BIULETYN WAT Vol. LVIII, Nr 2, 2009



# Fizyczne parametry powierzchni ciał stałych i ich zależność od warunków zewnętrznych. Część II: Główne metody pomiarów fizycznych parametrów powierzchniowych

WŁODZIMIERZ WOJAS, JÓZEF WOJAS<sup>1</sup>

Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, Katedra Zastosowań Matematyki, 02-776 Warszawa, ul. Nowoursynowska 159 <sup>1</sup>00-565 Warszawa, Al. Przyjaciół 1 m. 4

**Streszczenie**. Przedstawiono metody pomiarowe parametrów powierzchniowych. Określono kontaktową różnicę potencjałów i pracę wyjścia. Określono zależności między tymi wielkościami. Omówiono metody pomiaru bezwzględnej wartości pracy wyjścia i sposoby jego przeprowadzenia. Podano i omówiono metody pomiaru względnej wartości pracy wyjścia. Pracę zakończono przykładami pomiarów i obliczeń omawianych (dyskutowanych) wielkości fizycznych powierzchni. **Słowa kluczowe:** kontaktowa różnica potencjałów, praca wyjścia, metody pomiarowe **Symbole UKD:** 537.311.33

# Wprowadzenie

W publikacjach naukowych traktujących o potencjale kontaktowym, emisji termicznej elektronów, fotoelektryczności i o zagadnieniach związanych z wymienionymi pojęciami, można znaleźć pewną liczbę różnych definicji pracy wyjścia. Jest to częściowo spowodowane faktem, że wielkości otrzymywane doświadczalnie, a nazywane pracami wyjścia, nie zawsze odpowiadają dokładnie teoretycznym wielkościom o tej znanej nazwie, ponieważ do teorii zjawisk kontaktowych i emisji można podejść na dwa różne sposoby. W pierwszym wykorzystuje się kwantowe modele stanów zajętych przez elektrony w warstwach przypowierzchniowych i na powierzchniach styku kryształów z otoczeniem oraz uwzględnia się statystyczny charakter procesów elektronowych. W drugim sposobie parametry elektronowe warstw przypowierzchniowych ujmuje się fenomenologicznie, a teoria jest oparta na prawach termodynamiki. Ten drugi jest bezpieczniejszy w tym sensie, że jest oparty na bardzo ogólnych prawach o sprawdzonej słuszności.

Wiele metod wyznaczania pracy wyjścia  $\varphi$  opiera się na pomiarach różnicy potencjałów kontaktowych stanowiącej napięcie kontaktowe  $U_K$  między powierzchnią dwóch przewodników. Znając pracę wyjścia  $\varphi$  dla jednego z przewodników, możemy przez pomiar napięcia kontaktowego  $U_K$  wyznaczyć pracę wyjścia  $\varphi$ z drugiego przewodnika.

$$U_K = \varphi_1 - \varphi_2 \tag{1}$$

Wartość pracy wyjścia otrzymana za pomocą pomiaru może w znacznym stopniu zależeć od samej techniki pomiarowej, jak również od ewentualnej obecności obcych atomów lub cząsteczek innej substancji na powierzchni danego kryształu.

#### Pomiary potencjału kontaktowego

Sposoby wykrycia i pomiaru potencjału kontaktowego można podzielić na dwie klasy. Pierwsza to elektrostatyczna, a jej szerokim przedstawicielem jest metoda zerowa Kelvina. W drugiej klasie potencjał kontaktowy jest badany poprzez jego wpływ na strumienie elektronów o odpowiednio niskiej energii, poruszających się w próżni na zewnątrz metali. Elektrony mogą wylatywać na skutek emisji termicznej lub fotoelektrycznej, lub z odpowiedniego działa elektronowego. Jest to metoda pola hamującego.

#### Metoda Kelvina

Metodę tę wyjaśnia rysunek 1, na którym oznaczono prze  $U_p$  różnicę potencjału poprzez przerwę P między punktami tuż na zewnątrz metali 1 i 2. Jeżeli metale te są połączone w A, wtedy  $U_p = V_{12}$ . Jeżeli do tego złączenia włączy się baterię o napięciu  $U_b$ , to  $U_p = V_{12} + U_b$ , a jeżeli  $U_b$  jest równe  $V_{12}$  i włączone w odpowiedni sposób w obwód, to  $U_p = 0$ . Metoda Kelvina polega więc na zmienianiu napięcia baterii  $U_b$  przy pomocy potencjometru do czasu, kiedy  $U_p$  wyniesie 0; wartość  $U_b$  jest wtedy równa żądanemu potencjałowi kontaktowemu  $V_{12}$ . Metoda wyszukiwania warunku krytycznego, tzn. gdy  $U_p = 0$  jest zilustrowana na rysunku 1a i b.



