

УДК 621.315.592

Г. Б. ДЕМИДОВИЧ, В. Ф. КИСЕЛЕВ

О ПРИРОДЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ НА АТОМАРНО-ЧИСТОЙ ПОВЕРХНОСТИ ГЕРМАНИЯ И КРЕМНИЯ

Атомарно-чистые поверхности Ge и Si исследуются методом ЭПР и адсорбционным методом. Выявлены условия образования свободных радикалов на этих поверхностях. На основе анализа экспериментальных данных высказывается гипотеза о возможной природе поверхностных состояний на атомарно-чистых поверхностях Ge и Si.

В ряде теоретических исследований (см. обзор [1]) показано, что обрыв периодической структуры кристалла приводит к возникновению на его поверхности высокой концентрации ($10^{14} \div 10^{15} \text{ см}^{-2}$) состояний Тамма и Шокли. Условия, необходимые для возникновения уровней Тамма, исключают возможность образования уровней Шокли и наоборот [2]. При расколе идеальной решетки германия или кремния, согласно расчетам, проведенным методом МОЛКАО [2], в запрещенной зоне кристаллов должна возникнуть наполовину заполненная зона шоклиевских состояний. Учет корреляции электронов показывает, что эта зона расщепляется на две подзоны. В случае, например, сечения (111) в основном энергетическом состоянии нижняя подзона полностью заполнена электронами с параллельными спинами, а верхняя — пустая [2]. К качественно близким результатам приводят расчеты [3], сделанные в приближении сильной связи. Однако структура реальной поверхности раскола существенно искажена по сравнению с идеальной структурой объема [1]. Присутствие на поверхности неупорядоченных силовых полей может привести к возникновению разрешенных состояний в запрещенной зоне кристалла («хвосты» плотности состояний) [4]. Благодаря этому рассчитанные для идеальных структур энергетические схемы поверхности могут претерпеть качественные изменения.

Эксперимент пока не дает сколько-нибудь надежных сведений об энергетическом спектре атомарно-чистой поверхности. Для этого применялись разные варианты метода эффекта поля [5, 6]. Однако из-за сильной экранировки внешнего поля поверхностными состояниями, плотность которых порядка 10^{14} см^{-2} , удается получить данные только о состояниях, лежащих вблизи уровня Ферми. Построенные на основе таких данных зонные модели поверхности германия и кремния и выво-

ды о природе и параметрах поверхностных состояний пока еще весьма качественные.

Для выяснения природы поверхностных состояний и получения дополнительной информации о гибридизации поверхностных атомов в настоящей работе было проведено исследование атомарно-чистых поверхностей германия и кремния адсорбционными методами и методом ЭПР.

Экспериментальная методика

В связи с тем что низкая чувствительность современных радиоспектроскопических и адсорбционных методов не позволяет проводить измерения на монокристалле, все наши измерения велись на порошках, полученных виброизмельчением монокристаллов в ультравысоком вакууме 10^{-9} мм рт. ст. В качестве исходных материалов использовались монокристаллы n -Ge 30 ом·см и p -Si 2000 ом·см, содержащие различное количество растворенного кислорода: $\geq 10^{18}$ ат·см $^{-3}$ (образцы Si^I) и $\leq 10^{16}$ ат·см $^{-3}$ (Si^{II}). Размол образцов проводился как при 300° К (образцы Ge₃₀₀ и Si₃₀₀), так и при 77° К (Ge₇₇). Размер частиц (~ 1 мк) был равен или немного превышал длину дебаевского экранирования. Удельная поверхность порошков определялась методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции аргона после проведения исследований ЭПР и адсорбции кислорода и составляла для образцов Ge— $2 \div 5 \cdot 10^4$ см $^2 \cdot г^{-1}$ и Si— $1 \cdot 10^4$ см $^2 \cdot г^{-1}$.

Измерения спектров ЭПР в широком интервале температур от 77 до 300° К проводились на радиоспектрометре РЭ-1301 с чувствительностью $\sim 10^{13}$ спин/гс и спектрометре фирмы «Bruker» с чувствительностью $\sim 10^{10}$ спин/гс. Адсорбция кислорода измерялась объемным методом, теплоты адсорбции — с помощью калориметра Кальве, чувствительность которого составляла $2 \cdot 10^{-7}$ кал·сек $^{-1}$.

