

УДК 621.315.592.539.192

В. С. КУЗНЕЦОВ, Г. Б. ДЕМИДОВИЧ, В. Ф. КИСЕЛЕВ

## О СПЕЦИФИКЕ ГИБРИДНЫХ ОРБИТАЛЕЙ АТОМОВ НА АТОМАРНО-ЧИСТЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ ГЕРМАНИЯ И КРЕМНИЯ

Содержатся обобщенные результаты экспериментальных исследований атомарно-чистых поверхностей германия и кремния. Проведен теоретический расчет зависимости интеграла перекрывания поверхностных атомов от межплоскостного расстояния по направлению, нормальному к поверхности.

Известно, что образованная при дроблении кристаллов Ge и Si поверхность в основном состоит из выхода граней (III) [1]. При сечении идеального кристалла вдоль этой плоскости рвется одна  $sp^3$ -связь на одну элементарную ячейку, при этом поверхность (III) полирадикальна. Данные ЭПР [1—3] показывают, что при дроблении в ультравысоком вакууме Ge (и графита) при  $77^\circ\text{K}$  и Si при  $300^\circ\text{K}$  на свежесформированной поверхности возникают парамагнитные центры, отождествляемые нами с разорванными связями. Их концентрация ( $N_s$ ) ниже, чем число поверхностных атомов; для Ge величина  $N_s \sim 10^{13}\text{см}^{-2}$ , для Si —  $N_s \sim 10^{14}\text{см}^{-2}$ . Казалось бы, присутствие высокой концентрации разорванных связей должно привести к высокой химической активности поверхности. Однако опыт этого не подтверждает. Коэффициент прилипания  $k$  даже для такого активного газа, как  $\text{O}_2$ , на атомарно-чистых поверхностях очень мал: для Si —  $k \simeq 10^{-2}$ , для Ge —  $k \simeq 10^{-5}$  [4]. В [5 и 6] было показано, что сверхсухой кислород вообще не окисляет Ge ( $k=0$ ) и не изменяет барьерную электропроводность порошка Ge. Адсорбция обычно осушенного  $\text{O}_2$  практически не изменяет  $N_s$  и форму линии ЭПР от разорванных связей Si и Ge [1, 3]. При окислении Ge и Si на воздухе поверхностные радикалы остаются под окисной пленкой и могут быть удалены только травлением [6]. Данные [7] также указывают, что величина  $N_s$  при адсорбции  $\text{O}_2$  на атомарно-чистой поверхности собственного Si меняется мало. При хемосорбции  $\text{O}_2$  на атомарно-чистой поверхности Ge и Si мы не обнаружили в спектрах ЭПР сигнала от заряженных форм хемосорбции  $\text{O}^-$  или  $\text{O}_2^-$ , существование которых допускается в [7]. Основная масса кислорода хемосорбируется не по радикальному механизму [3].

Отсутствие прямого химического взаимодействия  $\text{O}_2$  со спиновыми центрами поверхности указывает на специфику гибридизации поверхностных орбиталей неспаренных электронов. Косвенную информацию

об изменении гибридных орбиталей поверхностных атомов дают данные по дифракции медленных электронов, свидетельствующие о смещении части поверхностных атомов как в плоскости (III), так и по оси  $OZ$ , перпендикулярной к поверхности (см. обзоры [1, 8]). Качественное рассмотрение химических связей на грани (III) Si и Ge с учетом перемещения атомов в двух слоях было проведено в работах [8, 9]. В работе [8] рассматривался случай, когда при образовании поверхности рвется не одна связь, а три. При этом допускается возникновение двойных  $\pi$ -связей, что не типично для Ge и Si. Авторы [9] принимали, что энергия взаимодействия атомов зависит только от расстояния между атомами, и пренебрегали изменением прочности связи при изменении гибридизации.