Rys. 1. Metoda Kelvina

# Metoda pola hamującego

Następną ważną metodą stała się metoda potencjału hamującego emitowane elektrony.

Aby zilustrować tę metodę, załóżmy najpierw, że elektrony są emitowane efektom fotoelektrycznym z płyty E do próżni, a zbierane przez płytę będącą kolektorem K<sub>1</sub> (rys. 2a). Galwanometr G rejestruje prąd, a  $U_b$  jest tu napięciem, którego ujemny potencjał przykłada się do kolektora K<sub>1</sub>. Elektrony te są poddane całkowitej różnicy potencjałów  $U_{K_1} = U_b + U_{K_{1E}}$ , która określa prąd.

Zmieniając kolektor na  $\tilde{K}_2$ , mamy  $U_{K_2} = U_b + U_{K_2F}$ .



Rys. 2. Metoda potencjału hamującego

Jeżeli wykreśli się prąd w zależności od  $U_b$ dla każdego z dwu kolektorów, to uzyskuje się krzywe pokazane na rysunku 2d. Poziome przesunięcie między tymi krzywymi wynosi $V_{12}$ . Tak musi być, ponieważ dla każdego prądu $U_{\rm K1}$  musi być równe  $U_{\rm K2}$ , to jest  $U_{b1} + U_{\rm K1E} = U_{b2} + U_{\rm K2E}$  lub  $U_{\rm K1E} - U_{\rm K2E} = U_{b2} - U_{b1} = \Delta U_b$ . Z tego widać, że  $\Delta U_b = U_{\rm K1E} - U_{\rm K2E}$ i jak wynika z równań  $qV_{12} = \varphi_1 - \varphi_2$  oraz  $V_{12} + V_{23} + V_{34} + \ldots + V_{nl} = 0$  (patrz rys. 3) jest równe  $V_{12}$ , czyli  $\Delta U_b = V_{12}$  [1, 2].



Rys. 3. Rząd sześciu substancji przewodzących

Metoda ta polega na hamowaniu elektronów w polu elektrycznym wytwarzanym przez napięcie zewnętrzne podawane potencjometrycznie między kolektor i emiter znajdujące się w kondensatorze próżniowym. Emiterem jest badana próbka, a zewnętrzna okładka kolektorem. Między emiterem a kolektorem występuje kontaktowa różnica potencjałów, która przeciwdziała docieraniu wszystkich elektronów do kolektora. Dopiero przykładając na kolektor potencjał równy  $V_s$  (potencjał nasycenia), kompensujemy tę różnicę potencjałów kontaktowych i pole między emiterem a kolektorem równe jest wtedy zeru. Zatem dla każdego napięcia mniejszego od  $V_s$  pole elektryczne E staje się hamujące. Inaczej mówiąc, maksymalna energia wyemi-

towanych elektronów  $\frac{1}{2}$  m $v_{max}^2$  to różnica potencjałów  $V_s - V_0$  pomnożona przez ładunek elektronu q, gdzie  $V_0$  to potencjał zahamowania najszybszych elektronów (czyli potencjał, przy którym żaden elektron nie dolatuje już do kolektora).

W metodach pomiaru pracy wyjścia i rozkładu energii kinetycznej fotoelektronów, najdokładniejsza jest metoda pola hamującego w kondensatorze płaskim lub kulistym. Kondensatory płaskie lub kuliste pełnią tu rolę układów pomiarowych.

#### Kontaktowa różnica potencjałów i jej pomiary

Ogólny spadek makropotencjału między substancjami elektrycznie połączonego metalu i półprzewodnika jest określany jako różnica potencjałów kontaktowych i jest dany przez różnicę prac wyjścia  $\varphi_1 - \varphi_2$ , a różnica ta jest właśnie kontaktową różnicą potencjałów  $eU_{12}$  [3]. Różnica potencjałów kontaktowych między metalami lub metalem i półprzewodnikiem, jak również między półprzewodnikami jest zjawiskiem ściśle powiązanym z istnieniem pracy wyjścia elektronu.

