

Предисловие

Предлагаемая читателю книга написана на основе лекций по отдельным разделам физики поверхностных явлений, прочитанных авторами для студентов, аспирантов и научных работников Московского Университета им. М.В. Ломоносова, а также ряда университетов России, Армении, Болгарии, Германии, Нидерландов и Украины. Книга выходит за рамки конспекта лекций и задумана как учебное пособие, ставящее своей целью ввести читателя в курс современных представлений о природе и механизме протекания разнообразных явлений на свободных поверхностях твердых тел и на границах между ними. Как мы покажем ниже, эти проблемы касаются самых различных областей естественных наук. Ввиду ограниченности объема учебного пособия в качестве ключевого направления мы выбрали рассмотрение основных особенностей электронных и молекулярных процессов, разыгрывающихся на поверхностях, а также взаимосвязей между этими процессами. В связи с бурным развитием микро- и наноэлектроники определенное предпочтение отдано явлениям, происходящим на поверхностях полупроводников. Это соответствует и научным интересам авторов книги. В книгу не включены явления на границе полупроводник-электролит, процессы, протекающие на поверхности при высоких (лазерных) уровнях фотовозбуждения поверхностной фазы, процессы на поверхностях ферроэлектриков, модельные теоретические расчеты и некоторые другие вопросы.

Для описания межфазных границ трудным является вопрос о символике обозначения тех или иных физических величин. Чтобы не нарушать принятую для описания молекулярных систем и электроники твердого тела символику, мы в каждом отдельном случае оговариваем смысл применяемых обозначений. Другая трудность связана с цитированием оригинальной и весьма обширной литературы. В соответствии с принятым в ряде учебников стилем изложения, мы старались избегать такого цитирования, оставляя лишь ссылки на заимствованный нами иллюстративный материал. Чтобы оправдаться перед коллегами за их "ограбление", лучше всего воспользоваться мудрым советом авторов книги "Физика полупроводников" проф. В.Л.Бонч-Бруевича и С.Г.Калашникова: при изложении основных законов физики мы редко цитируем оригинальные работы классиков (Ньютона, Фарадея, Эйнштейна и др.). Заметим, что большинство точных ссылок на использованные нами работы легко найти в монографиях, приведенных в конце книги. Фамилии авторов некоторых особенно важных для понимания содержания книги статей мы указываем в скобках.

Мы выражаем глубокую признательность рецензентам настоящей книги профессорам А.В.Ракову (Институт общей физики АН РФ) и С.Ф.Тимашеву (Физико-химический институт им. Л.Я.Карпова). За ценные замечания мы сердечно благодарим профессоров кафедры П.К.Кашкарова и Г.С.Плотникова, всех коллег за крайне продуктивные дискуссии по обсуждаемым вопросам и конструктивные советы, а также Г.Б.Демидовича и О.В.Никитину за помощь в подготовке рукописи.

Авторы признательны коллегам ведущих научных центров, связанных с проблемами поверхности (Москва, Санкт-Петербург, Новосибирск, Киев) за многолетние и крайне полезные дискуссии.

Авторы благодарят международный фонд фундаментальных исследований Дж. Сороса и фонд "Российские Университеты" за финансовую поддержку.

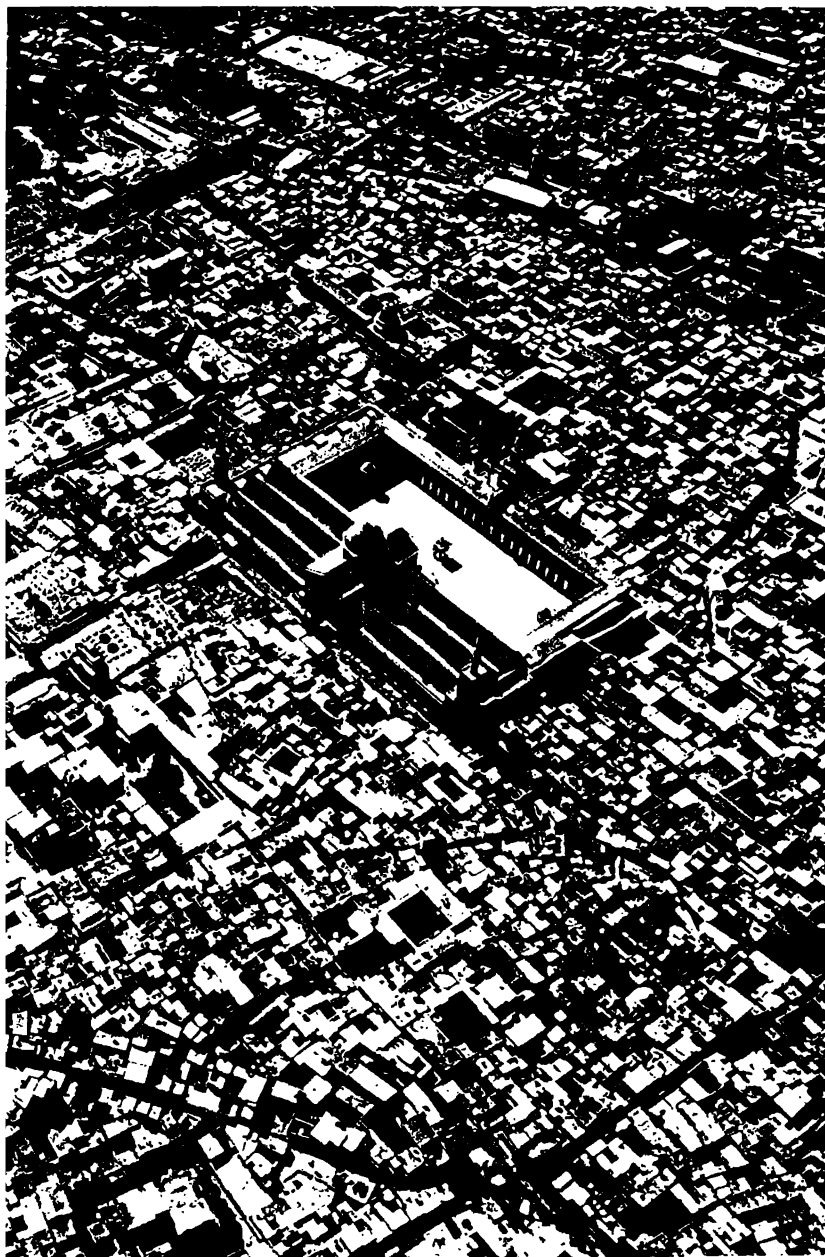
В.Ф.Киселев

С.Н.Козлов

А.В.Зотеев

Список принятых основных сокращений

- АСН – атомно-силовой наноскоп
АПЭС – адсорбционные поверхностные электронные состояния
БС – быстрые состояния
ГВГ – генерация второй гармоники
ДАМП – дифракция атомных и молекулярных пучков
ДАС – донорно-акцепторная связь
ДБЭ – дифракция быстрых электронов
ДМЭ – дифракция медленных электронов
ИК – инфракрасный (диапазон)
КРП – контактная разность потенциалов
ЛД – ловушки диэлектрика
ЛКАО – линейная комбинация атомных орбиталей
ЛПС – локальная плотность состояний
МНПВО – многократно нарушенное полное внутреннее отражение
МСВИ – масс-спектро스코пия вторичных ионов
МСГ – медленные состояния границы раздела
ОПЗ – область пространственного заряда
ПД- центры – протонодонорные центры
ПИМ – полевой ионный микроскоп
ПЭС – поверхностные электронные состояния
ПЭМ – просвечивающий электронный микроскоп
РОР – резерфордское обратное рассеяние
РС – рекомбинационные состояния
РСГУ – релаксационная спектроскопия глубоких уровней
РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
РЭМ – растровый электронный микроскоп
СВЧ – сверхвысокая частота
СТМ – сканирующий туннельный микроскоп
СТС – сверхтонкая структура
СЭПЭ – спектроскопия энергетических потерь электронов
ТД – термодесорбция
УФС – ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия
УФС УР – ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия
с угловым разрешением
ЭА-центры – электроноакцепторные центры
ЭД-центры – электронодонорные центры
ЭОС – электронная оже-спектроскопия
ЭПР – электронный парамагнитный резонанс
ЭФС – электрон-фотонная спектроскопия
ЯМР – ядерный магнитный резонанс



Введение

1. Краткие исторические сведения

Первое серьезное соприкосновение физиков с проблемой поверхности твердого тела произошло в XIX веке. Отметим два открытия, связанные с именем великого М. Фарадея: 1) в 1833 г. он показал, что в присутствии губчатой платины реакция водорода и кислорода с образованием воды протекает при аномально низкой температуре, т.е. впервые установил *каталитическое действие поверхности*; 2) обнаружив в 1860 г. крайне низкий коэффициент трения на поверхности льда, он объяснил это существованием квазижидкой пленки воды на поверхности льда при температуре ниже точки плавления. Уже в этих работах было отмечено влияние поверхности как на химические, так и на физические явления. Как мы увидим ниже, в исследовании межфазных явлений не может быть двух независимых аспектов — химического и физического. Только совместные усилия физиков и химиков позволяют глубоко понять механизм сложных процессов, разыгрывающихся на границах различных фаз.

Другой яркой фигурой в науке второй половины XIX века был И. Лэнгмюр. Его фундаментальные исследования поведения разреженных газов в присутствии горячих металлических поверхностей и первые надежные измерения работы выхода электронов создали основу таких разделов науки о поверхности, как термоионная эмиссия, хемосорбция и гетерогенный катализ. В начале XX в. вместе со своей сотрудницей К. Блоджетт он провел блестящие исследования ориентированных пленок органических молекул на поверхности и открыл науке новый необычный мир явлений в двумерных системах. В 1932 г. эти работы были удостоены Нобелевской премии. *Пленки Лэнгмюра—Блоджетт* через 80 лет начинают с успехом использоваться в микро- и оптоэлектронике.

Теоретические основы описания гетерофазных систем и межфазных границ были заложены в классических термодинамических исследованиях Дж.У. Гиббса (1877 г.). На базе этих работ успешно начала развиваться *термодинамика поверхностных явлений*.

Уже в конце прошлого века было известно, что межфазные границы оказывают сильное влияние на электрические свойства тонких пленок и нитей (Дж. Томсон), а также на параметры контакта полупроводник—металл (нобелевский лауреат К. Браун). Интерес к электронным процессам на межфазных границах резко возрос после открытия *транзисторного эффекта* (Дж. Бардин, В. Браттайн, В. Шокли, 1948—1949 гг.). С этого времени зародилось новое самостоятельное направление науки о поверхности — *электроника поверхности*, которая начала бурно развиваться в связи с возникновением

планарной технологии и микроэлектроники. В эти же 40–60-е годы Ф. Волькенштейн и К. Хауффе, рассматривая адсорбированные атомы и молекулы как "поверхностную примесь" полупроводника, теоретически установили тесные взаимосвязи между электронными процессами в поверхностной фазе и адсорбционно-каталитическими процессами на поверхности. Тем самым был переброшен первый мостик между проблемами физики и химии поверхности.

Долгое время развитие физики и химии поверхности сдерживало отсутствие совершенных методов очистки поверхности, анализа структуры и химического состава поверхностной фазы. Это часто приводило к невоспроизводимости экспериментальных данных. Серьезный перелом наступил в 60–70-е годы благодаря созданию совершенных сверхвысоковакуумных установок, развитию дифракционных методов исследования структуры открытых граней кристаллов и появлению новых высокочувствительных методов электронной спектроскопии. В значительной мере широкому использованию сверхвысоковакуумных систем способствовали космические программы. Родилась новая область науки о поверхности — физика атомарно-чистых поверхностей. Последнее, естественно, несколько не уменьшило актуальность исследования реальных поверхностей и межфазных границ, атомные и электронные процессы на которых во многих случаях определяют функционирование интегральных систем переработки информации, преобразователей солнечной энергии, сенсорных систем и многих других устройств современной техники.

Сейчас трудно назвать какой-либо раздел естественных наук, который в той или иной степени не касался бы явлений на границах раздела твердых фаз. Не говоря уже об электронике и каталитической химии, проблема поверхности остро интересует специалистов в области конструкционных материалов (порошковая металлургия), магнитологов (новые магнитные материалы), оптиков и радиофизиков (плёночные слоистые структуры). Даже специалисты в области ядерной физики вынуждены иметь дело с явлениями на поверхности (проблема второй стенки термоядерного реактора). Большая армия биологов, геофизиков и геохимиков интенсивно изучает сложные межфазные процессы в мембранах клеток, в пористых неорганических и органических веществах. Чрезвычайно большое значение имеют технические аспекты физики поверхности в электронной и космической технике, в таких современных технологиях, как молекулярная эпитакия, ионное легирование, лазерная обработка материалов и др.

Как мы отмечали в предисловии, центральное место в книге занимают вопросы электроники поверхности и ее взаимосвязи с поверхностными атомными и молекулярными процессами. Микро- и

оптоэлектроника 90-х годов неудержимо стремится к увеличению степени интеграции твердотельных систем переработки информации и к резкому уменьшению размеров отдельных компонентов этих систем. Зарождается нано- и молекулярная электроника; размеры элементов интегральных схем начинают приближаться к размерам малых кластеров из атомов и молекул. При этом резко возрастает вклад во все протекающие процессы поверхностей раздела между различными фазами. Физика этих систем становится неадекватной физике массивных твердых тел, проблемы поверхностных явлений приобретают все большую актуальность. Прогнозы специалистов свидетельствуют, что XXI век станет веком расцвета нанoeлектроники и не только в информатике, но и в других разнообразных областях жизнедеятельности человека. Мы солидарны с энтузиазмом доктора Эрика Дресслера (IBM, США), указывающего на возможности внедрения нанoeлектроники и нанороботов в биологию и медицину: генную инженерию, диагностику и управление кровеносной системой, искусственное кодирование и многое другое. Несомненно, что прогресс в области нанoeлектроники тесно связан с успехами физико-химии поверхности.

2. Выбор физической модели поверхности. Структура курса

Поверхность является одним из основных дефектов трехмерной структуры кристалла — классического объекта в физике твердого тела. Обрыв химических связей на поверхности приводит к изменению координационной сферы поверхностных атомов и регибридизации их валентных орбиталей. В результате этого: 1) возникают новые (*собственные*) квантовые локализованные *поверхностные электронные состояния* (ПЭС), выполняющие роль центров захвата и рекомбинации свободных носителей заряда; 2) изменяются эффективные заряды поверхностных атомов, порядок их расположения и межатомные расстояния; 3) появляются дополнительные деформации и 4) изменяется фононный спектр. Нарушенная структура поверхности не может скачком перейти к упорядоченной структуре объема кристалла и, следовательно, должна существовать конечная трехмерная переходная область. Поэтому, говоря о поверхности, следует рассматривать ее не как геометрическую плоскость (x , y), а как трехмерную поверхностную фазу, ряд физических свойств которой отличен от объемных. В дальнейшем понятие "*поверхность*" мы часто будем использовать не только для свободной поверхности, но и для межфазных границ, разделяющих соприкасающиеся твердые тела.

Любая поверхностная фаза в той или иной степени неоднородна. Ее гетерогенность обусловлена рядом взаимосвязанных факторов:

1. Геометрическая и структурная неоднородность. Она связана с выходом на поверхность граней кристалла, обладающих неодинаковой химической активностью по отношению к внешней среде. Кроме того, ее создают выходы дислокаций и других макроскопических дефектов, возникающих в процессе образования поверхности или при



а



б



в

Рис. 1. Изображение предварительно отполированной поверхности монокристалла меди в растровом электронном микроскопе после ионной бомбардировки под разными углами к ней (а и б) (увеличение $\sim 10^4$); в — изображение участка 50×50 нм той же поверхности, полученное с помощью сканирующего туннельного микроскопа после специальной обработки, выравнивающий рельеф. Видны моноатомные ступеньки и отдельные точечные дефекты

тех или иных активных воздействиях: например, ступеньки роста, поры, микротрещины и др. Протяженность структурных неоднородностей может составлять от десятка нанометров до микронов. Самая совершенная полировка в ряде случаев сопровождается образованием аморфных слоев на поверхности (слои Белби). Такие слои часто образуются и при ионном травлении поверхности. Яркие примеры *экстремальных* проявлений геометрической неоднородности дают электронномикроскопические фотографии, представленные на рис. 1, а, б. На поверхности часто повышена, по сравнению с объемом, концентрация точечных дефектов — вакансий, атомов в междоузлиях, примесных атомов внедрения или замещения и т.д., а также их агрегатов.

2. Химическая неоднородность. Благодаря взаимодействию координационно- или валентноненасыщенных поверхностных атомов и точечных дефектов с молекулами внешней среды, в процессе генезиса поверхности в поверхностной фазе возникают самые различные химические

комплексы, прочно связанные с твердым телом. Во многих случаях после соответствующих обработок на поверхности образуется новая фаза с отличным от исходного твердого тела химическим составом, например, оксидные пленки на поверхности многих полупроводников и металлов.

3. Неоднородность электронных свойств. Благодаря высокой дефектности поверхности, присутствию на ней разнообразных химических комплексов, возникает широкий спектр несобственных *ПЭС*, который накладывается на спектр собственных локализованных состояний, связанных с обрывом кристаллической решетки. Всем этим состояниям в запрещенной зоне кристалла соответствует достаточно плотный, чаще непрерывный спектр локальных уровней. Для простоты мы не будем пока касаться вопроса о неоднородности поля деформаций и фононов.

Из всего сказанного видно, что существование поверхности вносит огромные осложнения в физику кристаллов. Недаром В. Паули, а затем и другие исследователи образно говорили, что поверхность создал сам дьявол. Замечательный голландский график М.Эшер наглядно, с нашей точки зрения, изобразил эту "дьявольскую" ситуацию в своей знаменитой гравюре "Рыбы и птицы", представленной на форзаце этой книги. Он, конечно, не догадывался о всех сложностях физики поверхности и руководствовался исключительно интуицией художественного воображения. Но на путях исследования поверхности и нам, поклонникам точных наук, также нередко придется обращаться к интуиции.

Для того, чтобы найти какие-то общие закономерности в этой сложной ситуации, необходимо обратиться к моделям, которые правильно отражали бы общие для поверхностных фаз закономерности, пренебрегая в первом приближении более частными деталями.

Естественно, самой простой является модель однородной поверхности, которая часто используется во всех практических аспектах физики поверхности. Предполагается, что все физические свойства — расположение атомов, распределение их эффективных зарядов и зарядов *ПЭС* — однородны в плоскости поверхности (X, Y). Она характеризуется средними эффективными значениями макроскопического электрического поля, поверхностного заряда, потенциала и т.д. Рассматриваются только изменения этих физических параметров по нормали к поверхности (вдоль оси Z). Таким образом, задача из трехмерной становится одномерной. Энергетический спектр *ПЭС* характеризуется феноменологическими параметрами: концентрациями, энергетическими положениями и сечениями захвата электронов и дырок.

Такая модель поверхности обычно используется при рассмотрении поверхностных электронных явлений. Феноменологический подход к проблеме позволил последовательно и достаточно полно описать основные закономерности разнообразных электронных процессов, разыгрывающихся на поверхности твердого тела и на межфазных границах. В рамках теоретических представлений удалось установить важные взаимосвязи между макроскопическими свойствами поверхности и параметрами *ПЭС*, определяющие такие фундаментальные процессы, как захват и рекомбинацию носителей заряда, их транспорт в поверхностных фазах. Показано, что все эти взаимосвязи существенно изменяются при переходе от монокристаллов к системам с пониженной размерностью, когда размеры самих объектов начинают приближаться к характеристическим длинам электронной подсистемы твердого тела. Это кластеры вещества, нитевидные структуры и тонкие пленки: нуль- ($0D$), одно- ($1D$) и двумерные ($2D$) структуры микро- и нанoeлектроники.

