмутовых электродов; при толщинах менее 80 нм диф-

ференциальная емкость падает с уменьшением толщины. Спад емкости при малых толщинах связан с уменьшением степени металлизации (т. е. концентрации носителей) в тонкой пленке. На рис. 2 приведены зависимости тока внешней фотоэмиссии j от потенциала φ (в координатах $j^{0.4} - \varphi$), полученные для пленок Bi толщиной 20, 29 и 170 нм. Для пленок толщиной более 40 нм эта зависимость описывается законом "пяти вторых"⁵, что согласуется с литературными данными для массивного Bi⁶. Фотоэмиссионное поведение тонких пленок ($L < 40$ нм) имеет существенные отличия: на зависимости фототока от потенциала появляются характерные ступеньки, длина которых увеличивается при уменьшении толщины пленок. Закон "пяти вторых" справедлив для параболического закона дисперсии в зоне проводимости внешней среды при неособом поведении плотности состояний в полосе вблизи поверхности Ферми, захватываемой фотоэмиссией.

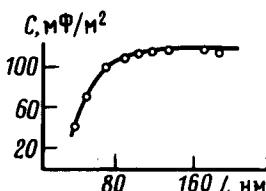


Рис. 1. Зависимость дифференциальной емкости от толщины пленки. Длительность импульса $5 \cdot 10^{-6}$ с

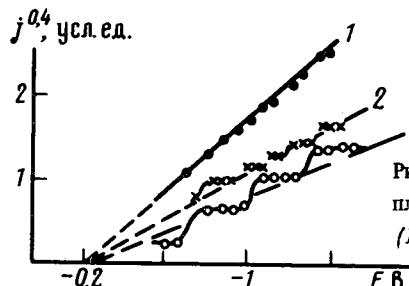


Рис. 2. Зависимости $j^{0.4} - \varphi$ для пленок висмута толщиной 170 нм (1), 29 нм (2), 20 нм (3)

Появление ступенек на зависимости $j - \varphi$ (рис. 2) является следствием квантования движения в направлении, перпендикулярном к поверхности пленки. При оценке полученных результатов будем исходить из экстраполированного в область $E > E_g$ выражения для спектра⁷:

$$\left(E - \frac{E_g}{2} - \frac{p_1^2}{2m_{1+}} \right) \left(E + \frac{E_g}{2} + \frac{p_1^2}{2m_{1-}} \right) = E_g \left(\frac{p_2^2}{2m_2} + \frac{p_3^2}{2m_3} \right), \quad (1)$$

где $m_{1+} = m_{1-} = m_e$, $m_2 = m_3 = 10^{-2} m_e$, E_g — ширина щели между зонами. Для определения степени металлизации следует подставить в (1) величины $p_{1,2} = \pi \hbar n_{1,2}/d$ ($d \gg \gg L$, $n_{1,2}$ — целые числа) и линеаризовать (1) по n_1 , n_2 при наличии связи $n_1 n_2 / d^2 \sim \rho_s$. Такая оценка приводит к выражению (2) для минимального расстояния между дном зоны проводимости и уровнем Ферми

$$\Delta E_F = \pi \hbar \rho_s (\pi^2 \hbar^2 / 4m_1 + E_g / 2m_3 \rho_s)^{1/2} \simeq 1 \text{ эВ}. \quad (2)$$

Здесь $\rho_s \simeq 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ($\rho_s = C\varphi$, $C \simeq 10 \text{ мкФ/см}^2$, $\varphi \simeq 0,1 \text{ В}$). Отношение $E_g / 2m_3 = (2 \pm 0,5) \cdot 10^{16} \text{ эрг/г}$ было найдено из зависимости j от φ (рис. 2), так как исходя из спектра (1) для длины ступеньки $\Delta\varphi$ можно получить выражение $\Delta\varphi = (\pi \hbar / L)(E_g / 2m_3)^{1/2}$. Полученное нами значение $E_g / 2m_3$ для пленки толщиной 20 нм на порядок превышает соответствующее значение для массивного висмута⁷; это отличие может быть связано с отличием спектра при $E > E_g$ от (1), а также с увеличением E_g в тонких пленках.

Авторы выражают глубокую благодарность В.Б.Сандомирскому и Ю.А.Кулюгину за полезные замечания и обсуждения.

Литература

1. Сандомирский В.Б. ЖЭТФ, 1967, 52, 158.
2. Кравченко В.Я., Рашиба Э.И. ЖЭТФ, 1969, 56, 1713.
3. Огрик Ю.Ф., Луцкий В.Н. Елинсон М.И. Письма в ЖЭТФ, 1966, 3, 114.
4. Тягай В.А., Плесков Ю.В. ЖФХ, 1964, 38, 2111.

5. Бендерский В.А., Бродский А.М. Фотоэмиссия из металлов в растворы электролитов. М.: Наука, 1977.
6. Прищепа Ю.А., Ротенберг З.А., Плесков Ю.В. Электрохимия, 1974, 10, 1924.
7. Эдельман В.С. УФН, 1977, 123, 257.

Институт
электрохимии

им. А.Н.Фрумкина

Академии наук СССР

Поступила в редакцию
20 апреля 1984 г.