Jeżeli 2 metale oznaczone przez 1 i 2 są w kontakcie, a przez  $P_1$  i  $P_2$  oznaczymy punkty tuż na zewnątrz tych metali, to można stwierdzić, że różnią się one potencjałem elektrostatycznym, a z definicji różnica ta jest właśnie różnicą potencjałów kontaktowych  $U_{12}$ . Możemy zatem zapisać

$$eU_{12} = \varphi_1 - \varphi_2. \tag{2}$$

Różnica potencjałów kontaktowych jest więc wytwarzana przez natychmiastowe przejście ładunku. Liczba przechodzących elektronów zależy od wielkości  $\varphi_1$  i  $\varphi_2$  [1].

Powszechnie używa się pomiarów kontaktowej różnicy potencjałów wraz z równaniem (1) w celu znalezienia nieznanego  $\varphi$  przy jednym znanym.

W literaturze różnicę potencjałów kontaktowych oznacza się skrótowo przez CPD (Contact Potential Dofference). Zgodnie z jej definicją możemy napisać

$$CPD = \varphi_m - \varphi_s. \tag{3}$$

Pomiar CPD pozwala wyznaczyć zmianę powierzchniowej bariery  $\delta V_s$  (powodowaną wpływem czynników zewnętrznych). W przypadku silnego oświetlenia próbki zmiany CPD pozwalają również określić bezwzględną wartość powierzchniowej bariery potencjału  $V_s$  [3].

Konsekwencją zmiany ładunku <br/>  $\delta q$ jest zmiana o $\delta V_s$ powierzchniowej bariery potencjał<br/>u $V_s$ . Różnica  $\delta V_s$ nazywana fotonapięciem powierzchniowym może być<br/> mierzona jako zmiana CPD. Zatem

$$\Delta CPD = q\delta V_s \tag{4}$$

Najczęściej CPD mierzy się metodą drgającego kondensatora. W kondensatorze tym elektrodą wzorcową bywa kulka złota o średnicy 1 mm przymocowana do blaszki stalowej pobudzanej do drgań wibrujących umieszczonym nad nią elektromagnesem.

Schemat ideowy do pomiaru CPD pokazuje rysunek 4. Napięcie połączone w szereg z CPD wykorzystywane jest do cechowania lub modulacji sygnału. Natomiast schemat blokowy układu do pomiaru CPD przedstawia rysunek 5.



Rys. 4. Schemat ideowy pomiaru kontaktowej różnicy potencjałów



Rys. 5. Schemat blokowy układu do pomiaru kontaktowej różnicy potencjałów

# Praca wyjścia elektronu

Praca wyjścia  $\varphi$  równa się różnicy między energią  $E_a$  elektronu spoczywającego dostatecznie daleko od powierzchni a energią  $E_0$  odpowiadającą poziomowi potencjału elektrochemicznego elektronów kryształu:  $\varphi = E_a - E_0$ .

Pracę wyjścia definiujemy najczęściej w następujący sposób: praca wyjścia jest różnicą energii między elektronem w spoczynku (w maksimum bariery potencjalnej) w próżni "tuż na zewnątrz" kryształu a elektronem na poziomie Fermiego w kryształe.

Wiele metod wyznaczania  $\varphi$  opiera się na pomiarach kontaktowej różnicy potencjałów (najczęściej metodą Kelvina), stanowiącej napięcie kontaktowe  $U_K$ między powierzchniami dwóch stykających się (zetkniętych) przewodników. Znając pracę wyjścia  $\varphi$  dla jednego z przewodników, możemy przez pomiar napięcia kontaktowego  $U_K$  wyznaczyć  $\varphi$  z drugiego przewodnika (rys. 4, 5).

Powszechnie stosuje się fotoelektryczne metody wyznaczania  $\varphi$ . Jedne polegają na pomiarze energii kinetycznej  $\left(\frac{1}{2} \mathbf{m} v^e\right)_{max} = \hbar \omega - \varphi$ . Drugie opierają się na badaniu zależności wydajności kwantowej Y od częstotliwości światła  $\nu$  (jest to metoda Fowlera).