В настоящей работе мы рассмотрели изменение интеграла перекрывания  $S$ -орбиталей поверхностных атомов Si при изменении межплоскостного расстояния  $h$ . Атомные орбитали Si выбраны в виде

$$R_{3s}(r) = 1,037 [R_3(r, \alpha_3) - 0,2760R_2(r, \alpha_2) + 0,07402R_1(r, \alpha_1)],$$

$$R_{3p}(r) = 1,011 [R_3(r, \alpha_5) - 0,1500R_2(r, \alpha_4)],$$

где

$$R_1(\alpha, r) = 2\alpha^{\frac{3}{2}} \exp(-\alpha r),$$

$$R_2(\alpha, r) = \frac{2}{\sqrt{3}} \alpha^{\frac{5}{2}} r \exp(-\alpha r),$$

$$R_3(\alpha, r) = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2}{5}} \alpha^{\frac{7}{2}} r^2 \exp(-\alpha r).$$

Параметры  $\alpha$  (в атомных единицах) были получены из хартри-фокковских функций для атомов кремния:  $\alpha_1 = 13,60$ ;  $\alpha_2 = 4,680$ ;  $\alpha_3 = 1,670$ ;  $\alpha_4 = 4,920$ ;  $\alpha_5 = 1,360$ . Мы рассмотрели смещение  $h$ -атомов только первого поверхностного слоя на грани (III) в направлении  $Z$ . Принято, что атомы второго и последующих нижележащих слоев неподвижны и имеют  $sp^3$ -гибридизацию; атомы первого слоя могут менять гибридизацию при смещении вдоль  $OZ$ .

Система ортонормированных волновых функций атома первого слоя выбрана в виде:

$$\psi_1 = a\psi_s + \sqrt{1-a^2}\psi_{pz},$$

$$\psi_2 = \sqrt{\frac{1-a^2}{3}}\psi_s + \sqrt{\frac{2}{3}}\psi_{px} - \frac{a}{\sqrt{3}}\psi_{pz},$$

$$\psi_3 = \sqrt{\frac{1-a^2}{3}}\psi_s - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{px} - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{py} - \frac{a}{\sqrt{3}}\psi_{pz},$$

$$\psi_4 = \sqrt{\frac{1-a^2}{3}}\psi_s - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{px} + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{py} - \frac{a}{\sqrt{3}}\psi_{pz}.$$

Волновая функция электрона разорванной связи  $\Psi_1$  направлена по оси  $Z$ ;  $\psi_2$ ,  $\psi_3$  и  $\psi_4$  — атомные орбитали, участвующие в образовании связи поверхностного атома с тремя атомами второго слоя. Варьируемый параметр  $a$  определяется из условия максимума интеграла перекрывания  $S$ -орбиталей  $\psi_2$ ,  $\psi_3$ ,  $\psi_4$  с соответствующими  $sp^3$ -орбиталями

атомов второго слоя при данном межплоскостном расстоянии  $h$ . Найденная зависимость параметра  $a$  от  $h$  приведена на рис. 1.

Расстояние между поверхностными атомами в  $2\sqrt{\frac{2}{3}}$  раза больше соответствующего расстояния в объеме кристалла, орбитали, соответствующие разорванным связям, параллельны друг другу, и поэтому интеграл взаимодействия (недиагональный матричный элемент потенциальной энергии), а также интеграл перекрывания этих орбиталей