Взглянув на рис.1, *а* и *б*, читатель видит, насколько грубым в ряде случаев может оказаться приближение однородной поверхности, и у него, естественно, возникает вопрос о правомерности применения такого подхода. На самом деле на этом рисунке мы умышленно представили экстремально трудный для теоретического описания случай "красивого горного рельефа" некоторых поверхностей, чтобы подчеркнуть особенности рассмотрения поверхностных фаз. К счастью, после специальных обработок, таких как травление, вакуумный отжиг и т.д., удастся существенно сгладить рельеф поверхности. Небольшие участки поверхности в итоге могут быть практически идеально гладкими (см. рис.1, *в*). Такие участки становятся доступными для многих электрофизических исследований. При интерпретации экспериментальных данных не следует забывать, однако, о возможной неадекватности изучаемой поверхности и ее теоретической модели.

Следующий этап в описании поверхности — рассмотрение статистического распределения локальных электрических полей на поверхности и их влияния на макроскопические поверхностные электронные характеристики. Определенные перспективы в этом направлении открывает современная электронная теория неупорядоченных систем.

Любые модели однородной и неоднородной поверхности бесплодны, если их рассматривать в отрыве от экспериментальных исследований структуры и свойств поверхности, природы *ПЭС* и механизмов их взаимодействия с носителями заряда. Только эксперимент позволяет установить пути протекания поверхностных электронных процессов и указать реальные способы управления ими. Раскрытие механизма элементарных процессов на поверхности — не-

обходимый этап разработки общей микроскопической теории межфазных электронных явлений. В связи со сказанным мы попытались представить сжатый обобщающий анализ современных методов исследований атомной структуры поверхности на границе с вакуумом, ее химического состава, динамики колебаний поверхностных атомов и электронных свойств.

В реальных условиях поверхность взаимодействует с атомами и молекулами окружающей среды. Последние изменяют спектр существующих ПЭС и создают систему новых адсорбционных ПЭС. Адсорбированные молекулы влияют не только на электронные свойства поверхностей, но и на их фононные спектры и деформации. Экспериментальным исследованиям в книге также уделено большое внимание.

Центральное место в книге занимают вопросы взаимосвязи молекулярных и электронных процессов в поверхностных фазах. Именно эти взаимосвязи определяют многие кооперативные свойства поверхностей и межфазных границ, в частности, различные типы их гетерогенности. Кооперативные поверхностные явления начинают широко использоваться не только в микроэлектронике, но и в преобразователях солнечной энергии, в разного рода сенсорных устройствах и в ряде химических процессов.

Глава 1

Область пространственного заряда

1.1. Область пространственного заряда в термодинамическом равновесии

1.1.1. Возникновение областей пространственного заряда в ограниченных кристаллах. Общий теоретический подход к проблеме электронной структуры приповерхностных областей ограниченных кристаллов, как и электронной структуры объема твердого тела, базируется на решении уравнения Шредингера. Гамильтониан в этом уравнении содержит члены, учитывающие взаимодействие всех атомных ядер и всех электронов между собой. Ввиду необычайной сложности уравнения, в которое входят координаты всех ядер и всех электронов кристалла, его точное решение невозможно. Главная трудность состоит в необходимости учета энергии межэлектронного взаимодействия, которая зависит от координат всех электронов. Для того, чтобы как-то обойти эту проблему, теоретикам приходится делать различные упрощающие предположения и, по образному выражению Дж. Займана, строить всевозможные “воздушные конструкции”, степень адекватности которых выясняется только в результате сопоставления с экспериментом.

Простейшая и исторически первая *модель свободных электронов* Зоммерфельда, в которой пренебрегают потенциальной энергией электронов, тем не менее позволила неплохо объяснить электрические свойства металлов и связь электропроводности с теплопроводностью. К сожалению, для ограниченных кристаллов эта модель, строго говоря, неприменима, поскольку в ней отсутствует учет сил, удерживающих электроны в твердом теле, и они должны были бы “выливаться” через поверхность. Это очевидное несоответствие обходят формальным введением некоего гипотетического барьера на границе кристалла (модель свободного электронного газа в “потенциальном ящике”). Как и для обычного газа в замкнутом сосуде, распределение электронов по всему кристаллу в этой модели совершенно однородно.

Ближе к реальной ситуации *модель “желе”*, в которой учитывается взаимодействие электронной и ионной подсистем, однако дискретные ионные остовы кристаллической решетки металла искусственно заменяются равномерно распределенным по объему положительным зарядом такой же величины. Возможность такого упрощения основана на том, что из-за эффектов экранирования потенциала ионных остовов электроны проводимости в металле рассеиваются

решеткой достаточно слабо. Из модели "желе" следует, что функция распределения электронов не ограничена в пространстве геометрической поверхностью, а частично проникает за ее пределы. Кроме того, вблизи поверхности эта функция осциллирует с периодом, характеризующимся фермиевской длиной волны $\lambda_F = (\pi/3n)^{1/3} \approx n^{-1/3}$. Для типичной концентрации свободных электронов в металле $n = 10^{22} \text{ см}^{-3}$ фермиевская длина волны λ_F составляет доли нм. Таким образом, модель "желе" предсказывает, что протяженность области, в которой нарушена электронейтральность в металлах, порядка одной постоянной кристаллической решетки.

Осцилляции электронной плотности вблизи поверхности металла, так называемые "фриделевские осцилляции", напоминают картину дифракции световых волн на полуплоскости. Сходство это не случайно. Свободно перемещаться в металлах и вырожденных полупроводниках могут только электроны с энергиями, близкими к энергии Ферми, образующие практически монокроматические волны. Интерференция этих волн на границе металла и приводит к возникновению фриделевских осцилляций.

Сопоставление результатов расчетов поверхностного натяжения металлов, выполненных на основе модели "желе", с экспериментальными данными, позволило заключить, что эта модель адекватна только для щелочных металлов с достаточно низкой электронной плотностью ($n \leq 2,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$). Для металлов с более высокой концентрацией электронов, в которых среднее расстояние между свободными электронами и ионами решетки мало, пренебрегать периодическим потенциалом кристаллической решетки уже нельзя.

Достаточно общий подход к проблеме электронных свойств как объема, так и приповерхностных областей твердых тел базируется на *зонной теории*. В основе этой теории лежит *одноэлектронное приближение*, в котором считается, что: 1) электрон движется в строго периодическом электрическом поле кристаллической решетки; 2) атомные ядра в узлах кристаллической решетки из-за относительно большей массы неподвижны (*адиабатическое приближение*); 3) взаимодействие между свободными электронами учитывается введением эффективного одноэлектронного самосогласованного потенциала $V_e(r)$. Последнее, собственно, и позволяет свести многоэлектронную задачу к одноэлектронной.

Зонная теория оказалась чрезвычайно плодотворной в применении к твердым телам различных типов — металлам, полуметаллам, полупроводникам и диэлектрикам. В квантовой теории твердого тела разработаны эффективные методы расчета энергетических зон, которые в ряде случаев дают результаты, хорошо согласующиеся с экспе-

риментом. Проведены также расчеты энергетического спектра ограниченных кристаллов. Оказалось, что появление поверхности не приводит к изменению структуры энергетических зон делокализованных по всему кристаллу состояний, возникают лишь новые, локализованные на границе раздела поверхностные электронные состояния — *ПЭС*, которые будут предметом подробного обсуждения в дальнейшем. Здесь же для нас существенно лишь, что на *ПЭС* может быть локализован электрический заряд. Ввиду электронейтральности кристалла в целом, в его приповерхностной области накапливается "компенсирующий" заряд противоположного знака — возникает *область пространственного заряда (ОПЗ)*. Кроме того, нарушение электронейтральности приповерхностной области (вблизи границы раздела фаз) может происходить под действием внешнего или "внутреннего" (контактная разность потенциалов) электрического поля, а также накопления на поверхности не только электронного, но и ионного заряда.

В этом разделе мы будем обсуждать общие свойства и параметры *ОПЗ* — протяженность, характер зависимости потенциала от расстояния до поверхности, заряд, концентрацию свободных электронов и дырок и др., — которые не зависят от конкретной причины возникновения *ОПЗ*. С точки зрения практических приложений, а также возможностей экспериментального исследования наибольший интерес представляют полупроводники, поэтому в дальнейшем мы в основном будем ориентироваться на этот класс материалов. В применении к металлам представление об *ОПЗ*, как о слое макроскопической толщины, неприемлемо; но уже для полуметаллов, концентрация свободных носителей заряда в которых на несколько порядков меньше, использование соответствующих представлений не лишено смысла. Для большинства диэлектриков основные качественные результаты изложенной ниже "классической" теории *ОПЗ* также сохраняют силу. Некоторые особенности широкозонных материалов с высокой степенью ионности, таких как $A^{IV}B^{VI}$ и ряда соединений $A^{III}B^{IV}$ связаны с тем, что электронные состояния в валентной зоне этих кристаллов уже нельзя рассматривать как делокализованные, а скорее как принадлежащие отдельным атомам. Электронный перенос в таких веществах осуществляется путем перескоков между соседними атомами — по механизму прыжковой проводимости — см. п. 2.7.3. Кроме того, в соединениях со значительной долей ионности часто нарушается адиабатическое приближение — электрон или дырка своим кулоновским полем поляризует решетку и возникает новое, энергетически более выгодное (так называемое поляронное) состояние. Различают поляроны большого радиуса, область локализации которых R_n существенно больше постоянной решетки a , и малого радиуса ($R_n \approx a$). Движение поляронов малого радиуса при низких температурах

можно рассматривать как перенос по узкой поляронной зоне, а при более высоких — по механизму активированных перескоков. В твердых телах с нарушенным дальним порядком (аморфных, стеклообразных материалах) не выполняется первое приближение зонной теории. Тем не менее, как это будет ясно из раздела 2.7.3, многие свойства ОПЗ в этих веществах остаются такими же, как в кристаллах.

1.1.2. Основное уравнение ОПЗ. Основные закономерности формирования ОПЗ можно продемонстрировать в модели однородной поверхности, предполагая, что электрическое поле в кристалле и все зависящие от него параметры являются функциями только одной координаты "z", в направлении нормали к поверхности ($z = 0$) — рис.1.1.

Воспользуемся одномерным уравнением Пуассона

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} = -\frac{1}{\epsilon\epsilon_0}\rho(z), \quad (1.1)$$

где $\psi(z)$ — электростатический потенциал (его величина в объеме кристалла принимается равной нулю), $\rho(z)$ — плотность объемного заряда, ϵ — диэлектрическая проницаемость, ϵ_0 — электрическая постоянная.

Плотность объемного заряда в кристалле в общем случае складывается из зарядов свободных электронов, свободных дырок и заряженных донорных и акцепторных примесей:

$$\rho(z) = q[p(z) - n(z) + N_D^+(z) - N_A^-(z)] \quad (1.2)$$

здесь q — величина элементарного заряда, $n(z)$, $p(z)$ — концентрации электронов и дырок, $N_D^+(z)$, $N_A^-(z)$ — концентрации ионизированных доноров и акцепторов.

Принципиальные особенности формирования ОПЗ можно выяснить, упростив по возможности математическую сторону задачи (Гаррет, Брэттен) введением допущений об отсутствии вырождения газа свободных носителей заряда и о полной ионизации примесей в объеме кристалла и в ОПЗ.

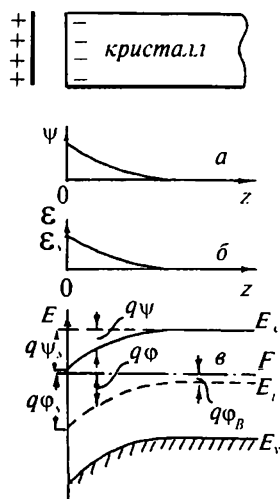


Рис.1.1. Характер зависимостей от координаты электростатического потенциала (а), напряженности электрического поля (б) и энергии электронов у потолка валентной зоны E_v и дна зоны проводимости E_c (θ) для кристалла в полс положительно заряженной плоскости. F и E_i — положения уровня Ферми в рассматриваемом и собственном полупроводнике

Первое допущение позволяет пользоваться статистикой Максвелла — Больцмана и считать, что

$$\begin{aligned} n(z) &= n_0 \exp(q\psi/kT) = n_0 \exp(Y) \\ p(z) &= p_0 \exp(-q\psi/kT) = p_0 \exp(-Y), \end{aligned} \quad (1.3)$$

где n_0 и p_0 — равновесные концентрации электронов и дырок в объеме, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, $Y(z) = q\psi(z)/kT$ — безразмерный потенциал. Положительные величины Y соответствуют понижению энергии электронов вблизи поверхности — изгиб энергетических зон вниз — рис.1.1. До тех пор, пока напряженность электрического поля в ОПЗ значительно меньше внутриатомной ($\sim 10^8$ – 10^9 В/см), присутствие макроскопического электрического поля вызывает смещение всех энергетических уровней на одну и ту же величину $-q\psi(z) = -kTY(z)$.

Второе допущение позволяет считать, что концентрации ионизированных доноров и акцепторов равны их полным концентрациям $N_D^+(z) = N_D$, $N_A^-(z) = N_A$. Учитывая, что в объеме кристалл электронейтрален ($\rho = 0$) и, следовательно, $N_D - N_A = n_0 - p_0$, имеем вместо (1.2)

$$\rho(z) = q\{[p(z) - p_0] - [n(z) - n_0]\} = q[p_0(e^{-Y} - 1) - n_0(e^Y - 1)]. \quad (1.4)$$

Введем безразмерный параметр, характеризующий степень несовместности материала $\lambda = p_0/n_i = n_i/n_0$, где n_i — концентрация собственных носителей заряда, и преобразуем уравнение Пуассона (1.1)

$$\frac{d^2 Y}{dz^2} = L_{Di}^{-2} [\lambda(e^{-Y} - 1) - \lambda^{-1}(e^Y - 1)], \quad (1.5)$$

где $L_{Di} = (\epsilon\epsilon_0 kT / 2q^2 n_i)^{1/2}$

Порядок дифференциального уравнения (1.5) можно понизить введением функции $\zeta = dY/dz$, после чего оно легко интегрируется. Решение имеет вид

$$\frac{dY}{dz} = \mp \frac{F(\lambda, Y)}{L_D}, \quad (1.6)$$

где

$$F(\lambda, Y) = \left\{ \frac{2}{\lambda + \lambda^{-1}} [\lambda(e^{-Y} - 1) + \lambda^{-1}(e^Y - 1) + Y(\lambda - \lambda^{-1})] \right\}^{1/2} \quad (1.7)$$

$$L_D = L_{Di} \left(\frac{2}{\lambda + \lambda^{-1}} \right)^{1/2} = \left[\frac{\epsilon\epsilon_0 kT}{q^2(n_0 + p_0)} \right]^{1/2} \quad (1.8)$$

Параметр L_D называется дебаевской длиной экранирования; для собственного материала $\lambda = \lambda^{-1} = 1$ и $L_D \equiv L_{Di}$. Знак производной dY/dz в соотношении (1.6) положителен, если энергетические зоны изогнуты вверх ($Y < 0$) и отрицателен при $Y > 0$ (изгиб зон вниз).

Первое слагаемое в (1.7) обусловлено присутствием в ОПЗ свободных дырок; второе — свободных электронов; третье — ионизированных примесей. Для собственного полупроводника ($\lambda = 1$) последнее слагаемое отсутствует.

1.1.3. Электрическое поле в ОПЗ и на границе раздела. Из уравнения (1.6) следует, что напряженность макроскопического электрического поля в любой плоскости ($z = \text{const}$), в том числе непосредственно на поверхности ($z = 0$) можно вычислить по формулам

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(z) &= -\frac{kT}{q} \frac{dY}{dz} \Big|_z = \pm \frac{kT}{q} \frac{F[\lambda, Y(z)]}{L_D} \\ \mathcal{E}_s &= -\frac{kT}{q} \frac{dY}{dz} \Big|_0 = \pm \frac{kT}{q} \frac{F(\lambda, Y_s)}{L_D} \end{aligned} \quad (1.9)$$

где введено обозначение $Y_s \equiv Y(0)$ и $\mathcal{E}_s \equiv \mathcal{E}(0)^*$. Соответственно, полный заряд ОПЗ в расчете на единицу поверхности равен

$$Q_{SC}(\lambda, Y_s) = -e\epsilon_0 \mathcal{E}_s = \pm qn_i (\lambda + \lambda^{-1}) L_D F(\lambda, Y_s) \quad (1.10)$$

Если ОПЗ образовалась за счет накопления заряда на поверхности, то из электронейтральности всего кристалла следует, что поверхностная плотность заряда $Q_S(\lambda, Y_s) = -Q_{SC}(\lambda, Y_s)$.

Часто в литературе вводят безразмерный объемный потенциал $u_B = -\ln \lambda$; ему соответствует размерная величина $\phi_B = (kT/q) \cdot u_B$. Легко показать, что в отсутствии вырождения $u_B = (F - E_i)/kT$ где F и E_i — положение уровней Ферми в рассматриваемом и собственном кристаллах. Соответствующие потенциалы в ОПЗ $u \equiv \frac{q\phi}{kT}$ и на поверхности $u_s \equiv \frac{q\phi_s}{kT}$ отличаются от $Y \equiv \frac{q\psi}{kT}$ и $Y_s \equiv \frac{q\psi_s}{kT}$ на величину объемного потенциала u_B — см. рис. 1.1.

Подчеркнем, что полученные выше результаты не могут быть применены для систем с вырождением или при неполной ионизации примесей в объеме или ОПЗ. В этих ситуациях при решении уравнения Пуассона (1.1) приходится пользоваться статистикой Ферми — Дирака. Принципиальных проблем при этом не возникает, однако

*) Здесь и в дальнейшем индексом "s" мы будем снабжать физические величины, относящиеся непосредственно к поверхности, т.е. при $z = 0$.

математическая сторона задачи существенно усложняется. При неполной ионизации примесей нужно также располагать сведениями о концентрациях и положениях энергетических уровней всех примесей в объеме кристалла.

1.1.4. Электростатическое экранирование свободными носителями заряда. Область пространственного заряда как-бы "экранирует" электронейтральный объем кристалла от внешнего поля. Из соотношения (1.6) ясно, что чем больше параметр L_D , тем меньше при прочих равных условиях производная dY/dz и, следовательно, на большую глубину проникает электрическое поле в твердое тело.

Более точно физический смысл дебаевской длины экранирования можно выяснить, анализируя случай малых изгибов зон ($|Y| \ll 1$). Используя разложение экспонент в степенные ряды и ограничиваясь квадратичными членами, легко показать, что в этих условиях $F(\lambda, Y) \equiv Y$ и решение (1.6) имеет вид

$$|Y| = |Y_S| \exp(-z/L_D) \quad (1.11)$$

Приведем количественные оценки величины L_D в нескольких случаях. Для типичного полупроводника — несобственного кремния n -типа ($\epsilon = 11,9$; $n_0 = 10^{15} \text{ см}^{-3}$) при комнатной температуре $L_D \approx 0,13 \text{ мкм}$. При увеличении концентрации свободных носителей заряда до $n_0 = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (такая концентрация свободных электронов характерна для полуметалла висмута) вычисление по формуле (1.8) приводит к значению $L_D = 6 \text{ нм}$; для концентрации $n_0 = 10^{22} \text{ см}^{-3}$ (металл) — $L_D < 0,1 \text{ нм}$.