Помимо кислорода, осушенного обычным способом, путем пропускания газа через низкотемпературную ловушку с силикагелем, использовался «сверхсухой» кислород, полученный термическим разложением окисла CuO, предварительно оттренированного в вакууме 10^{-8} мм рт. ст. при 400°С. В качестве адсорбата также использовался трехкратно перегнаный в вакууме парабензохинон (n -БХ).

Результаты и их обсуждение

ЭПР от атомарно-чистой поверхности. Ранее проведенные нами предварительные измерения ЭПР от порошков Ge, виброизмельченных в ультравысоком вакууме при 300° К (Ge₃₀₀), показали отсутствие парамагнитных центров на поверхности с точностью $5 \cdot 10^{11}$ спин·см $^{-2}$! [1—7]. Аналогичный результат был получен [8] при использовании более чувствительного радиоспектрометра $3 \cdot 10^{10}$ спин/гс. Удельная поверхность образца Ge в этой работе не приводится, что не позволяет оценить возможное нижнее значение концентрации спиновых центров на поверхности. В настоящей работе мы использовали высокодисперсные образцы Ge₃₀₀ и весьма чувствительный радиоспектрометр «Bruker». Измерения спектров проводились в интервале температур от 77 до 300° К. Во всех случаях сигнал ЭПР не наблюдался. Таким образом, на основании наших данных и данных [8] можно утверждать, что на атомарно-чистой поверхности Ge₃₀₀, образованной при дроблении монокристалла при комнатной температуре, спиновые центры отсут-

вуют¹ с точностью $5 \cdot 10^9$ спин·см⁻². При вакууме 10^{-9} мм рт. ст. парциальное давление кислорода составляет 10^{-11} мм рт. ст. Учитывая, что коэффициент прилипания кислорода на германии близок к нулю, мы можем уверенно говорить об атомарной чистоте изучаемой поверхности.

К совершенно иным результатам привели опыты с образцами, полученными дроблением монокристалла Ge при низкой температуре —

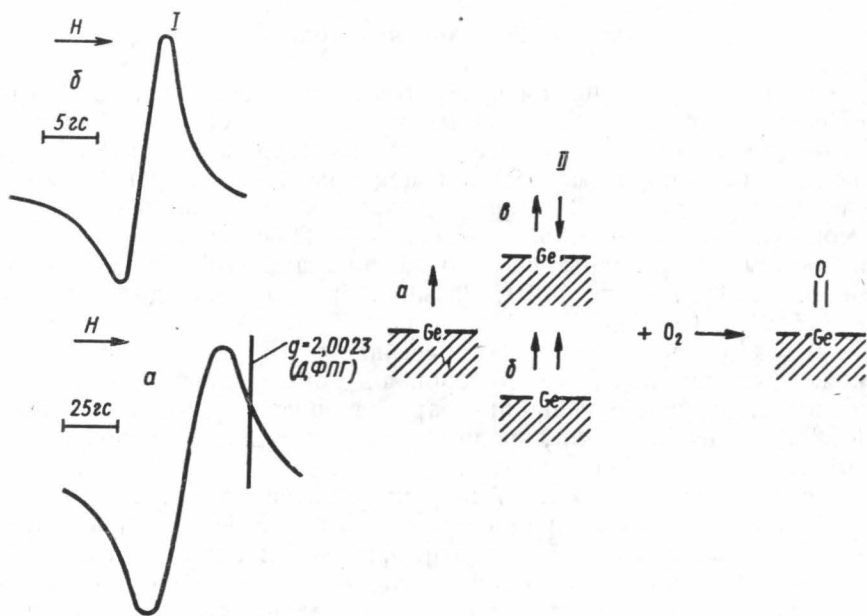


Рис. 1. I — сигнал ЭПР от атомарно-чистой поверхности Ge₇₇(а) и Si₃₀₀^{II}(б); II — схема различных состояний атомов на атомарно-чистой поверхности и их окисление. Атомы Ge с оборванными валентностями (а), в бирадикальном состоянии (б) и со спаренными спинами (в)