Praca wyjścia zależy między innymi od struktury powierzchni, w szczególności od wskaźników Millera (hkl) ścianki monokryształu [4, 5].

# Metody pomiaru bezwzględnej wartości pracy wyjścia

Pomiar bezwzględnej wartości pracy wyjścia przeprowadza się metodami: termoemisji, fotoemisji i emisji polowej.

Mierząc wartość prądu nasycenia  $I_0$  (metodą prostych Schottky'ego) dla kilku temperatur badanej powierzchni próbki, można z nachylenia prostej  $\ln I_0/T^2$ w funkcji 1/T otrzymać wartość pracy wyjścia. Jednak konieczność pomiaru prądu nasycenia prowadzi do obecności zewnętrznego pola elektrycznego *E*, a więc do efektu Schottky'ego. Uwzględniając to, wyznaczanie pracy wyjścia musi przebiegać w dwu etapach. W pierwszym rejestruje się zmiany natężenia prądu emisyjnego *I* w funkcji zmian natężenia pola elektrycznego dla kilku wartości temperatury próbki. Na ogół natężenie pola przy powierzchni próbki jest prostą funkcją napięcia między katodą a anodą. Wykreślenie zależności  $\ln I_0$  z funkcji  $E^{1/2}$  i ekstrapolacja prostoliniowych części charakterystyk do wartości *E* równej zero, daje wartość natężenia prądu nasycenia. W drugim etapie z tangensa nachylenia prostej  $\ln I_0/T^2$ w funkcji 1/*T* oblicza się pracę wyjścia, która w tym wypadku nazywa się jawną pracą wyjścia Richardsona  $\varphi$  (apparent work function). Jednak wartości prawdziwej pracy wyjścia  $\varphi^*$  wyrażanej wzorem

$$\varphi^*(T) = \varphi + T\left(\frac{d\varphi^*}{dT}\right) \tag{5}$$

nie da się wyznaczyć doświadczalnie, jeżeli nie wiadomo, w jaki sposób zmienia się ona z temperaturą [5]. Próby doświadczalnego wyznaczenia takiej zależności są prowadzone.

Najpowszechniejszą metodą pomiaru bezwzględnej wartości pracy wyjścia jest metoda pola hamującego w kondensatorze kulistym, w którym emiterem jest badana próbka. Występuje tu zależność między natężeniem prądu emitowanego przez badaną powierzchnię pod wpływem padających na nią kwantów  $\hbar\omega$  a energią tych kwantów.

Sposoby pomiaru pracy wyjścia:

- a) takie, które w wyniku dają wartość bezwzględną,
- b) takie, w których mierzona jest różnica prac wyjścia między próbką badaną a inną elektrodą o znanej już wartości pracy wyjścia.

Metody pomiaru wartości bezwzględnej oparte są głównie na zjawisku emisji elektronów powodowanej czynnikami zewnętrznymi (temperaturą, promieniowaniem elektromagnetycznym i silnym polem elektrycznym).

Przy pomiarze zaś względnej wartości pracy wyjścia wykorzystuje się efekt powstawania kontaktowej różnicy potencjałów, której wartość zależy od różnicy prac wyjścia między dwoma kryształami znajdującymi się kontakcie omowym. W tym wypadku stosowane są dwa rozwiązania techniczne pomiaru:

- 1) informację uzyskuje się przez pomiar prądu anodowego diody, której anodą jest badana próbka,
- informację uzyskuje się przez obserwację warunków zaniku prądu wywołanego sztucznymi zmianami pojemności kondensatora, który tworzą badana próbka i elektroda odniesienia [5].

#### Sposoby przeprowadzenia pomiaru bezwzględnej wartości pracy wyjścia

Najwcześniej do pomiaru pracy wyjścia była wykorzystywana emisja elektronów z powierzchni metalu pod wpływem wysokiej temperatury.

Jednak doświadczalne wyznaczenie wartości prawdziwej pracy wyjścia jest niemożliwe, jeżeli nie wiadomo, w jaki sposób zmienia się ona wraz z temperaturą. Z prowadzonych rozważań wynika, że metoda termoemisji daje wyniki, które jedynie w wypadku powierzchni jednorodnych można bezpośrednio odnosić do wartości prawdziwej pracy wyjścia.