Два последних числа следует рассматривать как сугубо ориентировочные, поскольку соотношение (1.8) получено в предположении, что вырождение отсутствует. Для металлов и вырожденных полупроводников тепловую энергию kT следует заменить на энергию Ферми^{*)}, а под ϵ понимать диэлектрическую проницаемость одной решетки, без электронного вклада (обычно $\epsilon \approx 1$). Такой расчет дает для алюминия ($F = 11,6 \text{ эВ}$, $n_0 = 1,8 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$) дебаевскую длину экранирования $L_D \approx 0,05 \text{ нм}$.

При уменьшении концентрации свободных носителей заряда L_D быстро увеличивается. Например, для собственного кремния ($n_i \approx 1,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$) при $T = 300 \text{ К}$ $L_D \approx 25 \text{ мкм}$, а для собственного арсенида галлия с концентрацией носителей заряда $n_i = 1,5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$ при комнатной температуре $L_D > 2 \text{ мм}$.

1.1.5. Экранирование локализованными носителями заряда. В случае широкозонных полупроводников и диэлектриков с концентрацией свободных носителей заряда $n < 1 \text{ см}^{-3}$ из формулы (1.8) по-

^{*)} Точные расчеты показывают, что kT нужно заменить на $2F/3$.

лучаются гигантские величины L_D порядка метра и более. На самом деле дебаевская длина экранирования даже для хороших диэлектриков значительно меньше. Причина этого несоответствия состоит в игнорировании возможности экранировки внешнего поля носителями заряда, локализованными на глубоких уровнях.

Пусть, например, в кристалле, помимо полностью ионизированных доноров и акцепторов, имеются непрерывно распределенные по энергии уровни дефектов, плотность которых N_t (в расчете на единицу объема и интервал энергии kT) постоянна. В этом случае $\rho(z) \equiv q\{[p(z) - p_0] - [n(z) - n_0] - N_t Y\}$. При малых изгибах зон $|Y| \ll 1$ это выражение можно упростить: $\rho(z) \equiv qY(p_0 + n_0 + N_t)$

Ясно, что в решении (1.6)–(1.8) вместо величины $(n_0 + p_0)$ будет фигурировать $(n_0 + p_0 + N_t)$ и, следовательно, длина экранирования Дебая в рассматриваемом случае

$$L_D = \left[\frac{\epsilon \epsilon_0 kT}{q^2 (n_0 + p_0 + N_t)} \right]^{1/2} \quad (1.12)$$

Даже при небольшой плотности глубоких дефектов $N_t = 3,8 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$. эВ⁻¹ ($10^9 \text{ см}^{-3}/kT$ при $T = 300\text{K}$), что соответствует среднему расстоянию между глубокими центрами в ОПЗ в десятки нанометров, длина экранирования Дебая в диэлектрике ($\epsilon = 4$; $n_0, p_0 \ll N_t$) будет всего 75 мкм.

Очевидно, что при любом распределении глубоких центров по энергии участвовать в электростатическом экранировании будут лишь те из них, энергетические уровни которых находятся вблизи уровня Ферми, так что под N_t в формуле (1.12) следует понимать плотность именно таких состояний в ОПЗ.

В диэлектриках с заметной ионной проводимостью электростатическое экранирование, по крайней мере частично, может осуществляться за счет накопления ионного заряда в приповерхностной области. В итоге дебаевская длина экранирования станет еще меньше.

1.2. Пространственные характеристики ОПЗ

1.2.1. Типы ОПЗ. В зависимости от направления и величины изгиба энергетических зон различают три типа ОПЗ: обогащение, обеднение и инверсию. Если концентрация основных носителей заряда в ОПЗ больше, чем в объеме кристалла, говорят об обогащении, если наоборот — об обеднении или инверсии.

Для иллюстрации на рис.1.2 показана зонная диаграмма полупроводника n -типа в различных случаях. При изгибе зон вверх ближе к поверхности полупроводника может наблюдаться инверсия, дальше от нее — обеднение (рис.1.2,б).

Часто приведенной выше качественной классификации бывает недостаточно и тогда пользуются более точной терминологией, которая отражена в табл. 1.1. В той же таблице приведены ориентировочные величины изгибов зон, соответствующие возникновению ОПЗ разных типов. В частности, инверсия начинается в сечении кристалла, где уровень Ферми пересекает E_i , сильная инверсия — где энергия Ферми находится на таком же расстоянии от E_i , что и в объеме, но "симметрично" относительно него.

Таблица 1.1. Классификация типов ОПЗ.

Тип ОПЗ		Полупроводник p -типа		Полупроводник n -типа	
обогащение		$p > p_0$	$Y < 0$	$n > n_0$	$Y > 0$
сильное обогащение		$p \gg p_0$	$Y < -2,5$	$n \gg n_0$	$Y > 2,5$
обеднение		$n < p < p_0$	$0 < Y < \ln \lambda$	$p < n < n_0$	$\ln \lambda < Y < 0$
истощение	сильное обеднение	$n < p \ll p_0$	$2,5 < Y < \ln \lambda$	$p < n \ll n_0$	$\ln \lambda < Y < -2,5$
	слабая инверсия	$p < n < p_0$	$\ln \lambda < Y < 2 \ln \lambda$	$n < p < n_0$	$2 \ln \lambda < Y < \ln \lambda$
сильная инверсия		$n > p_0$	$Y > 2 \ln \lambda$	$p > n_0$	$Y < 2 \ln \lambda$

1.2.2. Общее соотношение. Более точные условия, накладываемые на величины изгибов зон в разных случаях, следуют из анализа приближенных выражений для функции $F(\lambda, Y)$, которые приведены в табл.1.2. В частности, при обогащении можно пренебречь в (1.7) членами, связанными с неосновными носителями заряда и ионизированными примесями, при сильной инверсии — ионизированными примесями и основными для объема носителями заряда, наконец, в условиях истощения — всеми подвижными носителями заряда.

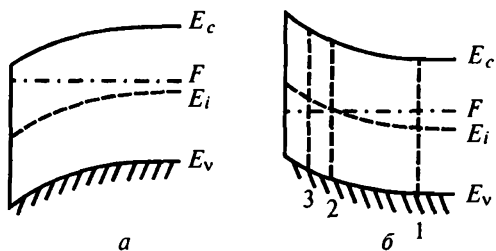


Рис.1.2. Типы ОПЗ в кристалле n -типа: обогащение (а); обеднение и инверсия (б). Цифрами обозначены границы ОПЗ (1), слабой инверсии (область 2-3), сильной инверсии (3)

Из основного уравнения ОПЗ (1.6) следует, что в общем случае зависимость потенциала от координаты в модели однородной поверхности может быть найдена интегрированием

$$\frac{z}{L_D} = \mp \int_{Y_S}^Y \frac{dY}{F(\lambda, Y)}. \quad (1.13)$$

Уравнение (1.13) имеет аналитические решения только в частных случаях.

1.2.3. Сильное обогащение и сильная инверсия. Для определенности рассмотрим материал n -типа. Воспользовавшись аппроксимацией функции $F(\lambda, Y)$ (см. табл.1.2) и проинтегрировав (1.13) получим для сильного обогащения

$$Y = -2\ln\left(z / \sqrt{2}L_D + e^{-Y_S/2}\right). \quad (1.14)$$

Таблица 1.2. Функция $F(\lambda, Y)$ при различных режимах в ОПЗ.

Тип ОПЗ		Полупроводник p -типа	Полупроводник n -типа
любой		$\sqrt{2}(e^{-Y} - 1 + \lambda^{-2}e^Y + Y)^{1/2}$	$\sqrt{2}(e^Y - 1 + \lambda^2e^{-Y} - Y)^{1/2}$
$ Y \ll 1$		Y	Y
обогащение		$\sqrt{2}(e^{-1} + Y - 1)^{1/2}; Y < 0$	$\sqrt{2}(e^1 - Y - 1)^{1/2}; Y > 0$
сильное обогащение		$\sqrt{2} \cdot e^{-Y/2} \quad Y \leq -4$	$\sqrt{2} \cdot e^{Y/2} \quad Y \geq 4$
обеднение		$\sqrt{2}(e^{-1} + Y - 1)^{1/2}; Y > 0$	$\sqrt{2}(e^1 - Y - 1)^{1/2}; Y < 0$
истощение	сильное обеднение	$\sqrt{2}(Y - 1)^{1/2}; 2,5 \leq Y < \ln \lambda$	$\sqrt{2}(-Y - 1)^{1/2}; \ln \lambda < Y \leq -2,5$
	слабая инверсия	$\sqrt{2}(Y - 1)^{1/2}; \ln \lambda < Y < 2\ln \lambda + \ln(Y - 1)$	$\sqrt{2}(-Y - 1)^{1/2}; 2\ln \lambda - \ln(-Y - 1) < Y < \ln \lambda$
сильная инверсия		$\sqrt{2}\lambda^{-1}e^{Y/2}; Y > 2\ln \lambda + \ln(Y - 1)$	$\sqrt{2}\lambda e^{-Y/2}; Y < 2\ln \lambda - \ln(-Y - 1)$

Численный расчет по этой формуле при $Y_S = 10$ и $z/L_D = 0,1$ дает $Y = 5$ и, следовательно, на расстоянии всего $0,1L_D$ от поверхности величина Y уменьшается на 5. Очевидно, слой сильного обогащения характеризуется очень малой толщиной. Поскольку в режиме сильной инверсии функция $F(\lambda, Y)$ имеет приблизительно такой же вид, как и в случае сильного обогащения, этот вывод сохраняет силу и для слоев сильной инверсии.

1.2.4. Слой истощения. Рассмотрим полупроводник p -типа. Учитывая аппроксимацию функции $F(\lambda, Y)$ — табл.1.2, получим после интегрирования (1.13) и небольшого преобразования

$$(Y - 1) \equiv (Y_S - 1)(1 - z/W_d)^2, \quad (1.15)$$

где $W_d = L_D \sqrt{2(Y_S - 1)}$.

Таким образом, для истощенного слоя характерна достаточно слабая, квадратичная зависимость потенциала от координаты; величина W_d по физическому смыслу соответствует ширине истощенного слоя. Истощенный слой образует на поверхности потенциальный барьер для основных носителей заряда, этот барьер часто называют "барьером Шоттки". Ширина барьера Шоттки может достигать нескольких дебаевских длин (например, $W_d \cong 4,2L_D$ для $Y_S = 10$).

Поскольку изгиб зон в слое истощения ограничен максимальной величиной $|Y_{max}| = 2|\ln\lambda|$, толщина равновесного слоя истощения в материале, характеризующемся параметром несобственности λ , не может быть больше $W_d^{max} = L_D \sqrt{2(2|\ln\lambda| - 1)}$. При увеличении изгиба зон свыше $|Y_{max}|$ слой истощения максимальной толщины "вытесняется" вглубь кристалла непосредственно примыкающим к поверхности слоем сильной инверсии.

1.2.5. Численное решение. Уравнение (1.13) можно проинтегрировать численно. Результаты такого численного расчета представлены

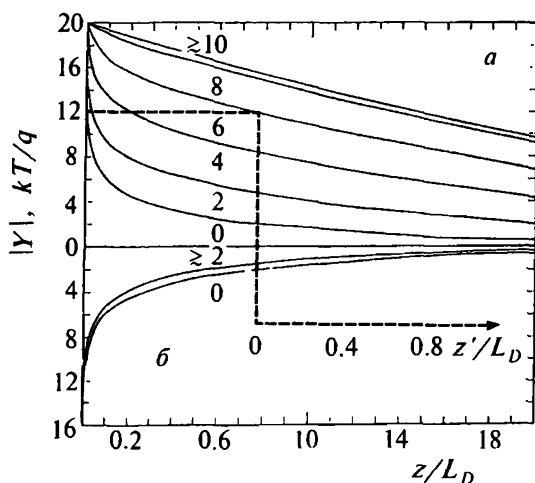


Рис.1.3. Зависимость безразмерного потенциала от координаты для слоев обеднения, инверсии (а) и обогащения (б). Величина поверхностного потенциала для всех кривых $|Y_S| = 20$. Параметр кривых — $|\ln\lambda|$

на рис.1.3. Легко видеть, что в слоях сильного обогащения, в соответствии с (1.14), характер зависимости $Y(z/L_D)$ одинаков для кристаллов с различной концентрацией свободных носителей заряда. То же самое справедливо для режима истощения (это также следует из (1.15)). В случае сильной инверсии наблюдается хорошо выраженная зависимость функции $Y(z/L_D)$ от степени несобственности материала.

Отметим еще одну важную особенность решений уравнения (1.13) — их универсальный характер. Действительно, уравнение (1.13) можно переписать в форме

$$\frac{z'}{L_D} + \frac{z - z'}{L_D} = \mp \int_{Y_S}^{Y_S'} \frac{dY}{F(\lambda, Y)} \mp \int_{Y_S'}^Y \frac{dY}{F(\lambda, Y)} \quad (1.16)$$

где z' — координата для которой $Y = Y_S'$. Отсюда следует, что перенос начала координат в точку z' обеспечивает выбор нового значения поверхностного потенциала Y_S . Пусть, например, нас интересует вид зависимости $Y(z/L_D)$ для полупроводника с параметрами $\lambda = 2,5 \cdot 10^{-3}$ ($\ln \lambda = -6$), $Y_S = 12$. Из (1.16) следует, что нет необходимости проводить численные расчеты для этого конкретного случая. Выбрав на рис.1.3 кривую, соответствующую $|\ln \lambda| = +6$, примем за "новую поверхность" координату z'/L_D , в которой $|Y| = 12$. Искомая зависимость $Y(z'/L_D)$ получается простым переносом начала отсчета по оси абсцисс.

1.3. Электрофизические характеристики областей пространственного заряда

1.3.1. Поверхностные избытки носителей заряда. Поверхностные избытки электронов (дырок) определяются как избыточное количество электронов (дырок), приходящееся на единичную поверхность кристалла, по сравнению со случаем плоских зон ($n = n_0, p = p_0$)

$$\Gamma_p = \int_0^{\infty} [p(z) - p_0] dz, \quad \Gamma_n = \int_0^{\infty} [n(z) - n_0] dz. \quad (1.17)$$

В соответствии с определением, при $Y_S = 0$ поверхностные избытки равны нулю. Величины Γ_p и Γ_n могут быть как положительными, так и отрицательными (например, в случае обеднения для основных носителей заряда).

Используя уравнение (1.13), преобразуем (1.17) к виду:

$$\Gamma_p = \int_0^{\infty} p_0 (e^{-Y} - 1) \frac{dz}{dY} dY = \pm p_0 L_D \int_0^{Y_S} \frac{e^{-Y} - 1}{F(\lambda, Y)} dY$$

$$\Gamma_n = \int_0^{\infty} n_0 (e^Y - 1) \frac{dz}{dY} dY = \pm n_0 L_D \int_0^{Y_S} \frac{e^Y - 1}{F(\lambda, Y)} dY \quad (1.18)$$

Как и ранее, верхний знак выбирается при $Y > 0$, нижний при $Y < 0$. Характер зависимостей поверхностных избытков от потенциала поверхности для материала n -типа иллюстрируется рис.1.4,а.

В режимах сильного обогащения (или сильной инверсии) величины избытков основных (неосновных) носителей заряда экспоненциально растут пропорционально $e^{|Y_S|/2}$ (или $e^{|Y_S|/2 - |\ln \lambda|}$). При истощающих и инверсионных изгибах зон избытки основных носителей стремятся к предельному значению, соответствующему полному вытеснению основных носителей заряда из ОПЗ. Для неосновных носителей быстрый рост избытков начинается при возникновении слоя сильной инверсии ($|Y_S| \geq 2 |\ln \lambda|$).

1.3.2. Полный заряд ОПЗ. Величины избытков свободных носителей заряда определяют полный заряд ОПЗ в расчете на единицу поверхности:

$$Q_{SC} = \int_0^\infty \rho(z) dz = q \int_0^\infty \{ [p(z) - p_0] - [n(z) - n_0] \} dz \equiv q(\Gamma_p - \Gamma_n). \quad (1.19)$$

С учетом (1.18) имеем:

$$Q_{SC}(Y_S) \doteq \pm q n_i L_D \int_0^{Y_S} \frac{\lambda(e^{-Y} - 1) - \lambda^{-1}(e^Y - 1)}{F(\lambda, Y)} dY \quad (1.20)$$

Несмотря на кажущееся различие формул (1.20) и (1.10), они идентичны, что легко доказать дифференцированием их по Y_S .

Располагая графиками $\Gamma_p(Y_S)$, $\Gamma_n(Y_S)$, можно с помощью соотношения (1.19) построить зависимости $Q_{SC}(Y_S)$ (см. рис.1.4,б).

1.3.3. Дифференциальная емкость ОПЗ.

При выполнении условия электронейтральности кристалла заряд ОПЗ скомпенсирован таким же по величине, но противоположным по знаку зарядом на его поверхности. Такая система является аналогом конденсатора, одна "обкладка" которого — поверхность кристалла, а другая — ОПЗ. Отличие от обычного плоского конденсатора состоит в том, что заряд ОПЗ распределен в пространстве, причем положение центроида этого заряда зависит от поверхностного потенциала кристалла.

По этой причине емкость конденсатора "поверхность — ОПЗ" характеризуют дифференциальной емкостью

$$C_{SC} = - \frac{dQ_{SC}}{d\psi_S} = - \frac{q}{kT} \frac{dQ_{SC}}{dY_S}. \quad (1.21)$$

Знак минус в (1.21) вводится, чтобы величина C_{SC} была положительной. Дифференцируя (1.20) по Y_S , получаем

$$C_{SC}(Y_S) = \mp \frac{q^2 n_i L_D}{kT} \frac{\lambda(e^{-Y_S} - 1) - \lambda^{-1}(e^{Y_S} - 1)}{F(\lambda, Y_S)} = \mp \frac{\epsilon \epsilon_0}{L_D} \left[\frac{\lambda(e^{-Y_S} - 1) - \lambda^{-1}(e^{Y_S} - 1)}{(\lambda + \lambda^{-1})F(\lambda, Y_S)} \right] \quad (1.22)$$

Напомним, что верхний знак выбирается при $Y_S > 0$, нижний — при $Y_S < 0$. Характерный вид функции $C_{SC}(Y_S)$ показан на рис.1.4,в.

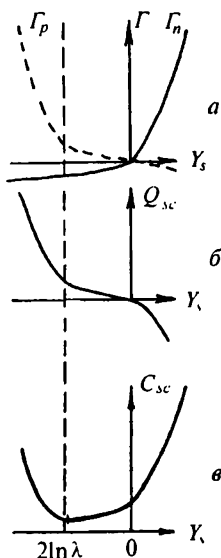


Рис.1.4. Характер зависимостей от поверхностного потенциала избытков электронов и дырок (а) заряда ОПЗ (б), дифференциальной емкости ОПЗ (в) для полупроводника n -типа

В слоях обогащения и сильной инверсии емкость ОПЗ экспоненциально растет с увеличением $|Y_S|$ ($\sim e^{|Y_S|/2}$ или $e^{|Y_S|/2 - |\ln \lambda|}$, соответственно). Емкость слоя истощения медленно $\left[\sim (|Y_S| - 1)^{-1/2} \right]$ уменьшается при увеличении $|Y_S|$ из-за роста толщины истощенного слоя. Вблизи потенциала, соответствующего началу сильной инверсии ($Y_S \approx 2 \ln \lambda$), величина C_{SC} достигает минимума. Аналитическое выражение для потенциала минимума дифференциальной емкости ОПЗ в общем случае получить не удастся. Для собственного полупроводника минимум наблюдается при плоских зонах ($Y_S = 0$), причем зависимость $C_{SC}(Y_S)$ симметрична. Чем более несобственным является материал, тем больше величина минимальной емкости ОПЗ.