образцы Ge₇₇. В этих образцах был обнаружен симметричный сигнал ЭПР рис. 1, а с $g=2,024$ и шириной $\Delta H=35$ гс. Поверхностная концентрация спиновых центров составляет $N_s \approx 10^{13}$, спин·см⁻². Сигнал наблюдался при пониженных температурах (от 77 до 220°К). При изменении температуры в этом интервале g -фактор и ΔH не изменялись, концентрация спинов изменялась по закону Кюри. Интенсивность сигнала ЭПР мало изменялась при прогревах образца в ультравакууме до 550°К и начинала резко уменьшаться в интервале температур 550—600°К. Энергия активации изохронного отжига составляла 0,08 эв. Сигнал ЭПР с такой же интенсивностью и теми же параметрами появлялся на образцах, полученных размолотом Ge при 77°К в атмосфере чистого аргона, и не возникал при низкотемпературном помоле в атмосфере воздуха, хотя все тепловые условия и режим дробления были в обоих случаях идентичны. Этот результат говорит о том, что возникающие на Ge₇₇ центры ЭПР имеют поверхностную природу.

¹ Наблюдавшиеся в ряде работ (см. [1, 8]) весьма узкие (~ 1 гс) сигналы ЭПР от атомарно-чистой поверхности Ge и Si, как показано в [15], связаны с углеродными загрязнениями. На это указывает наблюдаемое обратимое уширение линии при адсорбции кислорода, свойственное углеродным радикалам [1].

Известно, что кристалл германия легче всего раскалывается по плоскости (111). Большую часть, 80—90%, поверхности порошка германия составляют выходы граней (111) [9]. Ненарушенная идеальная поверхность раскола (111) представляет собой полирадикальную поверхность [10], поверхностные атомы сохраняют свою нормальную sp^3 -гибридизацию. Данные по дифракции медленных электронов свидетельствуют о существенной перестройке структуры поверхности по сравнению с объемом [1]. Был предложен ряд моделей нарушенной поверхности (111), допускающих возможность изменения гибридации поверхностных атомов и образование сопряженных связей [11]. Однако выбор моделей на основе исследования дифракционных максимумов далеко не однозначен [12].

Наши данные по ЭПР можно объяснить следующим образом. При расколе кристаллов при 77°К часть поверхностных атомов сохраняет свою sp^3 -гибридизацию; разорванные на поверхности σ -связи ответственны за наблюдаемый от образца Ge_{77} сигнал ЭПР рис. 1, II, а. Однако концентрация таких атомов невелика ($\sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$), подавляющее большинство остальных атомов изменяют свою гибридизацию или образуют валентно-насыщенные связи. Последнее приводит к деструкции поверхности, что согласуется с дифракционными данными. Разорванная σ -связь германия может рассматриваться как акцепторное шоклиевское состояние. При низких температурах раскола часть этих состояний не заполнена электронами, и мы наблюдаем сигнал ЭПР от неспаренных электронов в разорванных σ -связях. С повышением температуры измеление происходит заполнение шоклиевских состояний. Их можно представить себе либо как бирадиальные состояния рис. 1, II, б, что соответствует упомянутой выше теоретической модели [2], либо как состояния со спаренными спинами рис. 1, II, в. В обоих случаях сигнал ЭПР наблюдаться не будет [1], что согласуется с результатами исследования ЭПР от образцов Ge_{300} . Не радикальное состояние может быть достигнуто прогревом образцов Ge_{77} при температурах 550—600°К. Энергия активации перехода из радикального в нерадикальное состояние достаточно велика ($\sim 0,8 \text{ эВ}$), поэтому обратные переходы мало вероятны в исследованном температурном интервале. Захват носителей из разрешенных зон на акцепторные шоклиевские состояния приведет к появлению большого отрицательного заряда на поверхности ($\sim 10^{13} \text{ эл. см}^{-2}$), что согласуется с данными многочисленных электрофизических измерений, например [6]. Возможность существования на поверхности раскола заполненных и незаполненных состояний шоклиевского типа рис. 1, II была однозначно доказана в случае атомарно-чистой поверхности графита [13]. В этом случае удалось показать, что реализуются состояния со спаренными спинами рис. 1, II, в. Полученные данные о наличии свободных радикалов на атомарно-чистой поверхности Ge_{77} не подтверждают точку зрения [6] о таммовской природе поверхностных состояний.