Pomiar pracy wyjścia opiera się na zjawisku fotoemisji zewnętrznej. Pierwszy sposób (Fowlera) polega na wykorzystaniu zależności między natężeniem prądu elektrycznego emitowanego przez powierzchnię metalu pod wpływem padających na nią kwantów promieniowania elektromagnetycznego a energią tych kwantów  $\hbar\omega$  i temperaturą powierzchni *T*.

W metodzie tej można mierzyć zależność natężenia prądu fotoemisji I od częstotliwości padającego na próbkę promieniowania  $\hbar\omega$  przy stałej temperaturze T jej powierzchni.

W drugim sposobie (Du Bridge'a) dla jednej wartości częstotliwości padającego promieniowania wykonuje się pomiar zależności natężenia prądu fotoemisji od temperatury powierzchni [3, 5].

# Pomiary pracy wyjścia metodą pola hamującego w kondensatorze kulistym

Jest to powszechnie stosowana metoda i dająca bardzo dokładne wyniki.

Dla obliczenia wartości pracy wyjścia zdejmuje się charakterystyki prądowo-napięciowe fotoemisji zewnętrznej. Otrzymuje się je przez wytwarzanie pola elektrycznego przy powierzchni badanej próbki (emitera), tzn. między emiterem i kolektorem. Pole to zmienia energię potencjalną elektronu na zewnątrz powierzchni. Zależnie od kierunku pola elektron po opuszczeniu emitera jest przyspieszany lub opóźniany (rys. 9b, cz. I).

Wartość napięć kontaktowych  $U_K$  możemy odczytać z charakterystyk prądowonapięciowych w polu hamującym (rys. 9b cz. I); jest to odległość między nasyceniem a osią prądową. Można ją również zapisać za pomocą wzoru

$$eU_K = \varphi_k - \varphi_c. \tag{6}$$

Z kolei odczytując z charakterystyki prądowo-napięciowej wartość napięcia hamowania elektronów z emitera metalicznego  $U_h$  (lub  $V_0$ ), można bezpośrednio wyznaczyć pracę wyjścia z kolektora

$$\varphi_k = \hbar \omega - e U_h, \tag{7}$$

$$eU_h = \hbar\omega - \varphi_k. \tag{8}$$

Znając wartość  $eU_K$ i $eU_h$ można obliczyć teraz pracę wyjścia badanego emitera (próbki) ze wzoru

$$\varphi = \varphi_k \pm e U_K. \tag{9}$$

Autor obliczył  $U_K$  i  $\varphi$  dla wielu próbek HgSe i HgTe.

Z danych otrzymanych przy pomiarze  $U_K$  w próżni ocenia się gęstość stanów powierzchniowych (specjalnych poziomów energetycznych). Przy zwiększaniu gęstości stanów powierzchniowych  $U_K$  maleje.

Gdy  $U_K > 0$ , obszar nasycenia przesuwa się w stronę dodatnich napięć  $U_{k-e}$ , gdy  $U_K < 0$ , występuje zjawisko odwrotne.

 $U_K$  między kolektorem a emiterem w kondensatorze sferycznym zmienia się przy zmianie metalu (emitera), odczytywane z charakterystyk prądowo-napięciowych.

### Metody pomiaru względnej wartości pracy wyjścia

Metody pomiaru względnej wartości pracy wyjścia dzielą się na: diodowe i kondensatorowe z jedną elektrodą wirującą.

W metodach tych wykorzystuje się zjawisko powstawania kontaktowej różnicy potencjałów (CPD) między dwoma próbkami znajdującymi się w kontakcie omowym. Istnieje bowiem prosty związek między pracą wyjścia a kontaktową różnicą potencjałów. Wartość różnicy potencjałów jest równa różnicy pracy wyjścia kontaktujących się metali podzielonej przez elementarny ładunek elektryczny. Zatem zmiana pracy wyjścia z powierzchni jednego emitera, wywołana np. adsorpcją lub innym procesem powierzchniowym, pociąga za sobą odpowiednie zmiany kontaktowej różnicy potencjałów. W następstwie podobnym zmianom ulega związane z kontaktową różnicą potencjałów pole elektryczne między powierzchniami rozpatrywanych ciał. Zmiana pola może być skompensowana odpowiednim napięciem zewnętrznym. Wartość przyłożonej różnicy potencjałów (napięcia) wymagana do pełnej kompensacji jest miarą wielkości zmian pracy wyjścia zachodzących na powierzchni [5].