Дифференциальную емкость ОПЗ можно выразить через "эффективное" расстояние между обкладками эквивалентного плоского конденсатора $C_{SC} = \epsilon \epsilon_0 / W_{ef}$. В табл. 1.3 приведены приближенные формулы для вычисления дифференциальной емкости ОПЗ в различных режимах, а также соответствующие величины W_{ef} .

Таблица 1.3. Дифференциальная емкость и эффективная ширина ОПЗ.

Тип ОПЗ	Дифференциальная емкость ОПЗ	Эффективная ширина ОПЗ
Плоские зоны	$\epsilon \epsilon_0 / L_D$	L_D
Истощение	$\epsilon \epsilon_0 / L_D \sqrt{2(Y_S - 1)}$	$L_D \sqrt{2(Y_S - 1)}$
Сильное обогащение	$\epsilon \epsilon_0 / L_D \sqrt{2} e^{- Y_S /2}$	$L_D \sqrt{2} e^{- Y_S /2}$
Сильная инверсия	$\epsilon \epsilon_0 / L_D \sqrt{2} e^{ u_B - Y_S /2}$	$L_D \sqrt{2} e^{ u_B - Y_S /2}$

Как следует из табл. 1.3, эффективная ширина ОПЗ при малых изгибах энергетических зон равна дебаевской длине экранирования. Для слоя истощения W_{ef} получается такой же, как W_d в (1.15). Эффективная ширина слоев сильного обогащения или сильной инверсии может быть значительно меньше L_D : например, если при сильном обогащении $|Y_S| = 10$, то $W_{ef} \approx 10^{-2} L_D$. При таком же значении $|Y_S|$ истощенный слой имеет ширину $W_{ef} = W_d \approx 6,3 L_D$.

Как уже упоминалось в 1.2.4, под слоем сильной инверсии всегда имеется истощенный слой шириной W_d^{max} . Полный заряд ОПЗ в этом случае складывается из заряда слоя истощения (Q_d) и заряда области сильной инверсии (Q_{in}): $Q_{SC} = Q_d + Q_{in}$. Дифференцируя это выражение по поверхностному потенциалу, получаем, что в рав-

новесных условиях полная емкость $ОПЗ$ в режиме сильной инверсии равна сумме емкостей истощенного и инверсионного слоев

$$C_{SC} = -\frac{dQ_d}{d\psi_s} + \frac{dQ_{in}}{d\psi_s} = C_d + C_{in} \quad (1.23)$$

1.4. Область пространственного заряда в неравновесных условиях

1.4.1. Представление о квазиравновесии. Во многих практически важных случаях (например, при освещении кристалла или пропускании по нему электрического тока) термодинамическое равновесие в твердом теле нарушается. При этом концентрации носителей заряда в объеме и $ОПЗ$ полупроводника могут существенно отличаться от равновесных. Для того, чтобы найти зависимости различных характеристик $ОПЗ$ от расстояния до поверхности z , нужно решать совместно уравнение Пуассона (1.1) и уравнения непрерывности, описывающие темпы изменения концентраций свободных носителей заряда за счет их генерации, рекомбинации, диффузии и дрейфа. Необходимо при этом учесть зависимость темпа поверхностной рекомбинации от потенциала поверхности (см. раздел 3.7). В общем случае эта задача очень сложна, поэтому, как правило, ищут обходные пути ее решения.

Рассмотрение термодинамически неравновесной ситуации существенно упрощается в случае *квазиравновесия*, когда можно пользоваться обычными статистическими соотношениями для концентраций свободных носителей заряда*), но вместо одного, общего для всей системы, равновесного уровня Ферми используются *квазиуровни Ферми* — для электронов F_n и дырок F_p . Это можно сделать, если распределения по энергиям равновесных ("тепловых") и неравновесных носителей заряда в разрешенных зонах идентичны.

Непосредственно после генерации (например, под действием света) неравновесные носители могут быть "горячими" — обладать кинетической энергией, существенно превышающей среднюю тепловую энергию (kT). Однако эта избыточная энергия может быть передана кристаллической решетке за время, гораздо меньшее времени жизни τ_r неравновесных носителей заряда в разрешенных зонах ($\tau_r \sim 10^{-6} - 10^{-3}$ с). Например, для полупроводниковых материалов с подвижностью носителей $\mu \equiv 0,1 - 1 \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и эффективной массой m^* , близкой к массе свободного электрона, время между двумя последовательными соударениями носителя с решеткой $\tau_l = \mu m^* / q \equiv 10^{-13} - 10^{-12}$ с. Избыточная кинетическая энергия горячего носителя $\Delta E \equiv 0,1 - 1 \text{ эВ}$ будет передана кристаллической решетке в виде фононов после $10^2 - 10^3$ соударений. Следовательно, горячий носитель

*) В отсутствии вырождения — статистикой Максвелла–Больцмана.

"охладится" до температуры решетки за время $\tau_E \equiv (10^2-10^3)\tau_i \equiv 10^{-11}-10^{-9}$ с $\ll \tau_r$. Поэтому практически все время пребывания неравновесных носителей в разрешенных зонах их распределения по энергиям будут такими же, как "тепловых", и использование единых для всех электронов и для всех дырок квазиуровней Ферми (F_n и F_p , соответственно) вполне оправдано.

1.4.2. Квазиравновесие в ОПЗ. Основное уравнение. При анализе неравновесных процессов в приповерхностных слоях часто приходится сталкиваться с поверхностной генерацией носителей заряда. Например, при освещении полупроводника в полосе собственного поглощения электронно-дырочные пары генерируются в слое толщиной $h_0 \equiv 0,01-0,1$ мкм и затем диффундируют вглубь кристалла на длину $L_{dif} = \sqrt{D\tau_r}$, где D — коэффициент амбиполярной диффузии, приблизительно равный коэффициенту диффузии неосновных носителей. В зависимости от соотношения L_{dif} и полной ширины ОПЗ L_O возможны две ситуации, показанные на рис.1.5.

а) Если $L_{dif} \leq L_O$, положения квазиуровней Ферми в запрещенной зоне меняются в пределах ОПЗ и их обычно используют только для качественного рассмотрения. Количественные расчеты характеристик ОПЗ приходится проводить, решая совместно уравнение Пуассона и уравнения непрерывности. Эта ситуация типична для полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$.

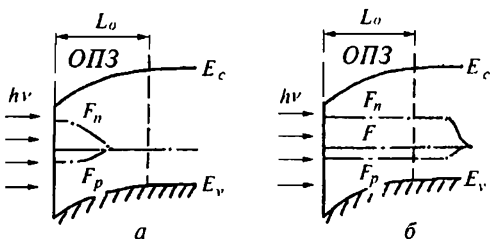


Рис.1.5. Положения квазиуровней Ферми в ОПЗ при освещении в фундаментальной полосе для случаев: $L_{dif} \leq L_O$ (а) и $L_{dif} > L_O$ (б)

б) При $L_{dif} > L_O$ и не очень больших рекомбинационных потоках к поверхности (см.3.7) квазиуровни Ферми по всей ОПЗ постоянны ("квазиравновесие в ОПЗ"). В этом случае количественные расчеты характеристик ОПЗ, как это будет ясно из дальнейшего, существенно облегчаются. Условия квазиравновесия в ОПЗ обычно выполняются для полупроводников IV группы.

В условиях квазиравновесия в ОПЗ концентрации свободных электронов и дырок в приповерхностной области определяются положениями квазиуровней Ферми:

$$\begin{aligned}
 n^*(z) &= N_C \cdot \exp\left[\frac{F_n - E_c(z)}{kT}\right] = n_0^* \cdot e^{\gamma^*} \\
 p^*(z) &= N_V \exp\left[\frac{E_v(z) - F_p}{kT}\right] = p_0^* \cdot e^{-\gamma^*}
 \end{aligned} \quad (1.24)$$

где N_V и N_C — эффективные плотности состояний в валентной и зоне проводимости соответственно. Здесь и в дальнейшем звездочками помечены квазиравновесные значения соответствующих параметров: n_0^* и p_0^* — концентрации электронов и дырок в объеме (при $L_0 < z < L_{dif}$).

Учитывая электронейтральность объема и полагая, как и ранее, что примеси полностью ионизированы, получим аналогичное (1.4) выражение для плотности объемного заряда $\rho^* = q[(p^* - p_0^*) - (n^* - n_0^*)]$. После подстановки ρ^* в уравнение Пуассона (1.1) получим соотношение (1.5), в котором все параметры будут помечены "звездочками". При этом вместо концентрации собственных носителей n_i и параметра несобственности λ нужно использовать $n_i^* = \sqrt{n_0^* p_0^*}$ и $\lambda^* = p_0^* / n_i^* = n_i^* / n_0^*$.

Очевидно, решение уравнения Пуассона в квазиравновесном случае будет иметь точно такой же вид, как (1.6). Роль дебаевской длины экранирования будет играть величина

$$L_D^* = \left[\frac{\epsilon \epsilon_0 kT}{q^2 (n_0^* + p_0^*)} \right]^{1/2} \quad (1.25)$$

Несмотря на внешнее сходство решений уравнения Пуассона в квазиравновесном и равновесном случаях, значения всех параметров ОПЗ (поверхностный потенциал, поверхностные избытки электронов и дырок, заряд ОПЗ, дифференциальная емкость и др.) будут в этих случаях разными.

1.4.3. Уровни инжекции и квазиуровни Ферми. Для того, чтобы количественно охарактеризовать величину отклонения системы свободных носителей заряда от термодинамического равновесия, вводят уровни инжекции по основным и неосновным носителям. Не конкретизируя тип основных носителей, определим уровни инжекции по электронам и дыркам

$$\delta_n = \Delta n_0 / n_0; \quad \delta_p = \Delta p_0 / p_0; \quad \Delta n_0 = n_0^* - n_0; \quad \Delta p_0 = p_0^* - p_0. \quad (1.26)$$

Если в объеме полупроводника отсутствует захват неравновесных носителей заряда на ловушки ("прилипание"), то из электронейтральности объема следует, что $\Delta n_0 = \Delta p_0$ и поэтому уровни инжекции по электронам и дыркам взаимосвязаны

$$\delta_n = \Delta n_0 / n_0 = (\Delta p_0 / p_0)(p_0 / n_0) = \delta_p \lambda^2 \quad (1.27)$$

Иногда вводят также величину $\delta = \Delta n_0 / n_i = \Delta p_0 / n_i = \sqrt{\delta_n \delta_p}$, которую называют уровнем инжекции по собственным носителям или просто уровнем инжекции. С учетом (1.26) можно записать

$$n_0^* = n_0(1 + \delta_n); \quad p_0^* = p_0(1 + \delta_p). \quad (1.28)$$

Величины δ_n и δ_p в каждом конкретном случае можно найти, например, по изменению объемной проводимости кристалла при нарушении термодинамического равновесия

$$\frac{\sigma_0^* - \sigma_0}{\sigma_0} = \frac{\Delta \sigma_0}{\sigma_0} = \frac{\mu_n \Delta n_0 + \mu_p \Delta p_0}{\mu_n n_0 + \mu_p p_0} = \frac{1 + b}{\lambda^2 + b} \delta_n = \frac{1 + b}{1 + b\lambda^{-2}} \delta_p, \quad (1.29)$$

где σ_0 и σ_0^* — равновесная и квазиравновесная удельные проводимости в объеме; μ_n и μ_p — объемные подвижности электронов и дырок; $b = \mu_n / \mu_p$.

Определив δ_n и δ_p , можно вычислить величину параметра не-собственности (см. п.1.1.2)

$$\lambda^* = \left(\frac{p_0 + \Delta p_0}{n_0 + \Delta n_0} \right)^{1/2} = \left(\frac{\lambda^2 + \delta_n}{1 + \delta_n} \right)^{1/2} = \lambda \left(\frac{1 + \delta_p}{1 + \delta_n} \right)^{1/2} \quad (1.30)$$

Величины смещений F_n и F_p относительно равновесного уровня Ферми непосредственно связаны с соответствующими уровнями инжекции

$$\frac{F_n - F}{kT} \equiv u_n = \ln(\delta_n + 1); \quad \frac{F - F_p}{kT} \equiv u_p = \ln(\delta_p + 1). \quad (1.31)$$

При переходе от равновесия к квазиравновесию смешаются границы областей сильного обеднения и слабой инверсии, слабой и сильной инверсии (см. табл.1.1), поскольку вместо объемного потенциала $u_B = -\ln \lambda$ нужно использовать $u_B^* = -\ln \lambda^*$. Объемный потенциал кристалла уменьшается по модулю — сдвигается на половину расстояния между квазиуровнями Ферми для электронов и дырок (полупроводник как бы становится более собственным) $u_B^* - u_B = (u_n - u_p) / 2$. Граница области сильной инверсии в условиях квазиравновесия смещается на величину "расщепления" квазиуровней Ферми $2u_B^* = 2u_B + (u_n - u_p)$. Соответственно, характерная точка минимума на зависимости дифференциальной емкости ОПЗ от поверхностного потенциала (рис. 1.4,б) будет наблюдаться при меньших на $(u_n - u_p)$ величинах изгиба энергетических зон.

Уровни инжекции по основным и неосновным носителям заряда, а также сдвиги квазиуровней Ферми u_n и u_p могут отличаться друг от друга очень сильно. Рассмотрим в качестве примера типичный для

микроэлектронной техники кремний p -типа с удельным сопротивлением 10 Ом·см при 300 К ($\rho_0 = 1,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $n_i = 1,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $\lambda = 10^5$, $u_B = -\ln \lambda = -11,5$; $b = \mu_n/\mu_p = 2,9$) и предположим, что при освещении его объемная проводимость изменилась на 1% (оценки показывают, что для этого нужно поднести к кристаллу на расстояние порядка метра лампочку мощностью 100 Вт). Пользуясь соотношениями (1.29) и (1.31) получим

$$\delta_p \cong 2,6 \cdot 10^{-3}; u_p = \ln(1 + \delta_p) \cong \delta_p; \delta_n \cong 2,6 \cdot 10^7 \quad u_n \cong \ln \delta_n \cong 17$$

Потенциал, соответствующий минимуму дифференциальной емкости ОПЗ, уменьшится при этом на $17 \text{ кТ/}q$ (от $2u_B = -23 \text{ кТ/}q$ до $2u_B^* = -6 \text{ кТ/}q$). Полупроводник станет практически собственным, когда уровень инжекции по основным носителям заряда приблизится к единице.

1.5. Поверхностная фотоэдс при квазиравновесии в ОПЗ

1.5.1. Происхождение поверхностной фотоэдс. Поверхностной фотоэдс называют дополнительную разность потенциалов, которая возникает между поверхностью и объемом кристалла при освещении. Укажем три основные причины появления поверхностной фотоэдс.

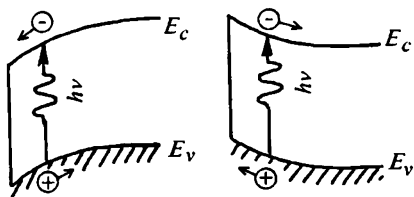


Рис.1.6. Механизм формирования фотоэдс ОПЗ при различных изгибах зон

1. Разделение генерируемых светом электронно-дырочных пар электрическим полем ОПЗ. Это электрическое поле действует на электроны и дырки в разные стороны: носители одного знака “прижимаются” к поверхности, другого — отталкиваются от нее. Пространственное разделение неравновесных электронов и дырок во всех случаях является причиной уменьшения величины изгиба зон (см. рис.1.6). В дальнейшем мы будем называть эту составляющую фотоэдс *барьерной (или фотоэдс ОПЗ)*.

Если поле в ОПЗ отсутствует ($Y_S = 0$), пространственного разделения неравновесных носителей заряда не происходит и барьерная фотоэдс не возникает.

2. Амбиполярная диффузия электронно-дырочных пар из области генерации — тонкого приповерхностного слоя — в объем. Более подвижные носители заряда (обычно это электроны) несколько опережают дырки, в результате между поверхностью и объемом кристалла возникает разность потенциалов, которая называется *эдс Дембера*. Эта составляющая фотоэдс никак не связана с присутствием

3. Амбиполярная диффузия электронно-дырочных пар из области генерации — тонкого приповерхностного слоя — в объем. Более подвижные носители заряда (обычно это электроны) несколько опережают дырки, в результате между поверхностью и объемом кристалла возникает разность потенциалов, которая называется *эдс Дембера*. Эта составляющая фотоэдс никак не связана с присутствием

ОПЗ; она формируется на расстоянии порядка диффузионной длины от поверхности.

3. Перезарядка ПЭС в результате освещения. Нарушение термодинамического равновесия сопровождается изменением концентраций не только свободных, но и локализованных на поверхностных дефектах носителей заряда. Изменение заряда поверхности приводит к возникновению дополнительной разности потенциалов между поверхностью кристалла и объемом. Величина этой составляющей фотоэдс зависит от исходного изгиба зон, уровня инжекции неравновесных носителей заряда и параметров ПЭС. В отличие от фотоэдс ОПЗ, она может возникать и при плоских зонах.

Обсудим подробнее указанные составляющие фотоэдс.

1.5.2. Фотоэдс области пространственного заряда (барьерная фотоэдс). Будем считать, что заряд ПЭС при освещении кристалла не изменяется. Тогда напряженность электрического поля вблизи поверхности сохраняется такой же, как в темноте и из соотношения (1.9) следует

$$F(Y_S, \lambda) / L_D = F(Y_S^*, \lambda) / L_D^* \quad (1.32)$$

Фотоэдс ОПЗ равна

$$V_S = (kT / q)(Y_S^* - Y_S) \equiv (kT / q) v_S. \quad (1.33)$$

Определим сначала барьерную фотоэдс в трех простых частных случаях, пользуясь аппроксимациями функции $F(\lambda, Y_S)$ — табл. 1.2. Для определенности рассмотрим кристалл p -типа ($p_0 \gg n_0$, $p_0^* \gg n_0^*$); соответственно, $L_D \propto (p_0)^{-1/2}$ $L_D^* \propto (p_0^*)^{-1/2}$

а) При малых изгибах энергетических зон $F(\lambda, Y_S) \equiv Y_S$ и из уравнения (1.32) следует

$$v_S = Y_S^* - Y_S \equiv -Y_S \left[1 - (1 + \delta_p)^{-1/2} \right]. \quad (1.34)$$

В соответствии с приведенными выше качественными соображениями знак фотоэдс ОПЗ противоположен знаку Y_S , т.е. при освещении зоны разгибаются. При увеличении уровня инжекции фотоэдс ОПЗ стремится к предельному значению, равному начальному изгибу зон. На первый взгляд представляется привлекательной идея использования этого для определения поверхностного потенциала кристалла. Однако из (1.34) следует, что близкое к предельному значение фотоэдс ОПЗ будет достигнуто при уровнях инжекции по основным носителям заряда $\delta_p \approx 10^2$. Это возможно только при облучении кристалла мощным источником со всеми вытекающими отсюда осложнениями — разогревом, изменением объемных свойств и, возможно, деструкцией поверхности.