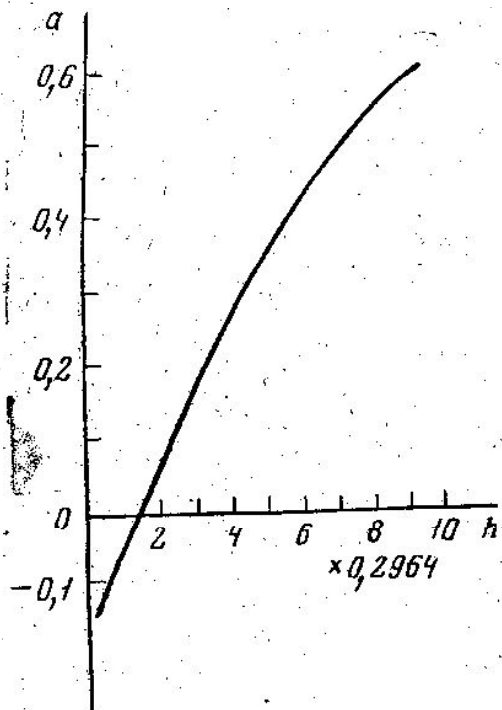


Рис. 1

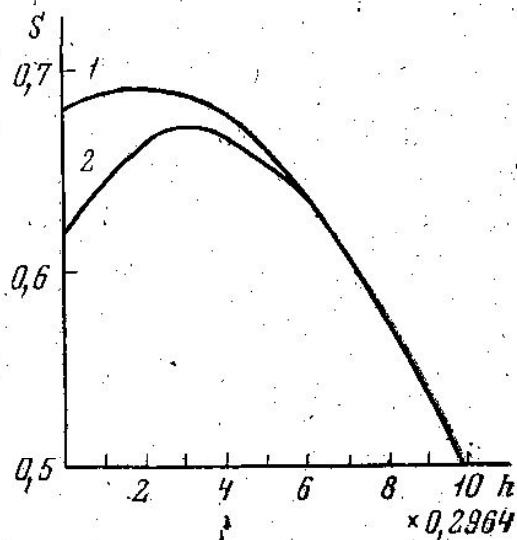


Рис. 2

малы. В частности, интеграл перекрывания приблизительно в 24 раза меньше интеграла перекрывания атомных орбиталей, участвующих в образовании химической связи. На основании этого можно утверждать, что если за счет косвенного обмена через решетку и образуются поверхностные разрешенные зоны, то они должны быть достаточно узкими [10, 11]. Последнее согласуется с данными работ [12], в которых авторы показали, что центр тяжести нижней заполненной поверхностной зоны лежит на 0,45 эВ ниже края валентной зоны, а ширина ее заполненной части составляет 1—1,8 эВ. Выше середины запрещенной зоны располагается пустая поверхностная зона с возрастающей к краям зоны проводимости плотностью состояний. Подвижность носителей заряда в столь узких зонах из-за большой эффективной массы носителей и рассеяния на поверхностных фононах и дефектах должна быть очень малой, что согласуется с экспериментом [13].

Рассмотрим изменения в орбиталях поверхностных атомов Si, к которым приведет вариация  $h$ . Из рис. 1 следует, что параметр  $a$  резко уменьшается с уменьшением  $h$  и при  $h < 0,04446$  становится отрицательным, что соответствует перевертыванию орбитали неспаренного электрона внутрь твердого тела. Это перевертывание должно сопровождаться разрыхлением электронного облака, увеличением интеграла перекрывания орбиталей соседних атомов первого поверхностного слоя. Как следствие этого, центр тяжести заполненных поверхностных состояний должен опуститься, глубже войти в валентную зону по сравнению

со случаем несмещенных поверхностных атомов, плотность состояний на поверхности в пределах запрещенной зоны уменьшится.

На рис. 2 приведена зависимость интеграла перекрывания  $S$ -орбиталей атомов первого и второго слоя от  $h$ . Кривая 1 соответствует случаю, когда параметр  $a$  есть функция от  $h$ , что возможно, если  $\Psi_1$  — орбиталь разорванной связи. Кривая 2 соответствует случаю, когда при изменении  $h$  не меняется  $sp^3$ -гибридизация атомов первого поверхностного слоя; это возможно, если форма орбитали  $\Psi_1$  будет стабилизирована. Из рисунка видно, что кривая 1 идет выше кривой 2. Следовательно, при сколе параллельно грани (III) силы притяжения между первым и вторым слоем оказываются больше сил притяжения между третьим и четвертым слоем в кристалле. Иными словами, равновесное расстояние между первым и вторым слоем на грани (III) кремния должно быть меньше соответствующего межплоскостного расстояния в объеме кристалла.