В литературе имеются противоречивые данные о природе парамагнитных центров на поверхности кремния. Оказывается, что как в случае раскола кремния в ультравысоком вакууме [14, 9], так и на воздухе [14, 16] возникает сигнал ЭПР с $g=2,0055$, $\Delta H=6\div 8 \text{ гс}$ и $N_s \simeq 10^{14}\div 10^{15} \text{ спин}\cdot\text{см}^{-2}$, который приписывается либо разорванным связям Si [9], либо кислородным комплексам [16]. Ответственным за образование таких комплексов может быть не только остаточный кислород в вакуумной системе, но и кислород, растворенный в объеме исходного монокристалла Si. Последнее в рассматриваемых работах не учитывается. Для выяснения этого мы исследовали ЭПР от порошков

кремния, полученных виброизмельчением при 300°К в вакууме $<10^{-9}$ мм рт. ст. обычных монокристаллов (Si^{I}) и обескислороженных кристаллов (Si^{II}).

В обоих случаях мы наблюдали близкие по параметрам сигналы ЭПР с $g=2,0056$, $\Delta H=4-5$ гс и $N_s=10^{14}$ спин·см $^{-2}$. Таким образом,

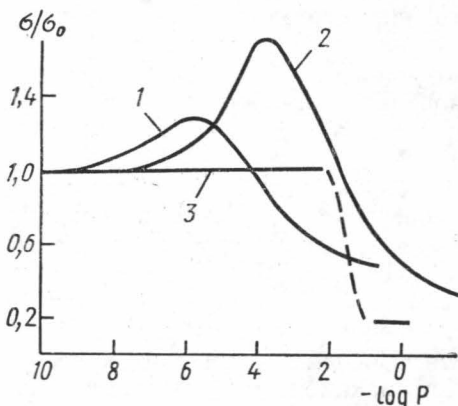


Рис. 2. Зависимость проводимости σ образцов от давления p кислорода по данным [17], (1), наши данные с использованием обычного кислорода (2) и «сверхсухого» кислорода (3)

с электрофизическими данными [5]. В отличие от германия поверхностный заряд кремния весьма мал.

Адсорбция на атомарно-чистой поверхности. Согласно многим исследованиям, зависимость поверхностной проводимости атомарно-чистой поверхности германия от адсорбции O_2 характеризуется кривой с максимумом (рис. 2), удовлетворительное объяснение которого в литературе отсутствует. Кривые такого вида $\sigma(\theta)$ принимаются за критерий чистоты поверхности [18]. Однако, как показали исследования [19], появление максимума на кривой $\sigma(\theta)$ может быть связано с примесью CO в вакуумной системе. Наши опыты с адсорбцией «сверхсухого» кислорода показывают, что вплоть до давления 10^{-1} мм рт. ст. электропроводность σ порошка германия вообще не изменяется рис. 2,з. Измерения σ на порошке дают сведения только о потенциальных барьерах, включающих и изгиб энергетических зон между отдельными частицами. Учитывая огромное число контактов ($\sim 10^4$ конт/см $^{-1}$), чувствительность метода к изменению потенциала поверхности весьма велика.

Калориметрические и адсорбционные измерения полностью подтвердили описанный выше результат. Напуск «сверхсухого» кислорода при давлении $p=10^{-4}-10^{-1}$ мм рт. ст. в адсорбционную систему не сопровождался сколько-нибудь заметной хемосорбцией с точностью $3 \cdot 10^{-2}\%$ и выделением теплоты адсорбции с точностью 10^{-5} кал. Пуск кислорода, осушенного обычным методом, приводил к изменениям σ , характеризуемым кривой с максимумом рис. 2,2, при этом наблюдалась заметная, но достаточно замедленная хемосорбция. В области заполнения $\theta=5\%$ дифференциальная теплота адсорбции составляла 115 ккал/моль, что хорошо согласуется с данными [20], полученными на пыленных пленках Ge.