б) В режиме сильного обогащения

$$v_S \equiv Y_S^* - Y_S \equiv \ln(1 + \delta_p). \quad (1.35)$$

Величина фотоэдс ОПЗ в этом режиме при $\delta_p \leq 1$ очень мала и не зависит от начального изгиба зон. Физический смысл этого очень прост — поле в слое сильного обогащения настолько велико, что в нем разделяются все неравновесные электронно-дырочные пары.

в) В режиме сильной инверсии

$$v_S \equiv -\ln(1 + \delta_n) \equiv -\ln(1 + \lambda^2 \delta_p). \quad (1.36)$$

В этом случае, как и при сильном обогащении, величина фотоэдс не зависит от Y_S , однако для сильной инверсии при том же уровне освещения она гораздо больше ($\delta_n \gg \delta_p$). Причина этого состоит в более эффективном пространственном разделении электронно-дырочных пар в режиме сильной инверсии, так как под инверсионным слоем всегда есть широкий слой истощения (см. 1.4). Ввиду того, что можно достичь очень высокого уровня инжекции по неосновным носителям заряда, кажется вполне реальным добиться спрямления зон уже при умеренных интенсивностях света. На самом деле, как будет ясно из дальнейшего, для этого нужен уровень инжекции по основным носителям $\delta_p \geq 10^2$.

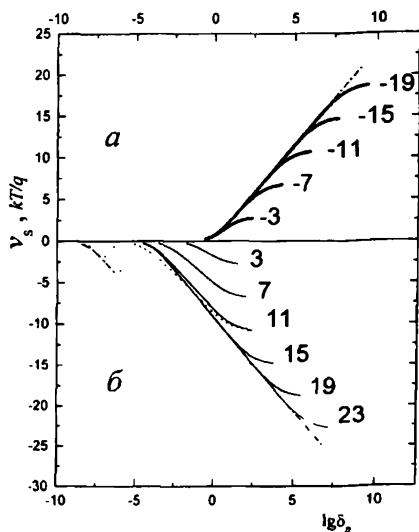


Рис.1.7. Зависимости фотоэдс от уровня инжекции по основным носителям заряда для p -кремния: а) обогащение, любые $\lambda > 1$; б) обеднение и инверсия, $\lambda = 10^2$ — сплошные кривые, $\lambda = 10^4$ — пунктирные кривые. Параметр кривых — исходный изгиб зон. Штрих-пунктирные прямые — аппроксимации (1.35) и (1.36) для режимов сильного обогащения и сильной инверсии, соответственно

на поверхности и квазиуровнем Ферми (в частности, E_c и F_n при сильной инверсии в материале p -типа) было постоянным и равным ($E_c - F$) в равновесии — см. соотношения (1.35), (1.36) и (1.31).

Обратим внимание на интересную особенность фотоэдс ОПЗ в режимах сильного обогащения и сильной инверсии — величина ее, независимо от уровня инжекции, автоматически поддерживается такой, чтобы расстояние между краем соответствующей разрешенной зоны

При произвольном темновом изгибе зон фотоэдс ОПЗ может быть рассчитана по формуле Джонсона, которая является следствием уравнения (1.32)

$$\delta_p = \frac{e^{-Y_S} - e^{-Y_S^*} + \lambda^{-2} (e^{Y_S} - e^{Y_S^*}) + (1 - \lambda^{-2}) (Y_S - Y_S^*)}{e^{-Y_S^*} + e^{Y_S^*} - 2}. \quad (1.37)$$

Эта формула пригодна для материалов как p -, так и n -типа; при необходимости величину δ_p можно заменить на $\delta_n = \lambda^2 \delta_p$. Рассчитанные в соответствии с (1.37) зависимости v_S от уровня инжекции по основным носителям заряда при различных значениях исходного изгиба зон приведены на рис.1.7. Расчеты выполнены для полупроводника p -типа; однако результаты можно использовать и для n -полупроводника, если изменить знаки перед v_S , Y_S , а также заменить δ_p на δ_n , а λ на λ^{-1} . В режимах обогащения и обеднения кривые v_S (δ_p) универсальны — они не зависят от величины λ . В режиме сильной инверсии с увеличением степени несобственности зависимости v_S (δ_p) сдвигаются по оси абсцисс влево в соответствии с аппроксимацией (1.36). Сопоставляя величины фотоэдс для полупроводников с разными λ , следует иметь в виду, что при одинаковом освещении постоянной будет величина $\phi = (\phi_n \cdot \phi_p)$. Как следует из рис.1.7, чем больше исходный изгиб зон, тем труднее достичь предельной величины фотоэдс ОПЗ (спрямления зон).

1.5.3. ЭДС Дембера. При облучении кристалла квантами света с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны, генерация неравновесных носителей заряда происходит в тонком приповерхностном слое толщиной в десятки нм, который, как правило, значительно меньше толщины кристалла. Поэтому от поверхности в объем устремляются диффузионные потоки электронов и дырок. Так как коэффициенты их диффузии D_n и D_p разные, возникает электрическое поле, направленное перпендикулярно поверхности (по оси Z). В стационарных условиях в разомкнутой цепи полный ток равен нулю

$$j_z = q(\mu_n n_0^* + \mu_p p_0^*) \mathcal{E}_z + q \left(D_n \frac{dn^*}{dz} - D_p \frac{dp^*}{dz} \right) = 0. \quad (1.38)$$

В отсутствии вырождения справедливо соотношение Эйнштейна $D_{n,p} = \mu_{n,p} (kT/q)$ и из (1.38) при $\Delta n_0 = \Delta p_0$ следует

$$\mathcal{E}_z = \frac{kT}{q} \cdot \left(\frac{\mu_p - \mu_n}{\mu_p + \mu_n} \right) \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{dz}. \quad (1.39)$$

Демберовскую разность потенциалов между освещенной и тыльной поверхностями кристалла получим интегрированием (1.39)

$$V_D = - \int_{z_1}^0 \mathcal{E}_z dz = \frac{kT}{q} \frac{\mu_p - \mu_n}{\mu_n + \mu_p} \cdot \ln \frac{\sigma_0^*}{\sigma_1}. \quad (1.40)$$

Здесь σ_0^* и σ_1 — удельные объемные проводимости на освещенной и тыльной поверхностях кристалла, z_1 — координата тыльной поверхности. При $\mu_n > \mu_p$ электроны несколько опережают дырки при диффузионном движении и потенциал поверхности относительно объема повышается, $V_D > 0$.

Если $z_1 > L_{dif}$, то $\sigma_1 = \sigma_0$ и, следовательно

$$v_D \equiv \frac{qV_D}{kT} = \left(\frac{b-1}{b+1} \right) \ln \left[1 + \left(\frac{b+1}{1+b\lambda^{-2}} \right) \delta_p \right] \quad (1.41)$$

На рис.1.8 показана зависимость эдс Дембера от уровня инжекции для p -кремния ($\lambda = 10$, $b = 2,9$). При $\delta_p < 1$ величина v_D меньше kT/q и ее вкладом в полную поверхностную фотоэдс в режимах истощения и сильной инверсии можно пренебречь. Однако при более высоких уровнях инжекции v_D может быть сопоставимой с v_S . В частности, для материалов p -типа знаки эдс Дембера и фотоэдс ОПЗ в режимах обеднения и инверсии противоположны (при

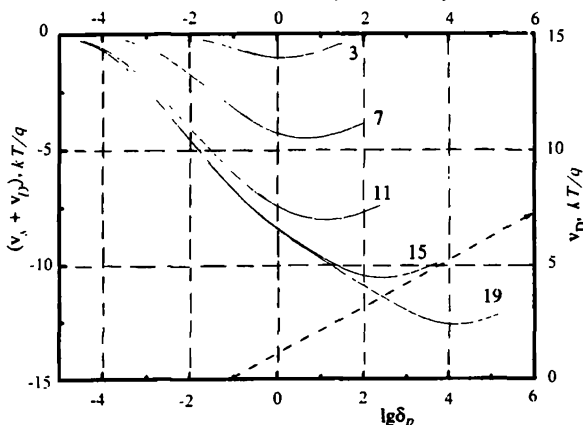


Рис.1.8. Зависимости от уровня инжекции по основным носителям эдс Дембера (пунктирная линия, правая шкала) и результирующей поверхностной фотоэдс (сплошные линии, левая шкала) для p -кремния ($\lambda = 10^2$). Параметр кривых — исходный изгиб зон

$\mu_n > \mu_p$), поэтому величина результирующей поверхностной фотоэдс при некотором значении δ_p проходит через максимум, положение которого по оси ординат однозначно определяется исходным потенциалом поверхности — см. рис.1.8. На этом эффекте основан один из методов определения U_S — как видно из рис.1.8, при небольших изгибах зон максимуму поверхностной фотоэдс соответствуют не слишком высокие уровни инжекции.

При необходимости вклад эдс Дембера в величину поверхностной фотоэдс можно существенно уменьшить, если проводить измерения на тонких кристаллах. При $d \ll L_{dif}$ в соотношении (1.40) $\sigma_1 \equiv \sigma_0^*$ и демберовская разность потенциалов пренебрежимо мала.

1.5.4. Фотоэдс поверхностных электронных состояний. Если при освещении кристалла изменяется заряд ПЭС (Q_S), то в соответствии с теоремой Гаусса меняется также напряженность электрического поля вблизи поверхности и, следовательно, соотношение (1.32) уже не будет выполняться. При условии постоянства внешнего электрического поля сохраняется неизменным полный заряд полупроводника $Q_S + Q_{SC}$. Отсюда с учетом (1.9) и (1.10) получаем уравнение

$$Q_S(Y_S) \mp \frac{\epsilon\epsilon_0 kT}{q} \frac{F(\lambda, Y_S)}{L_D} = Q_S^*(Y_S^*, \delta_p) \mp \frac{\epsilon\epsilon_0 kT}{q} \frac{F(\lambda^*, Y_S^*)}{L_D}. \quad (1.42)$$

Если поверхностный заряд не меняется ($Q_S = Q_S^*$) уравнение (1.42) сводится к (1.32). В общем случае для вычисления поверхностной фотоэдс с помощью (1.42) необходимо располагать детальной информацией о ПЭС, которая, как правило, отсутствует. В принципе эта информация содержится в зависимостях $v_S(Y_S, \delta)$, однако ее получение из экспериментальных данных представляет сложную задачу.

Подчеркнем, что фотоэдс ПЭС невозможно отделить от фотоэдс ОПЗ. Как следует из уравнения (1.42), задача об этих составляющих поверхностной фотоэдс является самосогласованной. В этом состоит кардинальное отличие фотоэдс ОПЗ и ПЭС от демберовского потенциала.

Если измерение фотоэдс используется для определения поверхностного потенциала полупроводника (например, по насыщению V_S при увеличении уровня инжекции), то стараются по возможности избежать осложнений, связанных с перезарядкой ПЭС. Для этого на кристалл воздействуют световыми импульсами малой длительности (менее 10^{-6} – 10^{-5} с), чтобы за время импульса не успевал произойти обмен зарядами между ПЭС и разрешенными зонами. В этих условиях уравнение (1.32) и все вытекающие из него выводы сохраняют силу.

1.6. Электрофизические размерные эффекты

1.6.1. Классический размерный эффект по дебаевской длине.

Размерными называют явления в твердых телах, наблюдающиеся в условиях, когда размеры исследуемого образца становятся сравнимыми с одной из характерных длин — длиной свободного пробега носителей заряда, диффузионной длиной, шириной ОПЗ, длиной волны де Бройля и т.п. Различают классические и квантовые размерные

эффекты. Последние проявляются, когда размеры кристалла или пленки сопоставимы с де-бройлевской длиной волны; они будут подробно обсуждаться ниже. С одним из классических размерных эффектов — по диффузионной длине — мы уже встречались в предыдущем разделе, когда обсуждали зависимость величины эдс Дембера от толщины образца. Здесь мы остановимся на другом классическом размерном эффекте — изменении электрофизических свойств твердого тела в условиях, когда его толщина (d) сравнима с шириной ОПЗ (L_0).

В качестве примера на рис.1.9,*а* показана зонная схема кристалла n -типа толщиной $d = L_0$. Предполагается, что на обеих поверхностях кристалла ($z = 0, d$) локализованы одинаковые положительные заряды. Поскольку кристалл тонкий, электрические поля этих зарядов "пронизывают" всю толщину пленки и в результате их суперпозиции происходит понижение границ энергетических зон во всей пленке. Обозначим величину этого понижения в среднем сечении пленки ($z = d/2$) через $Y_B kT$ — см. рис.1.9,*а*. Энергия электрона вблизи дна зоны проводимости у поверхности тонкого кристалла ($z = 0$) и в его среднем сечении отличаются тем меньше, чем тоньше кристалл — происходит "размерное спрямление" зон — см. рис. 1.9,*а,б*. Если положение уровня Ферми поддерживается постоянным за счет контакта с внешней электрической цепью или массивным кристаллом, дно зоны проводимости в сечении $z = d/2$ приближается к уровню Ферми на величину $Y_B kT$ — кристалл как бы дополнительно ле-

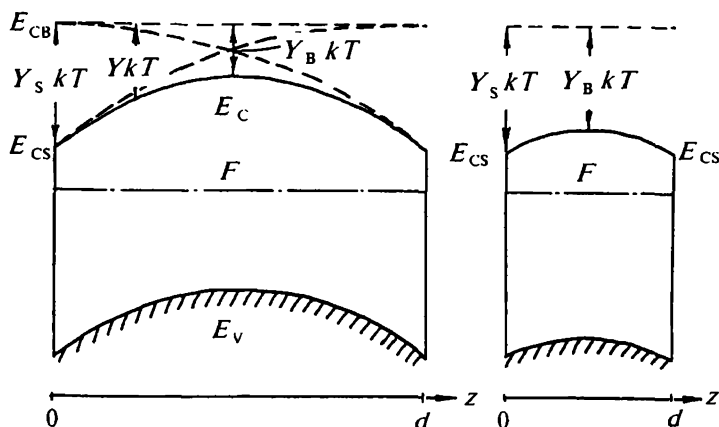


Рис.1.9. Энергетическая диаграмма тонкого кристалла с положительно заряженными поверхностями при $d = L_0$ (*а*) и $d \ll L_0$ (*б*). E_{CB} — положение дна зоны проводимости в объеме массивного кристалла

гируется. Физический смысл этого состоит в том, что имеющихся в тонком кристалле свободных электронов не хватает для экранирования поверхностных зарядов, поэтому в кристалл входит необходимое количество электронов из внешней цепи.

Из вышесказанного следует, что для описания электрических явлений в тонком кристалле или пленке недостаточно двух параметров — Y и λ , а необходим еще один — Y_B , описывающий смещение границ зон в среднем сечении по сравнению с объемом аналогичного массивного кристалла. Изгиб зон в приповерхностной области тонкого кристалла характеризуют уже не величины Y_S , Y , а $(Y_S - Y_B)$ и $(Y - Y_B)$, соответственно.

Точное решение задачи о распределении электрического поля в тонком кристалле, как и ранее (см. 1.2), можно найти с помощью уравнения Пуассона (1.1). В невырожденном случае и в условиях полной ионизации примесей оно также сводится к уравнению (1.5), добавляется только дополнительное условие при $z = d/2$: $Y = Y_B$, $dY/dz = 0$.

В результате интегрирования уравнения Пуассона получается решение, аналогичное (1.6), только функция F будет несколько иной (обозначим ее F_1)

$$F_1(\lambda, Y_B, Y) = \left\{ \left[\frac{2}{\lambda + \lambda^{-1}} \right] \left[\lambda(e^{-Y} - e^{-Y_B}) + \lambda^{-1}(e^Y - e^{Y_B}) + (Y - Y_B)(\lambda - \lambda^{-1}) \right] \right\}^{1/2} \quad (1.43)$$

Новый параметр Y_B определяется из условия (см. уравнение (1.13))

$$d/2 = L_D \left| \int_{Y_B}^{Y_S} dY / F_1(\lambda, Y_B, Y) \right|. \quad (1.44)$$

При $d/2 > L_D$, $Y_B = 0$ и функция (1.43) сводится к (1.7). Нетрудно убедиться, что зависимости $Y(z)$ в тонком кристалле кардинально отличаются от аналогичных зависимостей при $d > 2L_D$. Например, для малых изгибов энергетических зон ($Y \ll 1$, $Y_B \ll 1$)

функция $F_1 \equiv \left(Y^2 - Y_B^2 \right)^{1/2}$ и зависимость $Y(z)$ уже не будет экспоненциальной, как (1.11). Условие (1.44) для этого случая приводит к уравнению

$$d / 2 L_D = \ln \left[\left(Y_S + \sqrt{Y_S^2 - Y_B^2} \right) / Y_B \right]. \quad (1.45)$$

Расчет по формуле (1.45) показывает, что для кристалла толщиной $d = L_D$ величина поверхностного изгиба зон $(Y_S - Y_B) = 0,1 Y_S$ (т.е. сдвиг краев энергетических зон в среднем сечении кристалла почти такой же, как на поверхности). Для более тонких кристаллов ($d < L_D$) различие между величинами Y_S и Y_B будет еще меньше. Наклон

зависимости $\chi(z)$ непосредственно под поверхностью практически не зависит от толщины кристалла, так как величина напряженности электрического поля, в соответствии с теоремой Гаусса, целиком определяется поверхностным зарядом Q_s .

Для тонкого кристалла или пленки вместо поверхностных избытков носителей заряда используют их среднюю концентрацию по толщине, которая с учетом (1.3), (1.6) и (1.43) равна

$$\langle n \rangle = \frac{2}{d} \int_0^{d/2} n(z) dz = \frac{2n_0 L_D}{d} \left| \int_{Y_B}^{Y_S} \frac{e^Y}{F_1(\lambda, Y, Y_B)} dY \right| \quad (1.46)$$

Величина $\langle n \rangle$ может быть как больше n_0 (при обогащении), так и меньше n_0 (при обеднении). При большом по величине поверхностном заряде, знак которого противоположен знаку основных носителей, по всей толщине достаточно тонкого кристалла может произойти инверсия типа проводимости. Необходимые для этого основные носители заряда (в тонкой пленке они становятся основными) поставляются путем генерации электронно-дырочных пар с последующим уходом во внешнюю цепь "лишних" носителей.

1.6.2. Квантовые размерные эффекты в тонких пленках.

Квантовые размерные эффекты проявляются, когда размеры области локализации свободных носителей заряда становятся сравнимыми с длиной волны де Бройля $\lambda_B \equiv 2\pi\hbar / \sqrt{2m^* E}$

В металлах, для которых эффективная масса электронов m^* близка к массе свободных электронов m_0 , а их кинетическая энергия E — энергия Ферми — порядка нескольких эВ, $\lambda_B \sim 0,1$ – 1 нм. Поэтому даже в очень тонких металлических пленках толщиной порядка 10 нм квантовые эффекты, как правило, несутельственны.

Гораздо более благоприятны условия для наблюдения квантовых эффектов в полуметаллах и узкозонных полупроводниках, например, висмуте и антимониде индия — веществах, характеризующихся малыми величинами как эффективной массы свободных носителей заряда ($m^* \equiv 0,01 m_0$) так и энергии носителей ($E \equiv 10^{-2}$ эВ). Длина волны де Бройля в этих материалах $\lambda_B \equiv 100$ нм, поэтому квантовые эффекты отчетливо проявляются в кристаллах и пленках толщиной до $d \equiv 100$ – 200 нм.