Все эти выводы получены при учете изменения гибридизации электронных орбиталей атомов только первого слоя. В принципе, при смещении атомов возможно изменение гибридизации орбиталей атомов и второго слоя. Если все связи атомов второго слоя с атомами первого слоя остаются эквивалентными, то при сближении этих слоев характер гибридизации орбиталей атомов второго слоя изменяется в направлении от  $sp^3$  к  $sp^2$ . При этом увеличивается интеграл перекрывания между орбиталями атомов первого и второго слоев (соответственно, увеличивается прочность связи), но уменьшается интеграл перекрывания между орбиталями атомов второго и третьего слоев (соответственно увеличивается расстояние между этими слоями). Естественно ожидать, что степень отклонения гибридизации от  $sp^3$  у атомов второго слоя должна быть меньше и будет определяться из минимума энергии. В случае, когда степени отклонения гибридизации от  $sp^3$  у атомов первого и второго слоя близки, не будет наблюдаться перевертывания орбиталей неспаренных электронов в глубь твердого тела, и возникнет графитоподобная структура. Однако для Si и Ge такая структура маловероятна; ее можно ожидать у алмаза. Если прочность связи атомов второго слоя с атомами третьего слоя остается неизменной, то из-за изменения гибридизации электронных орбиталей второго слоя не все связи этих атомов с атомами первого слоя будут эквивалентными. Это проявится в разной величине смещения различных атомов первого слоя перпендикулярно поверхности и возможному сдвигу вдоль поверхности. Такая поверхность будет характеризоваться большим отклонением от равновесного состояния, и к ней применимы подходы теории неупорядоченных систем [14]. Согласно этой теории, из-за неупорядоченности части атомов на поверхности, наличия ступенек, вакансий и доменной структуры поверхности в запрещенной зоне кристалла может появиться система локализованных состояний флуктуационного или биографического происхождения, отщепившихся от разрешенных зон полупроводника.

Авторы [15, 16] связывают наблюдаемые от атомарно-чистых поверхностей Si и Ge сигналы ЭПР с делокализованными электронными состояниями, возникающими на поверхности из-за сильного перекрывания волновых функций неспаренных электронов соседних атомов. Как уже было сказано, интеграл перекрывания очень мал. В работе [7] показано, что оцененная в [15] энергия обменного взаимодействия центров ЭПР завышена почти на два порядка и в действительности составляет менее  $10^{-4}$  эВ. Если бы сигналы ЭПР были связаны с делокализованными электронами в поверхностных зонах или электронами,

захваченными на флуктуационные уровни, то должна наблюдаться сильная зависимость параметров сигнала от перестройки поверхности в процессе нагревов образца и при адсорбции кислорода. В монокристалле кремния переход от суперструктуры Si (III)- $2 \times 1$  к суперструктуре Si(III)-7 происходит при  $370^\circ\text{C}$  [17], в германии от Ge(III)- $2 \times 1$  к Ge(III)-8 при  $120^\circ\text{C}$  [18] (рис. 3). В области перехода наблюдается резкое изменение поверхностной проводимости  $\sigma$ , подвижности эффекта поля ( $\mu_{FE}$ ) и плазменных колебаний [17—19]. (На рис. 3: *a* — интенсивность дифракционных максимумов (отн. ед.), *b* —  $\Delta\delta - \Delta\delta_0$  ( $10^{-5}$  A/V), *в* — подвижность эффекта поля ( $\text{см}^{-2}/\text{Вс}$ ), *г* — амплитуда сигнала ЭПР (отн. ед.)) Адсорбция  $\text{O}_2$  при заполнениях много меньше монослоя приводит к исчезновению суперструктуры и резкому изменению  $\sigma$  и  $\mu_{FE}$ . Согласно [12 и 20] при адсорбции  $\text{O}_2$  зона заполненных поверхностных состояний либо исчезает, либо погружается в валентную зону.

В противоположность электрофизическим характеристикам параметры сигналов ЭПР практически не изменяются при адсорбции. Заметное уменьшение концентрации спиновых центров наблюдается при значительно более высоких температурах —  $550^\circ\text{K}$  для Ge (рис. 3) и  $700^\circ\text{K}$  для Si. Все это не подтверждает вывод авторов [15 и 16] об эквивалентности спиновых центров и поверхностных электронных состояний. С нашей точки зрения за электрофизические характеристики поверхности и за сигналы ЭПР ответственны разные

группы электронных состояний: за электрофизику — делокализованные электроны в поверхностных зонах и носители, захваченные на флуктуационные уровни, за сигнал ЭПР — достаточно локализованные электронные состояния шоклиевского типа.