### Metody diodowe

W diodzie pomiarowej jedna elektroda jest elektrodą odniesienia, a druga badaną próbką. Najczęściej katoda jest elektrodą odniesienia, a anoda badaną próbką.

Zjawisko emisji elektronów z katody (grzanej oporowo) jest wynikiem pokonywania przez elektrony pracy wyjścia katody. Funkcjonowanie diody opiera się więc na zjawisku pokonywania przez elektrony bariery potencjału między emiterem a kolektorem.

Kształt i wysokość tej bariery zależy, między innymi, również od wartości pracy wyjścia emitera i kolektora [5-7].

Jeżeli praca wyjścia katody (emitera) nie będzie ulegać zmianie, to zmiany pracy wyjścia powierzchni anody spowodują przesunięcie charakterystyki prądowo-napięciowej tej diody.

Diody pomiarowe mogą być różnej konstrukcji (sferyczne, cylindryczne).

Do metod diodowych zalicza się również pomiar, w którym zamiast termokatody źródłem elektronów jest emiter polowy, z tym że próbkę, dla której wykonywany jest pomiar stanowi nie emiter, lecz kolektor o nieco innej konstrukcji. Utworzona przez emiter i kolektor dioda pracuje w obszarze pola hamującego.

### Metody kondensatorowe

Najczęściej pomiaru kontaktowej różnicy potencjałów dokonuje się za pomocą kondensatora z drgającą elektrodą, co powoduje zmiany pojemności układu. Okładkami są tu elektroda odniesienia, którą jest najczęściej elektroda drgająca nazywana czasem wzorcową (złota kulka) i badana próbka (rys. 6).

$$U = \frac{\Delta \varphi}{q} + U_c \tag{10}$$



Rys. 6. Metoda kondensatorowa pomiaru pracy wyjścia: a) schemat połączeń głównych elementów:  $C_m$  — kondensator, którego okładki stanowią badana próbka i elektroda odniesienia;  $U_c$  — źródło o regularnym napięciu; *i* — detektor prądu zmiennego; b) zmiany energii potencjalnej między okładkami, gdy  $U_c = 0$ ; c) gdy  $U_c = -\Delta \varphi/q$ ;  $\Delta \varphi$  — kontaktowa różnica potencjałów (różnica prac wyjścia);  $U_s$  — napięcie zewnętrzne

Napięcie na okładkach kondensatora jest równe sumie kontaktowej różnicy potencjałów  $\frac{\Delta \varphi}{q}$  między okładkami i stałego napięcia przykładanego na okładki. Ażeby prąd w obwodzie (rys. 6a) przestał płynąć, tzn. aby energie potencjalne obu okładek zrównały się, doprowadzane napięcie zewnętrzne musi mieć wartość:

$$U_c = \frac{\Delta \varphi}{q}.$$
 (11)

Wartość napięcia  $U_c$ , przy którym prąd *i* spada do zera, jest miarą wielkości kontaktowej różnicy potencjału między elektrodą odniesienia i badaną próbką.

Wibrująca płytka (elektroda odniesienia) powoduje zmianę pojemności kondensatora, przez który może płynąć prąd przemienny łatwy do detekcji. Zastosowanie fazoczułego detektora natężenia prądu pozwala zautomatyzować proces kompensacji kontaktowej różnicy potencjałów [5] potencjometrycznie zmieniającą się wartością przeciwstawnego napięcia  $U_c$ . Zmiany przyłożonego napięcia  $U_c$  mogą tu w sposób ciągły postępować za zmianami kontaktowej różnicy potencjałów.

Wartość zewnętrznego napięcia  $U_c$ , przy której prąd w obwodzie spada do zera jest miarą wielkości różnicy potencjałów kontaktowych między emiterem a kolektorem. Wibrująca elektroda jest zwykle elektrodą odniesienia. Elektroda



Rys. 7. Schematyczne przedstawienie układu próżniowego i aparatury do pomiaru pracy wyjścia i różnicy potencjałów kontaktowych

odniesienia jest wprawiana w drgania (najczęściej kilkaset okr./sek) za pomocą odpowiedniej temperatury (rys. 7).