Движение свободных носителей заряда в тонком кристалле по оси Z ограничено условием образования стоячих волн де Бройля (см. рис.1.10)

$$d = n\lambda_B / 2, \quad \text{где } n = 1, 2, \dots \quad (1.47)$$

Поскольку λ_B и составляющая квазиимпульса свободного носителя по оси Z связаны соотношением $\lambda_B = 2\pi\hbar / p_z$, получаем, что величины p_z и соответствующей кинетической энергии носителей за-

ряда E_z "квантуются" — т.е. могут принимать только дискретные значения

$$p_z^{(n)} = \pi \hbar n / d \quad E_z^{(n)} = p_z^2 / 2m_z^* = (\pi \hbar n)^2 / 2m_z^* d^2 \quad (1.48)$$

Здесь m_z^* — эффективная масса носителей по нормали к поверхности пленки. Энергии носителей заряда $E_z^{(n)}$ называются "уровнями размерного квантования". Нижний уровень размерного квантования ($n = 1$) соответствует минимальной энергии свободного носителя в тонком кристалле. Одно из проявлений размерного квантования — увеличение ширины запрещенной зоны тонкого кристалла при уменьшении его толщины за счет того, что нижний разрешенный уровень энергии в зоне проводимости поднимается над E_c , а верхний уровень в валентной зоне — опускается ниже E_v . Для кристаллов или пленок толщиной в несколько нм величина этого квантового эффекта может достигать нескольких десятых долей эВ. В тонких квантовых нитях или проволоках увеличение ширины запрещенной зоны в два раза больше, чем в пленках, поскольку происходит квантование энергетического спектра носителей по двум осям. В частности, расчеты показывают что для кремниевых квантовых нитей диаметром $d \cong 1$ нм эффективная ширина запрещенной зоны должна возрасти по сравнению с массивным материалом на величину $\Delta E_g \cong 1$ эВ. Именно такие по величине сдвиги полосы собственного поглощения в сторону больших энергий квантов света наблюдались экспериментально в пористом кремнии, представляющем собой систему тонких квантовых проволок.

Другой характерный квантовый эффект — немонотонная зависимость электрических характеристик тонкой пленки полуметалла или полупроводника от толщины. Для того, чтобы понять причины этого, найдем плотность электронных состояний в двумерном газе свободных носителей заряда.

Поскольку носители заряда, находящиеся на некотором уровне размерного квантования, участвуют в свободном движении в плоскости пленки, вместо дискретного спектра получают так называемые подзоны размерного квантования, каждая из которых соответствует определенному значению n в соотношении (1.48).

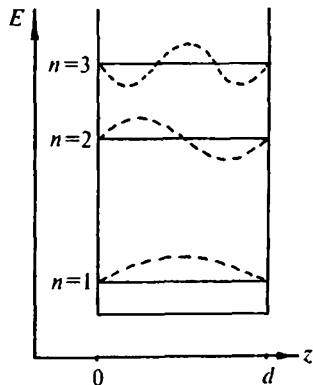


Рис.1.10. Квантование энергетического спектра электронов в тонкой пленке. Пунктир — соответствующие волновые функции

Как следует из условий периодичности квазиимпульса Кармана–Борна, на одно состояние в двумерном пространстве квазиимпульсов приходится площадка $\Delta S_p = (2\pi\hbar)^2 / s$, где s — геометрическая площадь поверхности пленки. Количество состояний, приходящееся на интервал квазиимпульсов от p до $p + dp$, равно

$$dN(p, p + dp) \equiv g(p)dp = \frac{2\pi p dp}{\Delta S_p} = \frac{sp}{2\pi\hbar^2} dp \quad (1.49)$$

где $g(p)$ — плотность состояний в пространстве квазиимпульсов. Учитывая, что $p = \sqrt{2m_p^*E}$, получаем, что плотность состояний по энергии $g(E)$ в двумерной подзоне постоянна и равна в расчете на единицу поверхности пленки

$$g(E) = \frac{m_p^*}{2\pi\hbar^2} \quad (1.50)$$

Здесь m_p^* — эффективная масса свободных носителей в плоскости пленки. Плотность состояний в двумерной подзоне в расчете на единицу объема пленки равна

$$g_v(E) = \frac{g(E)}{d} = \frac{m_p^*}{2\pi\hbar^2} \cdot \frac{1}{d}. \quad (1.51)$$

В квантовой нити на одно состояние в одномерном пространстве квазиимпульсов приходится "длина" $\Delta L_p = 2\pi\hbar / l$, где l — длина нити. Соответственно, плотность состояний в одномерной подзоне на единицу длины нити

$$g(E) = \frac{1}{2\pi\hbar} (m^*/2)^{1/2} E^{-1/2} \quad (1.52)$$

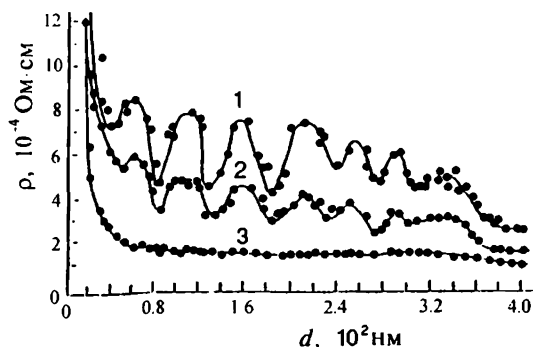


Рис.1.11. Зависимость удельного сопротивления пленок висмута от толщины. Температура измерений: 4,2 (1), 78 (2) и 300 К (3) [1]

Из соотношения (1.51) следует, что при неизменном количестве заполненных подзон размерного квантования плотность состояний в тонкой пленке уменьшается с увеличением ее толщины. Но одновременно с ростом d уменьшается энергетическое расщепление уровней размерного квантования

(см. соотношение (1.48)) и все большее количество подзон "погружается" под уровень Ферми. Каждое пересечение уровнем Ферми границы следующей подзоны сопровождается скачком плотности заполненных состояний и в итоге получается характерная периодическая зависимость удельного сопротивления тонкой пленки от ее толщины (рис.1.11). Из периода изменений электрических свойств тонкой пленки в зависимости от d можно найти величину p_z на уровне Ферми ("фермиевский" квазиимпульс), а также эффективную массу носителей m_z^* .

Положения энергетических уровней размерного квантования (границ подзон) в тонкой полуметаллической или полупроводниковой пленке определяют методом туннельной спектроскопии по зависимостям величины туннельного тока между квантовой пленкой и массивным металлическим электродом от приложенного напряжения — см. рис.1.12,а. В качестве туннельно-прозрачной диэлектрической прокладки между прово-

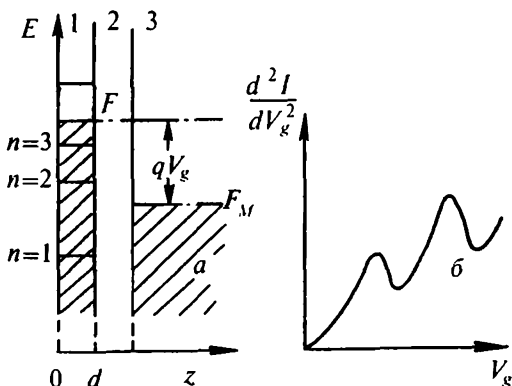


Рис.1.12. а — энергетическая диаграмма системы: квантовая пленка (1), тонкий диэлектрик (2), массивный металл (3); б — зависимость второй производной туннельного тока от напряжения, подаваемого на структуру

дящими электродами используют тонкий (≤ 5 нм) окисел массивного металла (например, окисел свинца). При повышении приложенного к массивному электроду напряжения в процесс туннелирования последовательно включаются электроны из все более глубоких подзон, начало "включения" каждой новой подзоны сопровождается изменением наклона вольт-амперной характеристики системы, что наиболее отчетливо видно на зависимостях $d^2 I / dV_g^2(V_g)$ — см. рис.1.12,б.

1.6.3. Размерное квантование в ОПЗ. Аналогичные квантовые эффекты могут наблюдаться в тонких областях пространственного заряда на поверхности массивных полупроводниковых кристаллов. Полагая в первом приближении, что напряженность электрического поля E_S вблизи поверхности постоянна — см. рис.1.13,а, глубину области локализации свободных носителей заряда в ОПЗ z_0 можно оценить из соотношения $kT \approx qz_0 E_S$. Квантование энергетического спектра

свободных носителей нужно принимать во внимание, если $z_0 \leq \lambda_B$. Отсюда можно оценить величины напряженности электрического поля и соответствующих поверхностных избытков, при которых возможны квантовые эффекты в ОПЗ:

$$\begin{aligned} \epsilon_S &\geq (2m_z^*)^{1/2} (kT)^{3/2} / q \, 2\pi\hbar \\ \Gamma_{n,p} &\geq \epsilon_0 \epsilon (2m_z^*)^{1/2} (kT)^{3/2} / q^2 \, 2\pi\hbar \end{aligned} \quad (1.53)$$

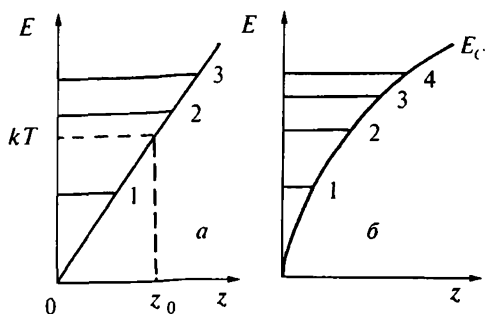


Рис.1.13. Электрон в "треугольной" потенциальной яме (а) и в ОПЗ (б). Горизонтальными линиями показаны квантовые уровни энергии электрона

Используя характерные для кремния значения $m_z^* = 0,5m_0$, $\epsilon = 10$, получим, что при комнатной температуре нужно учитывать возможность квантования уже при относительно небольших полях ($\epsilon_S \geq 2,5 \cdot 10^4$ В·см⁻¹) и поверхностных избытках ($\Gamma_{n,p} \geq 1,5 \cdot 10^{11}$ см⁻²). При понижении температуры квантовые эффекты могут проявляться при еще более низких значениях ϵ_S и $\Gamma_{n,p}$.

Соотношения (1.53) следует рассматривать как ориентировочные; более строгие количественные расчеты базируются на точном учете формы потенциальной ямы для свободных носителей заряда в ОПЗ — рис.1.13,б. Для определения положений уровней размерного квантования и соответствующих волновых функций необходимо совместно решать уравнения Шредингера и Пуассона. Это решение должно быть самосогласованным, поскольку от вида собственных функций зависит фор-

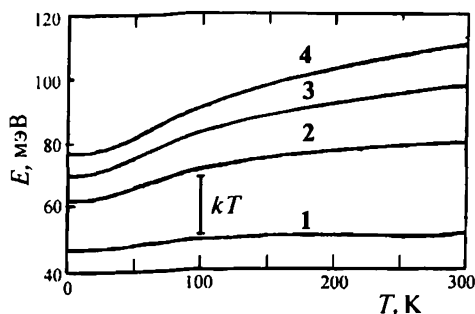


Рис.1.14. Зависимость от температуры положения четырех нижних подзон в инверсионном канале на p -кремнии ($\lambda = 10^5$, $\Gamma_n = 10^{12}$ см⁻²) [2]. Вертикальный отрезок — величина kT при 100 К

ма потенциальной ямы и наоборот. Точное аналитическое решение этой задачи невозможно, поэтому используют приближенные методы — численные либо вариационный.

Экспериментально квантовые эффекты в ОПЗ удобно исследовать в инверсионных каналах, так как они электрически "изолированы" от объема кристалла слоем истощения. Для иллюстрации на рис.1.14 показаны полученные численным методом положения нескольких уровней размерного квантования в инверсионном канале на поверхности кремния в зависимости от температуры. Там же показана тепловая энергия носителей заряда kT при 100 К. Из рис.1.14 следует, что при достаточно низких температурах ($T \leq 100$ К) заселенной окажется только нижняя подзона (такая ситуация называется "электрическим квантовым пределом").

Распределения заряда в инверсионном слое, полученные из квантовомеханических расчетов и из классической теории ОПЗ, кардинально отличаются друг от друга. Из рис.1.15 видно, что квантование существенно увеличивает общую протяженность ОПЗ и приводит к резкому уменьшению концентрации носителей заряда непосредственно вблизи поверхности кристалла.

Наиболее важные параметры "квантованной" ОПЗ — положение нижнего уровня размерного квантования и ширины ОПЗ. Их можно с достаточной степенью точности вычислить, пользуясь результатами приближенного решения задачи в электрическом квантовом пределе, основанного на подстановке в уравнение Шредингера вариационных волновых функций в виде

$$\Psi(z) = \left(b_0^3 / 2\right)^{1/2} z \cdot \exp(-b_0 z / 2).$$

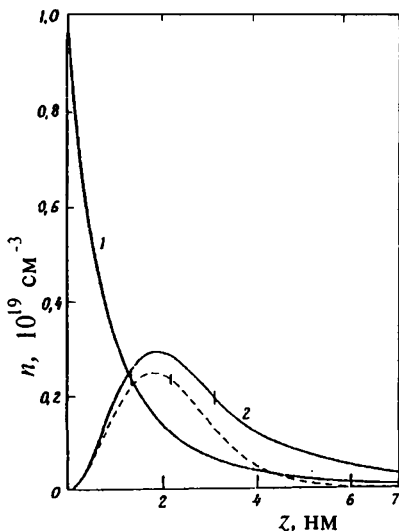


Рис.1.15. Пространственное распределение электронов в инверсионном канале на p -кремнии при классическом (1) и квантовомеханическом (2) расчетах. Пунктирной линией показан вклад нижней подзоны в квантовомеханическое распределение заряда. Параметры расчета: $\lambda = 10^6$, $\Gamma_n = 10^{12} \text{ см}^{-2}$, $T = 150 \text{ К}$ [2]

Вариационный параметр b_0 определяется из условия минимума полной энергии в расчете на один электрон. Его величина обратно пропорциональна среднему удалению носителей заряда от поверхности кристалла: $\langle z \rangle = 3 / b_0$. В результате приближенного решения получается, что в режиме сильной инверсии среднее расстояние электронов от поверхности кристалла пропорционально $\Gamma_n^{-1/3}$

В заключение подчеркнем, что квантовые эффекты, как в тонких пленках, так и в ОПЗ, проявляются достаточно ярко только в том случае, когда заселено не более 1–2 квантовых подзон. Для того, чтобы это условие выполнялось, расщепление уровней размерного квантования должно быть существенно больше, чем уширение этих уровней из-за теплового движения ($\Delta E_1 \cong kT$) и конечной величины времени свободного пробега носителей заряда (ΔE_2). В соответствии с соотношением неопределенностей $\Delta E_2 \cong \hbar / \tau_l = q\hbar / \mu m_z^*$. Поэтому обычно эффекты, связанные с квантованием энергетического спектра носителей заряда, наблюдаются в материалах с высокой подвижностью носителей и при низких температурах (см. рис. 1.11). В некоторых случаях, однако, — в очень тонких совершенных пленках и проволоках — квантовые эффекты могут быть заметными и в области комнатных температур.

Глава 2

Процессы электронного переноса в областях пространственного заряда и тонких пленках

2.1. Электронный перенос в тонких металлических пленках

Еще в конце XIX — начале XX века было обнаружено, что удельная электропроводность σ металлических пленок или проволок снижается при уменьшении их толщины. Поскольку концентрация электронов в металле постоянна, этот размерный эффект может быть обусловлен только уменьшением длины свободного пробега электронов l_0 из-за соударений с поверхностью проводника.

Феноменологическая теория электронного переноса в металлических пленках, базирующаяся на решении кинетического уравнения Больцмана, была построена Фуксом в конце 30-х годов. В этой теории использовались допущения о независимости длины свободного пробега l_0 от направления, а также о сферичности поверхности Ферми. Все особенности взаимодействия электронов с поверхностью описывались единственным феноменологическим параметром — коэффициентом зеркальности P . Рассеяние электрона поверхностью считается зеркальным ($P = 1$), если после соударения с поверхностью сохраняются его энергия и параллельная поверхности составляющая импульса. При диффузном рассеянии ($P = 0$) электроны после каждого соударения с поверхностью начинают "новую жизнь" со средней тепловой энергией и случайно направленным импульсом.

Результаты

расчетов по теории Фукса представлены на рис.2.1. Видно, что при полностью зеркальном рассеянии размерного эффекта вообще нет, диффузное же рассеяние может приводить к возрастанию удельного сопротивления ρ на порядки. Размерный эффект по длине свободного пробега

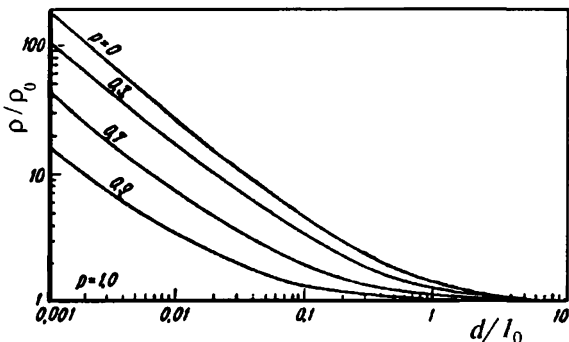


Рис.2.1. Зависимость удельного сопротивления тонкой пленки ρ от ее толщины d (ρ_0 — удельное сопротивление массивного материала). Параметр кривых — коэффициент зеркальности P [3]

наиболее ярко выражен, если толщина пленки d меньше или порядка длины свободного пробега электрона l_0 , однако и для более толстых пленок он может быть весьма существенным. Величину относительного уменьшения проводимости тонких пленок при $d > l_0$ можно оценить с помощью соотношения

$$\sigma/\sigma_0 \equiv 1 - 3(1 - P)/8(d/l_0), \quad (2.1)$$

где σ_0 — удельная проводимость массивного материала. Из (2.1) следует, что при диффузном рассеянии электронов ($P = 0$) удельная проводимость пленок толщиной $d = 4l_0$ будет на 10% ниже, чем массивного материала. Для таких металлов, как Cu, Ag, Au при комнатной температуре $l_0 \equiv 40\text{--}50$ нм и заметный размерный эффект должен наблюдаться для пленок толщиной менее 150–200 нм. С понижением температуры величина l_0 быстро растет из-за уменьшения рассеяния на фононах, достигая при гелиевых температурах ($T \equiv 4,2\text{K}$) нескольких микрон. Соответственно, размерное снижение проводимости при таких температурах может проявиться уже при толщинах $d \leq 10$ мкм.

Большинство экспериментов по проверке теории Фукса выполнено на пленках щелочных и благородных металлов, так как для этих материалов приемлемы упрощающие допущения теории. К сожалению, открытым остается вопрос о возможности непосредственного применения результатов этой теории к другим металлам, поверхности Ферми которых сильно отличаются от сферических. Тем не менее оказалось, что теория Фукса неплохо описывает закономерности электропереноса в пленках, изготовленных из различных материалов. В соответствии с ожиданиями, величина параметра P зависит от технологических факторов — в частности, для поликристаллических пленок рассеяние на поверхности обычно диффузное ($P = 0$), для монокристаллических — частично зеркальное. Характер поверхностного рассеяния в первую очередь зависит от соотношения де-бройлевской длины волны λ_B и размеров шероховатостей Δd : при $\lambda_B \gg \Delta d$ отражение зеркальное, при обратном неравенстве — диффузное. Из-за малых величин λ_B (доли нм) электроны в металлах обычно рассеиваются поверхностью диффузно, хотя иногда наблюдалось зеркальное рассеяние. Особенности электропереноса в металлических пленках объясняются зависимостью характера рассеяния от угла падения θ электронных волн на поверхность (см. рис.2.2). Как и для световых волн, чем больше θ , тем отражение ближе к зеркальному. Если предположить, что имеется некоторый критический угол θ_k (при $\theta < \theta_k$ рассеяние электронов поверхностью диффузное, а при $\theta > \theta_k$ — зеркальное), то даже для $\theta_k = 89^\circ$ величина размерного эффекта в тонких пленках значительно уменьшится по сравне-

нию с $\theta_k = 90^\circ$ — см. рис.2.2. При меньших величинах θ_k размерный эффект может снижаться на порядки.