Основой таких локализованных состояний являются краевые атомы Ge (Si) с разорванными связями на границах поверхностных доменов, ступенек и других дефектов поверхности, концентрация которых согласно [18] достигает 1—20% от числа поверхностных атомов. Наши измерения показывают, что ширина линии ЭПР от образцов Ge, раздробленных в ультравакууме, не изменялась с температурой в интервале  $77^\circ\text{—}220^\circ\text{K}$ , величина  $N_s$  менялась по закону Кюри. Это также указывает на локализацию электронов и слабое взаимодействие между

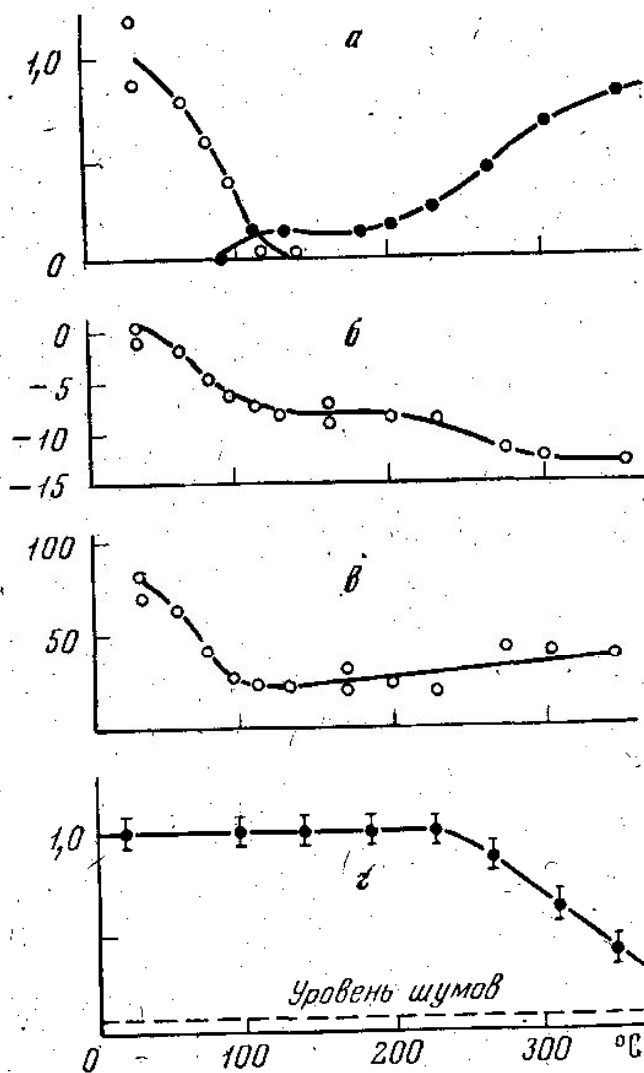


Рис. 3

центрами. Обнаруженная нами высокая устойчивость спиновых центров к адсорбции кислорода и других газов хорошо согласуется с рассмотренным выше явлением переориентирования разорванных связей внутри полупроводника — переориентацией волновой функции  $\Psi_1$ .

Процесс переориентирования разорванных связей и связанная с этим регибридизация орбиталей атомов второго слоя имеют активированный характер. По этой причине концентрация перевернутых связей на поверхности должна существенно зависеть от условий раскола, в первую очередь от температуры. Данные дифракции медленных электронов однозначно свидетельствуют о перестройке поверхности при прокаливании образцов Ge и Si после раскола. Этим, по-видимому, и объясняются некоторые расхождения в данных ЭПР, полученных на поверхности скола монокристаллов Ge [16] и на поверхностях, образованных дроблением монокристаллов в ультравакууме [1, 3]. При дроблении за счет значительных механических деформаций и локальных нагревов, подавляющее число разорванных связей перевернуто, и они неактивны в адсорбционном отношении. Поскольку в случае раскола кристалла механические напряжения и локальные нагревы значительно меньше, какая-то часть орбиталей неспаренных электронов сохраняет свою первоначальную ориентацию и может взаимодействовать с  $O_2$ . Авторы [16] наблюдали изменение формы линии ЭПР при адсорбции  $O_2$  на атомарно-чистой поверхности Ge.