можно считать доказанным, что сигнал с указанными параметрами принадлежит разорванным σ -связям кремния. Эти данные не противоречат данным по германию. Благодаря значительно большей ширине запрещенной зоны Si, заполнение шоклиевских состояний, связанное с преодолением значительно больших по сравнению с германием потенциальных барьеров, не реализуется при измельчении кремния при 300°К. Только при температурах выше 700°К имеет место существенное снижение интенсивности сигнала ЭПР, что, согласно нашей гипотезе, соответствует заполнению шоклиевских состояний. Сделанное предположение о природе поверхностных состояний кремния согласуется

Таким образом, сухой кислород вообще не адсорбируется на атомарно-чистой поверхности Ge. В литературе принято значение коэффициента прилипания кислорода $k=10^{-3}$ [1]. В случае сухого кислорода k оказывается равным нулю. Для окисления поверхности необходимо присутствие в кислороде молекул воды. Столь сильное влияние малых примесей воды указывает на элементарный, возможно цепной, механизм окисления. Наши данные и данные [19] показывают, что отсутствие или присутствие максимума на кривых $\sigma(\theta)$ не может быть критерием чистоты поверхности.

Адсорбция кислорода при 300°K на образцах Ge₃₀₀ не сопровождалась появлением сигнала ЭПР как при 77°K, так и при температуре опыта. Сигнал ЭПР также не возникал при адсорбции H₂ и H₂O и атомарного водорода. Процесс окисления германия, по-видимому, протекает не по радикальному механизму.

Наиболее удивительной оказалась высокая устойчивость радикалов на поверхности образцов Ge₇₇ и Si₃₀₀^{II} к адсорбции кислорода. Пуск кислорода при давлении от 10⁻² мм рт. ст. до атмосферы не сопровождался сколько-нибудь заметным изменением формы линии и концентрации спиновых центров. Не исключено, что благодаря искажению гибридных орбиталей поверхностных атомов, максимум волновой функции неспаренного электрона может оказаться частично затянутым в решетку.

Первая стадия окисления, по-видимому, протекает на заполненных шоклиевских состояниях, которые представляют собой как бы «заготовку» для образования двойной связи >Ge=O^1 (рис. 1, II). Возможность π -гибридизации допускается в [11]. Как показывает оценочный расчет, образование двойной связи энергетически значительно более

выгодно, чем образование одиночных σ -связей >Ge-O . Энергия образования комплексов типа >Ge=O [22] не сильно отличается от наблюдаемой нами теплоты адсорбции. Ввиду малой концентрации радикалов последние зарастают при образовании окисной пленки германия. Исчезновение радикалов наблюдается только при стравливании окисного слоя.

К интереснейшим результатам привели исследования ЭПР от слабоокисленной поверхности Ge₃₀₀, после адсорбции на них паров *n*-БХ при давлении $\sim 10^{-1}$ мм рт. ст. Адсорбция *n*-БХ сопровождалась появлением в спектре двух линий рис. 3, а: узкой ($g=2,002$, $\Delta H=3$ гс, $N_s=1,3 \cdot 10^{11}$ спин·см⁻²) и широкой ($g=2,020$, $\Delta H=22$ гс, $N_s=4 \cdot 10^{13}$ спин·см⁻²). Интенсивность узкого сигнала спадает до уровня шумов при напуске атмосферы, а при новой откачке — частично восстанавливается. Заметен эффект кислородного уширения. Широкий сигнал после пуска атмосферы необратимо исчезает. Узкий сигнал, скорее всего, обязан своим происхождением образованию на поверхности Ge комплекса с переносом заряда КПЗ и аналогичен сигналу ЭПР, полученному на реальной поверхности [23]. Что касается широкого сигнала, то его параметры весьма близки к параметрам сигнала от образцов Ge₇₇.

Сильно акцепторные молекулы *n*-БХ могут вступить в донорно-акцепторную связь с заполненными состояниями Шокли; при этом будет нарушена межспиновая связь рис. 3, б. Один электрон будет частично

¹ Аналогичного типа комплексы, по-видимому, образуются и в случае Si. Несмотря на то что объемные соединения SiO неустойчивы, ряд авторов (например, [21]) допускает присутствие комплексов SiO на границе раздела Si—SiO₂.