Более точные расчеты зависимости характера рассеяния от угла падения (Соффер) показали, что в отсутствии тангенциальной корреляции поверхностного рельефа

$$P = \exp\left[-(4\pi <d> / \lambda_B)^2 \cos^2 \theta\right], \quad (2.2)$$

где $<d>$ — среднеквадратичная высота рельефа. В предельных случаях сильно шероховатой или очень гладкой поверхности из (2.2) следует $P = 0$ и 1, соответственно.

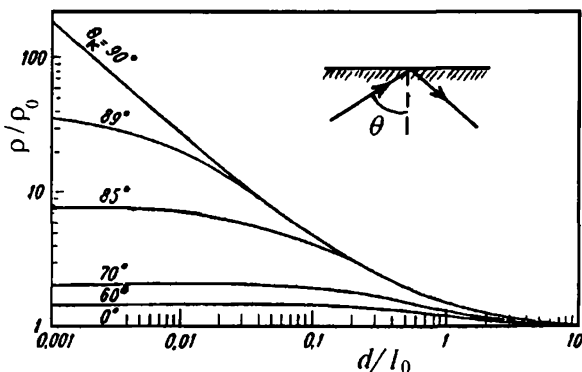


Рис.2.2. Зависимость удельного сопротивления тонкой пленки от ее толщины. Параметр кривых — величина критического угла соударения электронов с поверхностью θ_k [3]

В пленках полуметаллов висмута и сурьмы обычно наблюдается рассеяние, близкое к зеркальному, поскольку де-бройлевская длина волны для этих материалов достаточно велика (80 и 6 нм, соответственно). Однако, изучение классического размерного эффекта по длине свободного пробега в полуметаллах затруднено наложением квантового размерного эффекта (см. п.1.6.2).

Исследование классического размерного эффекта в металлах, помимо информации о характере рассеяния электронов на поверхности, позволяет также получать данные о концентрации свободных носителей заряда и площади поверхности Ферми.

2.2. Проводимость областей пространственного заряда в монокристаллических полупроводниках

В отличие от металлов, в полупроводниках ОПЗ имеет макроскопические размеры и поэтому проводимость кристалла может существенно меняться при изменении изгиба энергетических зон.

Рассмотрим для определенности кристалл, имеющий форму прямоугольного параллелепипеда длиной l , шириной a и толщиной d .

Будем считать, что вдоль длинной его грани — по оси X — протекает электрический ток, плотность которого в объеме кристалла всюду одинакова. Вблизи поверхности имеется слой толщиной L_0 , в котором концентрации свободных носителей заряда зависят от координаты z (ОПЗ). Введем средние избыточные концентрации электронов и дырок в ОПЗ по сравнению с объемом — $\langle \Delta n_s \rangle$ и $\langle \Delta p_s \rangle$; а также эффективные приповерхностные подвижности носителей μ_{ns} и μ_{ps} . Как будет ясно из раздела 2.3.1, величины μ_{ns} и μ_{ps} могут быть значительно меньше объемных подвижностей μ_n и μ_p . Будем считать, что все поверхности кристалла, вдоль которых течет ток, идентичны. Тогда дополнительная проводимость приповерхностного слоя равна

$$G_S = q(\mu_{ns} \langle \Delta n_s \rangle + \mu_{ps} \langle \Delta p_s \rangle) 2(a+d)L_0/l \quad (2.3)$$

Введенная соотношением (2.3) величина G_S называется поверхностной проводимостью; при плоских зонах $G_S = 0$, так как $\langle \Delta n_s \rangle = \langle \Delta p_s \rangle = 0$. Поскольку в соответствии с (1.17) $\langle \Delta n_s \rangle L_0 = \Gamma_n$, $\langle \Delta p_s \rangle L_0 = \Gamma_p$, соотношение (2.3) можно записать в форме

$$G_S = \frac{2(a+d)}{l} \sigma_s \quad (2.4)$$

где величина $\sigma_s = q(\mu_{ns} \Gamma_n + \mu_{ps} \Gamma_p)$ называется удельной поверхностной проводимостью. Из (2.4) следует, что размерности G_S и σ_s одинаковы — Ом⁻¹ в системе СИ (обычно пользуются меньшими единицами — 1 мкмо = 10⁻⁶ Ом⁻¹). Для того, чтобы отличать удельную поверхностную проводимость от полной, ставят дополнительный символ — мкмо/□. Подставляя формулы (1.17) в (2.4), получаем

$$\sigma_s = \pm q \mu_{ps} L_D n_i \int_0^{Y_S} \frac{\lambda(e^{-Y} - 1) + \lambda^{-1} b_s (e^Y - 1)}{F(\lambda, Y)} dY \quad (2.5)$$

где $b_s = \mu_{ns}/\mu_{ps}$. Дифференцируя (2.5) по Y_S , легко показать, что при выполнении условия $Y_S^{\text{мин}} = \ln \lambda^2/b_s$ достигается минимум поверхностной проводимости. Если $\mu_{ns} = \mu_{ps}$, условие минимума σ_s соответствует началу формирования слоя сильной инверсии в ОПЗ (см. раздел 1.2.1). При различных μ_{ns} и μ_{ps} точка минимальной проводимости смещается по оси Y_S в сторону, соответствующую увеличению концентрации менее подвижных носителей. Отличие подвижностей электронов и дырок в объеме для полупроводников IV группы невелико — $b_v = \mu_n/\mu_p = 2,1$ для германия и 2,6 для кремния. Для соединений A^{III}B^V величина b_v может достигать нескольких десятков и более (например, для GaAs $b_v = 19$, для InSb $b_v = 10^4$). Соответствующие сдвиги минимума поверхностной проводимости без учета возможного изменения отношения подвижностей электронов и дырок в ОПЗ — менее kT для германия и кремния, $3kT$ — для GaAs и более $4,5kT$ для InSb.

Типичный вид зависимостей $\sigma_s(Y_s)$ для полупроводника n -типа иллюстрируется рис.2.3. Зависимости $\sigma_s(Y_s)$ для материала p -типа выглядят аналогично, только минимумы проводимости сдвигаются в область положительных Y_s . Так как в слое истощения поверхностные избытки основных носителей отрицательны, поверхностная проводимость в соответствующей области потенциалов также меньше нуля. Чем более несобственным является кристалл, тем при больших изгибах зон регистрируется минимум поверхностной проводимости.

Для сопоставления с экспериментальными данными часто удобнее результаты теоретических расчетов изображать в виде зависимостей $\Delta\sigma_s(Q_{SC}) = \sigma_s(Q_{SC}) - \sigma_s^{min}$, которые также представляют собой кривые с минимумом. Правые ветви этих зависимостей соответствуют дырочной проводимости в ОПЗ, левые — электронной.

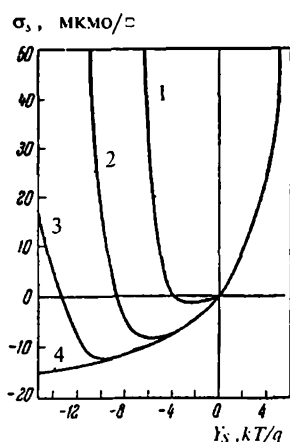


Рис.2.3. Зависимости удельной поверхностной проводимости германия n -типа от потенциала поверхности при 300K. Параметр несобственности λ : 0,5 (1); 0,1 (2); 0,01 (3); 0,001 (4) [4]

2.3. Подвижность свободных носителей заряда в области пространственного заряда

2.3.1. Феноменологический подход. Проблемы переноса свободных носителей заряда в приповерхностной области полупроводника и в тонких металлических пленках в какой-то мере схожи. Однако, имеются и отличия, одно из которых состоит в том, что в ОПЗ на носители заряда действует электрическое поле, направленное по нормали к поверхности. Для качественной оценки влияния этого поля на подвижность носителей в ОПЗ воспользуемся простой моделью треугольной потенциальной ямы, в которой перемещается электрон — см. рис.1.13,а. При движении в тянущем поле вдоль поверхности (по оси X) электрон совершает колебательное движение по нормали к ней (ось Z), сталкиваясь попеременно с двумя стенками треугольной потенциальной ямы. Будем считать, что отражение от внутренней стенки ($z = z_0$) происходит зеркально, а от наружной ($z = 0$) — диффузно (см. п.2.1).

Снижение подвижности электронов $\mu_n = q\tau_i/m_n^*$ обусловлено уменьшением средней длины свободного пробега $l_0 = \langle v \rangle \tau_i$ из-за соударений с поверхностью (здесь $\langle v \rangle$ — средняя тепловая ско-

рость электронов, m_n^* — их эффективная масса, τ_l — время свободного пробега). Полагая, что поверхностный и объемные механизмы рассеяния действуют независимо, можно записать

$$1/\tau_l = 1/\tau_{lb} + 1/\tau_{ls}, \quad (2.6)$$

где τ_{lb} — время свободного пробега в объеме, τ_{ls} — время между двумя последовательными соударениями электрона с поверхностью. Отсюда следует, что соударения носителей заряда с поверхностью могут оказывать существенное влияние на их подвижность только в том случае, когда $\tau_{ls} \leq \tau_{lb}$, а длина пробега между двумя последовательными столкновениями с поверхностью меньше или порядка длины свободного пробега в объеме.

После диффузного отражения от поверхности электрон со средней энергией kT удаляется от нее на максимальное расстояние z_0 — (рис. 1.13,а), $z_0 = kT / q\mathcal{E}_z$, после чего снова начинает двигаться к поверхности. Среднее время между двумя столкновениями электрона с поверхностью $\tau_{ls} = 2z_0 / \langle v_z \rangle = (2m_n^* kT)^{1/2} / q \mathcal{E}_z$, где $\langle v_z \rangle$ — средняя скорость теплового движения электрона по оси Z . Относительное снижение подвижности носителей в потенциальной яме у поверхности равно

$$\mu_{ns} / \mu_n = (\tau_l / \tau_{ls}) \left(1 + \tau_{ls} / \tau_{lb} \right)^{-1} = \left[(2m_n^* kT)^{1/2} / q\tau_{lb} \mathcal{E}_z \right] \left[1 + (2m_n^* kT)^{1/2} / q\tau_{lb} \mathcal{E}_z \right]^{-1} \quad (2.7)$$

В области достаточно высоких полей (при $\mathcal{E}_z \gg (2m_n^* kT)^{1/2} / q\tau_{lb}$)

$$\mu_{ns} / \mu_n \approx (2m_n^* kT)^{1/2} / q\tau_{lb} \mathcal{E}_z \quad (2.8)$$

Поскольку в режимах сильного обогащения и сильной инверсии $\mathcal{E}_z \sim \Gamma_n$ (или Γ_p) — см. (1.10) и (1.19), то из (2.8) следует, что в области высоких полей $\mu_{ns} \sim \Gamma_n^{-1}$, $\mu_{ps} \sim \Gamma_p^{-1}$. При уменьшении $\mathcal{E}_z$ зависимость поверхностной подвижности от Γ_n (Γ_p) становится более слабой.

Более строгое феноменологическое рассмотрение подвижности носителей заряда в ОПЗ базируется, как и в случае тонких металлических пленок, на решении кинетического уравнения Больцмана (Шриффер, Грин, Франкл, Земел). По аналогии с теорией Фукса, характер взаимодействия носителей с поверхностью описывается единственным параметром — коэффициентом зеркальности P (см. п.2.1). Предполагается также, что эффективная масса свободных носителей изотропна, время релаксации импульса не зависит от энергии и, кроме того, отсутствует вырождение.

Результаты расчетов эффективной поверхностной подвижности μ_s основных носителей заряда в потенциальной яме у поверхности, форма которой задается соотношением (1.6), в предположении диффузного рассеяния ($P = 0$), показаны на рис.2.4.

Видно, что величина μ_s сильно зависит от параметра $r = l_0/L_D$, который эквивалентен введенному для металлических пленок параметру l_0/d — см. п.2.1. Чем меньше величина r , тем больше свободных носителей в

ОПЗ, не соприкасающихся с поверхностью и сохраняющих объемную подвижность. Поэтому при $r \leq 0,01$ эффективная подвижность носителей заряда в ОПЗ при небольших изгибах зон близка к объемной. Однако, в слоях сильного обогащения и сильной инверсии ширина ОПЗ экспоненциально уменьшается с ростом $|Y_S|$ и поверхностное рассеяние становится существенным даже при $r \ll 1$. Из рис.2.4 следует, что при $r \geq 0,2$ эффективная подвижность носителей в ОПЗ меньше объемной и в тех случаях, когда потенциальная яма для этих носителей отсутствует. Причина этого состоит в том, что некоторая часть носителей заряда все же имеет конечную вероятность столкновения с поверхностью.

Дальнейшее совершенствование теории в рамках феноменологического подхода состоит в выяснении роли трех основных ограничений теории. В частности, учет несферичности изоэнергетических поверхностей может повлиять на результаты расчетов очень сильно — даже при зеркальном отражении носителей заряда от поверхности тангенциальная составляющая их скорости, а следовательно, и эффективная подвижность, могут уменьшаться (при таком отражении сохраняется тангенциальная составляющая квазиимпульса, а не скорости). Учет зависимости времени релаксации импульса от энергии приводит к дополнительному снижению μ_s при небольших изгибах зон ($|Y_S| \leq 6$). Наконец, в условиях вырождения зависимость $\mu_s(Y_S)$ становится более слабой.

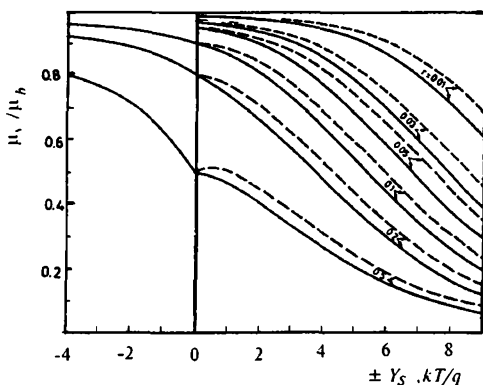


Рис.2.4. Снижение поверхностной подвижности основных носителей заряда в ОПЗ. Сплошные линии $|\ln \lambda| \geq 2$, пунктирные — $\ln \lambda = 0$. Параметр кривых $r = l_0/L_D$. Знак перед Y_S плюс для электронов, минус для дырок [4]

Следует подчеркнуть, что сам способ феноменологического описания поверхностного рассеяния с помощью единственного параметра — коэффициента зеркальности R — весьма несовершенен. Расчеты показывают, что для конкретных механизмов рассеяния (например, на заряженных поверхностных центрах) величина параметра R зависит от условий взаимодействия носителя с поверхностью, таких как температура, угол соударения, наличие корреляции в расположении центров и т.п. Тем не менее в большом цикле ранних исследований, выполненных в основном на германии, поверхностное рассеяние электронов и дырок характеризовалось исключительно коэффициентом зеркальности.

Качественно новый этап в исследованиях поверхностного рассеяния начался с развитием кремниевой планарной технологии в микроэлектронике и созданием совершенных полупроводниковых структур.

2.3.2. Механизмы поверхностного рассеяния. Новый уровень экспериментальных исследований стимулировал появление теоретических работ, в которых изучались уже конкретные микроскопические механизмы релаксации импульса свободных носителей при взаимодействии их с поверхностью, подобно тому, как это делается для объема твердого тела. Остановимся вкратце на трех основных механизмах рассеяния носителей заряда.

а) Рассеяние поверхностными заряженными центрами. Вероятность рассеяния электронов*) заряженными центрами на поверхности кристалла, как и в объеме, пропорциональна концентрации этих центров N_I , следовательно $\mu_{ns} \sim 1/N_I$. Характер зависимости μ_{ns} от температуры определяется зависимостью τ_{Is} от кинетической энергии электронов E (см. формулу (2.6)). Если энергия взаимодействия электрона с рассеивающим центром на расстоянии порядка длины волны значительно меньше E , задача решается методами теории возмущений. При этом оказывается, что $\tau_{Is} \sim E$, т.е. $\tau_{Is} \sim T$ для невырожденного электронного газа и $\tau_{Is} \sim \Gamma_n$ для вырожденного. В итоге имеем

$$\mu_{ns} \sim T/N_I \text{ — в отсутствии вырождения,}$$

$$\mu_{ns} \sim \Gamma_n/N_I \text{ — при вырождении.} \quad (2.9)$$

Если энергия взаимодействия электрона с заряженным центром существенно больше его кинетической энергии, методы теории возмущений неприменимы и используется квазиклассическое приближение. В этом случае $\tau_{Is} \sim E^{1/2}$ и, соответственно

*) Все сказанное ниже с равным успехом можно отнести и к дыркам.

$$\begin{aligned}\mu_{ns} &\sim T^{1/2}/N_I \text{ — в отсутствии вырождения,} \\ \mu_{ns} &\sim \Gamma_n^{1/2}/N_I \text{ — при вырождении.}\end{aligned}\quad (2.10)$$

Обратим внимание, что в отсутствии вырождения зависимость $\mu_{ns}(T)$ всегда более слабая, чем при рассеянии на заряженных центрах в объеме ($\mu_b \sim T^{3/2}$).

б) *Рассеяние на колебаниях решетки (фононах)*. Вероятность рассеяния электронов на фононах пропорциональна произведению плотности состояний свободных электронов и концентрации фононов. В объеме кристалла плотность состояний электронов в зоне проводимости пропорциональна $E^{1/2}$, т.е. $T^{1/2}$ в отсутствии вырождения. Учитывая, что при температурах ниже дебаевской плотность акустических фононов пропорциональна температуре, получаем для рассеяния на акустических фононах в объеме $\mu_b \sim T^{-3/2}$. Специфика поверхностного рассеяния на колебаниях решетки проявляется в условиях “двумеризации” электронного газа. Как было показано ранее, плотность состояний двумерного электронного газа не зависит от энергии носителей и обратно пропорциональна толщине проводящего канала d (см. формулу (1.51)). При достаточно больших величинах поверхностных избытков $d \sim \Gamma_n^{-1/3}$ (см. раздел 1.6.3), поэтому в итоге получаем

$$\mu_{ns} \sim T^{-1} \Gamma_n^{-1/3} \quad (2.11)$$

Вклад в рассеяние оптических и наиболее энергичных акустических фононов (междолинное рассеяние) может приводить к некоторому усилению зависимости подвижности носителей от температуры как в объеме, так и на поверхности.

Подвижность свободных носителей заряда при фононном механизме рассеяния пропорциональна константе деформационного потенциала. Полученные экспериментально зависимости эффективной поверхностной подвижности от поверхностных избытков и температуры в условиях квантования качественно неплохо согласуются с теоретическими предсказаниями, однако для достижения количественного согласия приходится предполагать, что константа деформационного потенциала вблизи поверхности кристалла отличается от объемного значения.

Изменение характера рассеяния носителей заряда на фононах в приповерхностной области по сравнению с объемом является по существу квантовым размерным эффектом, который должен наблюдаться и в тонких пленках полуметаллов. Для металлических пленок из-за малой длины волны де-Бройля этот эффект, как и другие квантовые эффекты, обычно не проявляется.