Атомы Ge (Si) с перевернутыми разорванными связями, как было предположено [1—3], могут играть роль акцепторных ловушек. Заполнение этих ловушек связано с преодолением носителями заряда значительного активационного барьера. При дроблении кристаллов при повышенных температурах,  $300^\circ K$  для Ge и графита и  $700^\circ K$  для Si, мы наблюдали исчезновение спиновых центров, что связано с заполнением ловушек и возникновением двухэлектронных состояний, не наблюдаемых в ЭПР [1—3]. К такой же модели акцепторных ловушек позднее пришел и автор [7]. В [7] было обнаружено, что концентрация спиновых центров  $N_s$  очень мало меняется при объемном легировании Si. При переходе от вырожденного *n*-типа Si к вырожденному *p*-типу, когда уровень Ферми в объеме перемещается по всей ширине запрещенной зоны, величина  $N_s$  изменялась ничтожно. По-видимому, энергетические уровни рассматриваемых нами ловушек размещены в зоне проводимости. Барьер, отделяющий эти состояния от разрешенной зоны, связан с различной симметрией волновых функций.

Хемосорбция кислорода в первую очередь протекает на заполненных ловушках с образованием двойных связей  $-\overset{\cdot}{Si}=O$  ( $-\overset{\cdot}{Ge}=O$ ). Из-

меренные в [6] начальные теплоты хемосорбции  $O_2$  на атомарно-чистой поверхности Ge близки к энергии образования двойной связи  $Ge=O$  [21]. В масс-спектрах десорбции с поверхности Ge, содержащей хемосорбированный кислород, наблюдалось выделение молекул  $GeO$  [4]. Косвенные данные [5, 6] показывают, что процесс окисления Ge не элементарен и связан с промотирующим действием ничтожных примесей воды. По-видимому, молекулы  $H_2O$ , располагаясь вблизи заполненных ловушек благодаря своему поляризующему действию стимулируют переориентацию оборванных связей и выход их наружу. Связанная с хемосорбцией перестройка поверхности несколько изменит координационное окружение парамагнитных центров (пустых ловушек), что, возможно, и объясняет небольшие изменения параметров сигнала ЭПР при адсорбции  $O_2$  на Si, наблюдаемые в [7].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Киселев В. Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М., 1970.
2. Киселев В. Ф., Никитина О. В. ДАН СССР, 171, 374, 1966.
3. Демидович Г. Б., Киселев В. Ф., Никитина О. В. ДАН СССР, 205, 383, 1972.
4. Беляков Ю. И., Компаниец Т. Н. ЖТФ, 42, 1278, 1972.
5. Демидович Г. Б., Джанелидзе Р. Б., Киселев В. Ф. ФТП, 3, 629, 1969.
6. Демидович Г. Б., Киселев В. Ф. «Вестн. Моск. ун-та», физ., астрон., 14, 158, 1973.
7. Chung M. F. J. Phys. Chem. Sol., 32, 475, 1971.
8. Seiwatz R. Surf. Sci., 2, 473, 1964.
9. Taloni A., Haneman D. Surf. Sci., 10, 215, 1968.
10. Alstrup J. Phys. Stat. Sol. (b), 45, 209, 1971.
11. Hirabayashi K. J. Phys. Soc. Japan., 27, 1475, 1969.
12. Eastman D. E., Grobman W. D. Phys. Rev., Lett., 28, 1378, 1972; Wagner L. F., Spicer W. E. Phys. Rev. Lett., 28, 1381, 1972.
13. Aspens D. E., Handler P. Surf. Sci., 4, 353, 1968.
14. Бонч-Бруевич В. Л. ЖЭТФ, 61, 1168, 1971.
15. Haneman D. Phys. Rev., 170, 705, 1968.
16. Higinbotham J., Haneman D. Surf. Sci., to be published, 1973.
17. Bäurle F., Mönch W., Henzler M. J. Appl. Phys., 43, 3917, 1972.
18. Hanzler M. Adv. in Solid State Physics, 1971, p. 187.
19. Erbudak M., Fischer T. E. Phys. Rev. Lett., 29, 732, 1972.
20. Yndurain F., Rubio J. Phys. Rev., Lett., 26, 138, 1971.
21. Грин М., Ли М. Дж. Поверхностные свойства твердых тел. М., 1972, стр. 155.

Поступила в редакцию  
23.5 1973 г.

Кафедра общей физики  
для физического факультета  
Физический факультет  
Ярославского университета