Metody kondensatorowe służące do pomiaru pracy wyjścia (kontaktowej różnicy potencjałów) nie wymagają więc wymuszania emisji elektronów z badanej powierzchni, ani bombardowania jej elektronami czy fotonami. Pomiar odbywa się w tym wypadku bez udziału dodatkowych czynników, które wpływałyby na wynik pomiaru. Dla otrzymywania poprawnych wyników pomiaru CPD należy utrzymywać stałą amplitudę drgań i stałą odległość między elektrodą drgającą (odniesienia) a badaną próbką (rys. 6a) (w aparaturze Jaschinskiego amplituda drgań była równa 0,1 mm, odległość elektrod 0,5 mm). Optymalna częstotliwość drgań wynosiła 380 Hz.

## Przykładowe wyniki pomiarów i obliczenia

Rozkład wartości CPD można otrzymywać np. przez pomiary punktowe na powierzchni kryształu elektrodą wibrującą o małej średnicy.

Dla różnie obrabianych powierzchni (świeżo łupanych, "zestarzanych", trawionych) próbek HgTe kontaktowe różnice potencjałów  $U_K$  zawierają się w granicach 0,49-0,53 eV. Dla HgSe 0,25-0,32 eV.

Pomiary pracy wyjścia (dla tych półmetali):

HgTe 
$$\rightarrow \varphi = \varphi_k - eU_K = 4,49 - 0,49 = 4,0 \pm 0,05 \text{ eV},$$

HgSe 
$$\rightarrow \varphi = \varphi_k - eU_\kappa = 4,49 - 0,17 = 4,32 \pm 0,06 \text{ eV}.$$

Pomiary parametrów polikrystalicznego InSb:

 $\varphi_k = 4,16 \pm 0,05 \text{ eV};$   $U_K = 0,47 \pm 0,1 \text{ eV};$   $\varphi_t = 3,69 \pm 0,1 \text{ eV}.$ 

# Wyniki pomiarów

CPD (wyznaczana metodą Kelvina) między GaP typu p i stanowiącego poziom odniesienia GaAs typu p wynosi 0,46 eV. CPD między GaP typu p a GaP typu n wynosi 1,69 eV. CPD między rozłupanymi w próżni próbkami InAs typu n i InAs typu p wynosi 0,37 eV; jest to w przybliżeniu równe przerwie energetycznego  $E_G$ ; to znaczy, że praktycznie zagięcie pasm w tym półprzewodniku nie występuje. Potwierdzili to Van Laar i Scheer przez pomiary CPD metodą wibrującego kondensatora.

Pomiary i obliczenia dla GaAs podano w tabeli 1.

### Wnioski

Potwierdzono pewne odchylenia wartości napięcia kontaktowego ze zmianą energii padających fotonów.

 $U_K$  mierzone metodą pola hamującego w kondensatorze kulistym dla wielu próbek HgSe waha się od 0,15 do 0,22 eV.  $U_K$  dla HgTe pokrywały się bardzo dobrze. Dla GaAs i innych półprzewodników  $U_K$  zmieniało się od 0,14 do 0,3 eV.