затянут на орбитали молекулы n -БХ, другой электрон окажется незапаренным. Некоторое различие в ширине линии по сравнению с сигналом от Ge_{77} обусловлено значительным электрическим полем, связанным с перераспределением электронов в комплексе $\text{Ge}-n\text{-БХ}$ в очень небольшой части адсорбированных молекул (10^{11} мол·см $^{-2}$) имеет место полный перенос заряда. Эти экспериментальные данные являются допол-

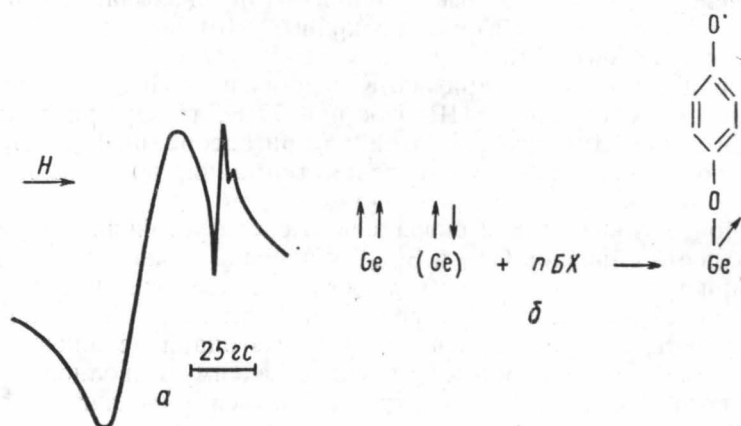


Рис. 3. Сигнал ЭПР от $\text{Ge}+n\text{-БХ}$ (а) и схема взаимодействия Ge с $n\text{-БХ}$ (б)

нительным подтверждением правомерности предлагаемой нами модели поверхностных состояний на атомарно-чистой поверхности германия.

В заключение авторы выражают благодарность доценту А. А. Склянкину за участие в калориметрических измерениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киселев В. Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М., «Наука», 1970.
2. Томашек М., Коутецкий Я. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках. М., «Мир», 1969, стр. 71.
3. Hirabayashi K. J. «Phys. Soc. of Japan», **27**, 992, 1968.
4. Bonch-Bruевич V. J. Theory of condensed matter, Vinna, 1968, p. 989.
5. Нестеренко Б. А., Снитко О. В. «Украинский физический журнал», **12**, 586, 1971.
6. Нестеренко Б. А., Снитко О. В. «Физика и техника полупроводников», **3**, 487, 1969.
7. Демидович Г. Б. «Расширенные тезисы докладов на 3-м симпозиуме по электронным процессам на поверхности». Новосибирск, 1969, стр. 32.
8. Higinbotham J., Haneman D. «Surf. Sci.», **19**, 39, 1970.
9. Haneman D. «Phys. Rev.», **170**, 705, 1968.
10. Handler P. «J. Phys. Chem. Sol.», **14**, 1, 1960.
11. Seiwatz R. «Surf. Sci.», **2**, 473, 1964.
12. Bauer E. «Surf. Sci.», **7**, 351, 1967.
13. Demidovitch G. B., Kiselev V. F., Leznev N. N., Nikitina O. V. «J. Chim. Phys.», **65**, 1072, 1968.
14. Chan P., Steineman A. «Surf. Sci.», **5**, 267, 1966.
15. Miller D. J., Haneman D. «Surf. Sci.», **19**, 45, 1970.
16. Быкова Т. Т., Винокуров И. В. «Физика твердого тела», **7**, 2597, 1965.
17. Spagnau M. J., Boonstra A. H., Van Ruler J. «Surf. Sci.», **2**, 56, 1964.
18. Нестеренко Б. А., Снитко О. В. «Физика твердого тела», **6**, 2913, 1964.
19. Быкова Т. Т., Цыпкина Н. С. «Физика и техника полупроводников», **5**, 262, 1971.
20. Green M. «Progress in Semiconductors», **4**, 35, 1960.

21. Арсламбеков В. А. Сб. Механизм взаимодействия металлов с газами. М., «Наука», 1964, стр. 67.
22. Грин М., М. Дж. Ли. Сб. «Поверхность твердого тела», т. 1. М., «Мир», 1971.
23. Казарицкий В. Д., Козлов С. Н., Киселев В. Ф., Новотоцкий-Власов Ю. Ф. ДАН СССР, 195, 115, 1970.

Поступила в редакцию
6.9 1971 г.

Кафедра
общей физики для химиков