									[		1
семанистие гогостехнопомусы тромперенномусы ратанисном ргооса дала	Objętościowa energia jonizacji $E_j = \chi_b + E_G [eV]$	5,50 5,70	5,70	5,60	4,10						energia fotonów, przy której obserwuje się efekt fotoemisji.
	Objętościowe powinowactwo elektronowe $[11] \chi_b [eV]$	4,10 4,30	4,30	4,20	2,70					4,66	
	Powierzchniowe powinowactwo elektronowe $\chi_s$ [eV]	3,40 3,00	3,20	3,05	2,95						
	Energetyczna odległość pasma walencyjnego od poziomu Fermiego δ <sub>S</sub> [eV]	0,60 0,10	0,30	0,25	0,25						
	Bezwzględne zagięcie pasm [7] ΔV [eV]	0,80 1,30	1,10	1,15	0,25					0,60	
	Kontaktowa różnica potencjałów U <sub>Ksr</sub> [eV]	0,24-0,28			0,29-0,54						
	Praca wyjścia ø [eV]	$\begin{array}{c} 4,10\pm 0,05\\ 4,30\pm 0,05\end{array}$	$4,30\pm\!0,\!05$	$4,20\pm0,05$	$4,10\pm\!0,\!05$	$\begin{array}{c} 4,10 \pm 0,05 \\ 4,30 \pm 0,05 \end{array}$	4,1	4,5	1,52 1,32	4,61	
	Średnia wartość fotoelektrycznego progu hv <sub>is</sub> *) [eV]	$4,7 \pm 0,1 \\ 4,4 \pm 0,1$	$4,60 \pm 0,05$	$4,45 \pm 0,05$	$4,35\pm\!0,05$	4,7 4,7			2,15 1,42		
	Orientacja powierzchni	(111A) (111B)	(100)	(110)	(100) (110)	(111A) (111B)	(111A)	(111B) i (110)	(111A) (111B)	(110)	
	Koncentracja i typ nośników (n lub p) [cm <sup>-3</sup> ]	$8 \cdot 10^{16} \div 5 \cdot 10^{17}$ n	$(6\div50)\cdot10^{16}$ n	$(6\div50)\cdot10^{16}$ n	3 ·10 <sup>17</sup> P	u		и	(111A) (111B)	$N_{\rm D} = 2.10^{16}$ n	czyli to minimalna
	Sposób obróbki powierzchni próbek	trawione i wygrzewane próźniowo					powierzchnie	trawione bombardo- wane jonami argonu i wygrzewane	warstwy epitaksjalne wygrzewane, powierzchnie cezowane		óg fotoelektryczny
	Autor, praca	J. Wojas [11]						J. Chen [8]	L. James i inni [9]	Gobeli i Allen [10]	*) <i>hv</i> , - pr

Tabela 1

Zestawienie fotoelektronowych i powierzchniowych parametrów próbek GaAs

W. Wojas, J. Wojas

Pomiary wykazały pewne różnice w wartościach prac wyjścia  $\varphi$ , a tym samym i  $U_{K}$ , dla różnych orientacji powierzchni.

Pewne niewielkie różnice między otrzymanymi wartościami prac wyjścia a tablicowymi są spowodowane "niedoskonałościami technologicznymi" próbek.

Artykuł wpłynął do redakcji 18.11.2008 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w maju 2009 r.

#### LITERATURA

- [1] J. WOJAS, *Fotoelektryczne badania półprzewodników*, Wydawnictwo Naukowe "Semper", Warszawa, 1994.
- [2] J. WOJAS, Archiwum Elektrotechniki, t. 41, z. 1-4, 49, 1992.
- [3] B. ADAMOWICZ, *Thesis doktor work*, Gliwice, 1988.
- [4] J. WOJAS, Fizyka powierzchni półprzewodników, Akademicka Oficyna Wydawnicza PLJ, Warszawa, 1995.
- [5] A. CISZEWSKI, A. KIEJNA, Praca wyjścia metali, Uniwersytet Wrocławski, Wrocław, 1986.
- [6] V. O. SNITKO (red.), Problemy fizyki poverkhnosti poloprowodnikow, Naukowa Dumka, Kiew, 1981.
- J. SZUBER, Niestechiometria, przebudowa strukturalna i własności elektronowe powierzchni GaAs, Z.N.P.Śl., Gliwice, 1984.
- [8] J. CHEN, Surface Scence, 25, 305, 1971.
- [9] L. Janes I in., J. Apel. Phys., 42, 4976, 1971.
- [10] G. GOBELI, F. ALLEN, Phys. Rev., 137, 245, 1965.
- [11] J. WOJAS, Archiwum Elektrotechniki, t. 38, z. ¼, 405, 1989.

#### W. WOJAS, J. WOJAS

#### Physical parameters of solid surfaces and their dependence on the outside conditions. Part II: The main measurement methods of physical surface parameters

**Abstract.** In this paper we present the measurement methods of the surface parameters. We define contact potential difference, work function, and relationship between them. The measurement methods of the absolute value of work function are presented. We also describe the measurement methods of the relative value of work function. The paper contains numerical examples of the measurements of the physical concepts presented in this paper.

**Keywords:** contact potential difference, work function, measurement methods. **Universal Decimal Classification:** 537.311.33