в) *Рассеяние на микрорельефе поверхности.* Поскольку де-бройлевская длина волны λ_B в полупроводниках значительно больше, чем в металлах, рассеяние электронов на микрорельефе напоминает рэлеевское рассеяние световых или звуковых волн на препятствиях, размеры которых меньше длины волны. Существенную роль такое рассеяние играет, когда высота микронеровностей Δd сравнима с толщиной проводящего канала. Расчеты показывают, что, в соответствии с интуитивными ожиданиями, эффективная подвижность электронов при этом механизме релаксации импульса довольно слабо зависит от температуры и очень сильно — от толщины канала, следовательно, от поверхностных избытков. Конкретный вид зависимости $\mu_{ns}(\Gamma_n)$ определяется соотношением между λ_B и продольным масштабом рельефа поверхности ΔL

$$\begin{aligned}\mu_{ns} &\sim \Gamma_n^{-2} \quad \text{— при } \Delta L \ll \lambda_B, \\ \mu_{ns} &\sim \Gamma_n^{-1/2} \quad \text{— при } \Delta L \gg \lambda_B.\end{aligned}\quad (2.12)$$

Экспериментальные результаты, полученные для термически окисленной поверхности кремния, хорошо согласуются с предсказаниями теории, если в качестве параметров расчета использовать вполне реалистичные характеристики геометрического рельефа границы раздела Si-SiO₂: Δd — порядка десятых долей нм, $\Delta L \sim 1\text{--}2$ нм. Рассматриваемый механизм рассеяния является одним из основных в области больших избытков свободных носителей заряда.

д) *Совместное действие нескольких механизмов рассеяния.* В общем случае релаксация импульса свободных носителей заряда, дрейфующих вдоль поверхности кристалла, обусловлена совместным действием нескольких механизмов рассеяния. Как упоминалось выше, если эти механизмы действуют независимо, соответствующие вероятности рассеяния и, следовательно, обратные времена релаксации импульса $\tau_{is}^{(i)}$ складываются, $1/\tau_{is} = \sum_i 1/\tau_{is}^{(i)}$. Иногда вместо этой формулы пользуются т.н. “правилом Матиссена”

$$1/\mu_{ns} = \sum_i 1/\mu_{ns}^{(i)}, \quad (2.13)$$

где μ_{ns} — результирующая эффективная подвижность носителей заряда, $\mu_{ns}^{(i)}$ — эффективная подвижность при действии только i -го механизма рассеяния. Следует, однако, иметь в виду, что соотношение (2.13) является точным только при условии одинаковых функциональных зависимостей $\tau_{ns}^{(i)}(E)$.

Надежное разделение двух или трех механизмов рассеяния возможно только в том случае, когда эксперименты проводятся в широком интервале температур и электрических полей. Механизм

релаксации импульса на фононах наиболее ярко проявляется при высоких температурах (более 100К) и в узких проводящих каналах (при больших поверхностных избытках — $\Gamma_n \geq 10^{12} \text{ см}^{-2}$); рассеяние на шероховатостях поверхности также существенно при больших величинах Γ_n , однако сказывается в основном при низких температурах, когда фононный механизм рассеяния “выключается” — см. соотношение (2.11). Рассеяние на поверхностных зарядах может играть важную роль в области невысоких поверхностных избытков ($\Gamma_n < 10^{12} \text{ см}^{-2}$), особенно при низких температурах — см. соотношение (2.9).

2.4. Эффект поля

2.4.1. Общие представления. Эффект поля в широком смысле состоит в управлении электрофизическими параметрами поверхности твердого тела с помощью электрического поля, приложенного по нормали к поверхности. В качестве способа регистрации изменений электрофизических параметров под действием поля могут использоваться измерение проводимости, дифференциальной емкости — метод вольт-фарадных характеристик, поверхностной фотоэдс. Чаще всего под эффектом поля понимают все же изменение проводимости твердого тела при воздействии на него поперечного электрического поля. Поскольку в этом разделе нас интересует прежде всего поверхностный перенос, мы рассмотрим подробнее именно этот “классический” вариант эффекта поля.

Наиболее тщательно эффект поля изучался в полупроводниках, так как поверхностная проводимость в этих материалах обычно хорошо модулируется поперечным электрическим полем. Функционирование одного из основных элементов микроэлектроники — полевого транзистора с изолированным затвором — целиком основано на эффекте поля. Наблюдался эффект поля и в тонких металлических пленках, но в этом случае изменения проводимости значительно меньше. В металлах поперечное поле в основном изменяет подвижность электронов, а не их концентрацию, как в полупроводниках.

В общем случае величина эффекта поля зависит от трех факторов: количества индуцированных внешним полем в кристалле носителей заряда, соотношения между числом свободных и захваченных на ПЭС носителей, а также от эффективных подвижностей электронов и дырок в ОПЗ. Для выяснения роли отдельных факторов в эффекте поля остановимся вкратце на кинетике протекающих процессов.

2.4.2. Иерархия характерных времен. Перечислим явления, происходящие в кристалле после приложения управляющего на-

пряжения V_g (см. рис.2.5), в порядке возрастания соответствующих характерных времен. Будем считать, что перенос заряда по измерительной цепи не ограничивает скорости протекания процесса перезарядки.

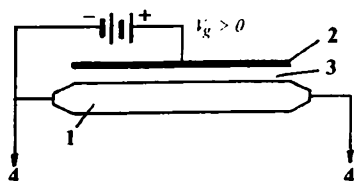


Рис.2.5. Принцип измерения эффекта поля. 1 — исследуемый кристалл; 2 — металлический электрод; 3 — слой изолятора; 4 — контакты для измерения проводимости

а) Заряжение исследуемого кристалла через омический контакт происходит за максвелловское время релаксации $\tau_M = \epsilon_0 \epsilon / \sigma_0$. За время τ_M релаксируются также случайные флуктуации плотности заряда и устанавливается электронейтральность в объеме. В полупроводниках типичные значения $\sigma_0 = 10^{-4} - 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, $\epsilon \approx 10$ и, соответственно максвелловское время $\tau_M \approx 10^{-11} - 10^{-10} \text{ с}$. В полуметаллах величина τ_M на несколько порядков меньше.

б) *Локализация свободных носителей заряда на быстрых ПЭС.*

Термин “быстрые” принято употреблять в отношении ПЭС, характеризующихся малыми временами обмена носителями заряда с разрешенными зонами τ_{fs} . В качестве ориентировочных значений примем при комнатной температуре $\tau_{fs} \approx 10^{-7} - 10^{-5} \text{ с}$.

в) *Рекомбинационно-генерационные процессы* в объеме и на поверхности в большинстве случаев протекают с участием глубоких уровней — см. раздел 3.6. Темп рекомбинации и генерации через глубокие уровни ограничивается самой медленной стадией процесса, поэтому время жизни неравновесных электронно-дырочных пар τ_r обычно на 2–3 порядка больше τ_{fs} . Ориентировочно можно принять, что при комнатной температуре $\tau_r \approx 10^{-4} - 10^{-2} \text{ с}$. Для прямозонных полупроводников, например, соединений $A^{III}B^V$ время излучательной рекомбинации τ'_r зона–зона может быть меньше τ_{fs} .

г) *Захват на медленные ПЭС.* Медленные состояния формально можно охарактеризовать достаточно большими временами обмена зарядами с разрешенными зонами $\tau_{ss} \approx 10^{-1} - 10^4 \text{ с}$ и более. Существование, что на реальных поверхностях полупроводников плотность медленных состояний обычно весьма велика — $N_{SS} \approx 10^{13} - 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

2.4.3. Релаксационные процессы в эффекте поля. Проследим, как изменяется со временем проводимость кристалла после включения управляющего напряжения V_g — рис.2.6. Будем считать, что кристалл n -типа, а на его поверхности имеется обогащенный слой. Сразу после подачи напряжения $V_g > 0$ в кристалл из контакта вхо-

дит заряд $Q_{ind} = -C_I V_g = -q N_{ind}$, где C_I — емкость полевого конденсатора, N_{ind} — количество вошедших в кристалл электронов. За время τ_M эти электроны перемещаются в ОПЗ и кристалл в объеме становится электронейтральным; проводимость кристалла увеличивается на $\Delta\sigma_1 = q \mu_{ns} N_{ind}$ — рис.2.6,а. Далее постепенно устанавливается равновесие между ОПЗ и ПЭС — сначала быстрыми, а затем медленными. Вследствие захвата части свободных электронов на ПЭС проводимость кристалла уменьшается: $\Delta\sigma_2 = q \mu_{ns} N_{ind}(1-\alpha)$, $\Delta\sigma_3 = q \mu_{ns} N_{ind}(1-\alpha'-\beta)$ — здесь α и β — доля электронов, захваченных быстрыми и медленными ПЭС, соответственно; α' — величина α после того, как установится равновесное заполнение медленных состояний. Рассмотренный вариант эффекта поля называют монополярным, поскольку в нем участвуют носители заряда только одного знака — в данном случае электроны. Соответственно, генерационно-рекомбинационные процессы в монополярном эффекте поля не участвуют.

Предположим теперь, что на поверхности кристалла n -типа имеется слой сильной инверсии (рис.2.6,б). Как и в предыдущем случае, после включения напряжения $V_g > 0$ в кристалл за время τ_M войдут N_{ind} электронов; но теперь эти электроны не смогут проникнуть в ОПЗ, так как этому препятствует электрическое поле (энергетические зоны изогнуты вверх). Для того, чтобы в объеме установилась электронейтральность, из ОПЗ выталкивается такое же количество (N_{ind}) дырок. В итоге через время τ_M электропроводность кристалла возрастает на $\Delta\sigma_1 = q N_{ind}(\mu_n + \mu_p - \mu_{ps})$. Так как число дырок в ОПЗ уменьшилось на N_{ind} , равновесие между ПЭС и ОПЗ нарушается, и часть захваченных на быстрые ПЭС дырок переходит в ОПЗ. При этом проводимость кристалла несколько возрастет:

$$\Delta\sigma'_2 = q N_{ind}[(\mu_n + \mu_p) - \mu_p(1-\alpha)].$$

Неравновесные электронно-дырочные пары в объеме рекомбинируют через время τ_r , после чего установится проводимость, которая меньше

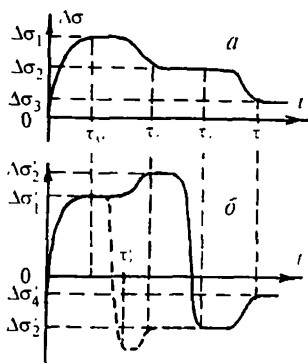


Рис.2.6. Зависимости проводимости кристалла n -типа от времени после подачи положительного управляющего напряжения на полевой электрод. Тип ОПЗ: а) обогащение, б) инверсия. Пунктиром показана кривая, соответствующая прямозонному полупроводнику $\tau_r < \tau_f$.

исходной на $\Delta\sigma'_3 = qN_{ind}\mu_{ps}(1-\alpha)^*$. Затем начнут переходить в ОПЗ захваченные на медленные ПЭС дырки и проводимость снова несколько увеличится: $\Delta\sigma'_3 = -qN_{ind}\mu_{ps}(1-\alpha' - \beta)$. Таким образом, в биполярном варианте эффекта поля отклонение проводимости от равновесного значения в процессе релаксации меняет знак.

2.4.4. Подвижность эффекта поля. Вклад индуцированных в кристалле поперечным электрическим полем носителей заряда в проводимость часто характеризуют подвижностью эффекта поля

$$\mu_{fe} = \frac{d\Delta\sigma}{dQ_{ind}}.$$

В зависимости от условий измерения, величина μ_{fe} может быть как меньше, так и больше μ_{ns} (или μ_{ps}); знак μ_{fe} может быть как положительным, так и отрицательным.

Зависимости подвижности эффекта поля от частоты измерительного сигнала ω для монополярного и биполярного эффекта поля

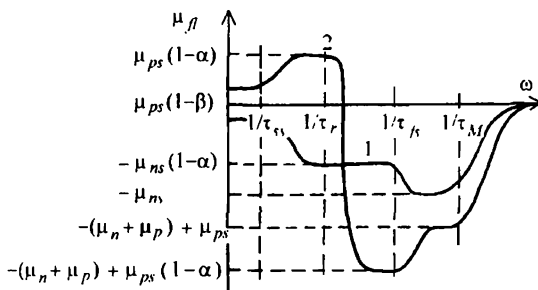


Рис.2.7 Зависимости подвижности эффекта поля от частоты для монополярного (1) и биполярного (2) эффекта поля

показаны на рис.2.7. Легко видеть, что информация об эффективных поверхностных подвижностях свободных носителей в ОПЗ может быть получена только в том случае, когда $\tau_{fs}^{-1} \ll \omega \ll \tau_M^{-1}$. В импульсном режиме это соответствует длительности импульсов управляющего напряжения $\tau_M \ll \Delta t_p \ll \tau_{fs}$; для приведенных выше (п.2.4.1) численных оценок получаем $10^{-10}\text{с} \ll \Delta t_p \ll 10^{-7}\text{с}$. Второе неравенство можно сделать менее жестким, если проводить измерения при пониженных температурах ($\leq 80\text{K}$), когда $\tau_{fs} \geq 10^{-6}\text{с}$. Эксперименты такого рода проводились на обработанных разными способами поверхностях германия и был сделан вывод о частично диффузном характере рассеяния электронов и дырок в слоях обогащения.

*) В прямозонных полупроводниках с $\tau_M < \tau_f < \tau_{fs}$ процесс рекомбинации неравновесных электронов и дырок в объеме пройдет до заряжения быстрых ПЭС — см. пункт на рис.2.6,б.

Подвижность эффекта поля на более низких частотах ($\omega \leq \tau_s^{-1}$) зависит от поверхностного потенциала, плотности ПЭС и их энергетического спектра, а также времен перезарядки ПЭС.

2.5. Фотопроводимость ограниченных кристаллов

2.5.1. Общие представления. Увеличение проводимости кристалла при освещении — фотопроводимость — складывается из объемной и поверхностной составляющих. Объемная фотопроводимость — это дополнительная проводимость электронейтрального объема при освещении кристалла, которая может быть как биполярной — если прилипание в объеме отсутствует ($\Delta n_0 = \Delta p_0$), так и монополярной, если носители заряда одного знака быстро захватываются и не принимают участия в процессах переноса. Поверхностная фотопроводимость в общем случае состоит из двух частей — биполярной и монополярной. Их происхождение точно такое же, как и поверхностной фотоздс — первая возникает из-за разделения в поле ОПЗ электронов и дырок, генерируемых светом, вторая — благодаря появлению в ОПЗ носителей заряда только одного знака (носители заряда другого знака захватываются на ПЭС).

Относительная роль различных составляющих фотопроводимости зависит от соотношения глубины поглощения света, диффузионной длины L_{dif} , ширины ОПЗ L_0 и толщины кристалла d . Глубина поглощения d_α определяется величиной коэффициента поглощения ($d_\alpha = \alpha^{-1}$); в полосе собственного поглощения α достигает 10^5 – 10^6 см $^{-1}$ и быстро уменьшается на краю фундаментальной полосы до значений $\alpha \leq 1$ см $^{-1}$. При меньших энергиях квантов может наблюдаться примесное поглощение, обусловленное индуцированными светом переходами между центрами захвата и разрешенными зонами. С примесным поглощением на поверхности обычно связана монополярная фотопроводимость ОПЗ, типичные спектральные зависимости которой приведены на рис.2.8.

Биполярная фотопроводимость ОПЗ наблюдается в кристаллах с короткой диффузионной длиной ($L_{dif} \leq L_0$) в полосе собственного поглощения при $d_\alpha < L_0$. В тех случаях, когда $L_{dif} \gg L_0$, основ-

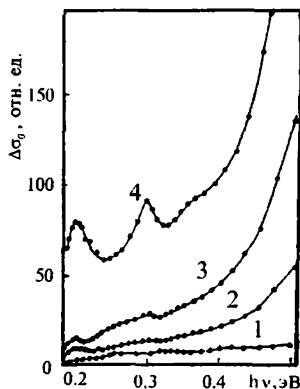


Рис.2.8. Спектральные зависимости монополярной фотопроводимости реальной поверхности кремния в исходном состоянии (1) и после легирования палладием из раствора с концентрацией 10^{-7} (2), 10^{-6} (3) и 10^{-5} моль/л (4) [5]

ную роль обычно играет объемная биполярная фотопроводимость, независимо от глубины поглощения света.

2.5.2. Спектральная зависимость фотопроводимости. В условиях стационарного освещения кристалла с пренебрежимо малым темпом поверхностной рекомбинации его объемная биполярная фотопроводимость равна

$$\Delta\sigma_0 = AN_{hv} \tau_0, \quad (2.14)$$

где N_{hv} — количество поглощаемых в единице объема и в единицу времени световых квантов, A — коэффициент, зависящий от подвижности свободных носителей заряда и квантового выхода, τ_0 — время жизни неравновесных носителей заряда в объеме кристалла. При $E_g < h\nu < 3E_g$ величина квантового выхода обычно близка к единице.

Предположим теперь, что темп поверхностной рекомбинации отличен от нуля. Сначала будем считать, что коэффициент поглощения света велик, так что $d_\alpha \ll L_{dif}$, а $d > L_0$ (толстый кристалл). В этом случае вместо объемного времени жизни в (2.14) следует подставить некоторое эффективное время τ_{ef} , учитывающее рекомбинацию неравновесных носителей заряда на поверхности. Поскольку процессы поверхностной и объемной рекомбинации независимы

$$1/\tau_{ef} = 1/\tau_0 + 1/\tau_s \quad (2.15)$$

где τ_s — время, характеризующее поверхностную рекомбинацию. Величину τ_s можно определить как время, необходимое для того, чтобы движущийся к поверхностному центру рекомбинации со скоростью S носитель прошел расстояние L_{dif} *). Тогда $\tau_s = L_{dif}/S$ и из (2.15) следует

$$\tau_{ef} = \left(L_{dif}/S \right) / \left(1 + L_{dif}/\tau_0 S \right). \quad (2.16)$$

При уменьшении энергии световых квантов постепенно растет толщина слоя, в котором происходит генерация электронно-дырочных пар. Соответственно, увеличивается среднее расстояние между генерируемыми носителями и поверхностными центрами, в результате затрудняется процесс поверхностной рекомбинации. В пределе очень низких энергий квантов ($d_\alpha > L_{dif}$) значительная часть неравновесных носителей вообще не может достичь поверхности. В общем случае при $d_\alpha < L_{dif}$ нужно ввести поправочный коэффициент

*) Величина S называется скоростью поверхностной рекомбинации. Более подробно мы обсудим этот параметр в разделе 3.7.

к величине фотопроводимости, учитывающий конечную скорость диффузии носителей через слой d_α

$$\Delta\sigma_o = AN_{hv} \tau_{ef} (1 + S/\nu_{dif}), \quad (2.17)$$

где $\nu_{dif} = d_\alpha/\tau_{ef} = D/d_\alpha$, D — коэффициент амбиполярной диффузии. При большой скорости диффузионного прохождения слоя d_α , т.е. при $S \ll \nu_{dif}$ мы возвращаемся к рассмотренному ранее случаю. Комбинируя соотношения (2.14), (2.16) и (2.17), получаем

$$\Delta\sigma_o = A_1 (1 + S\alpha^{-1}/D), \quad (2.18)$$

где $A_1 = AN_{hv} \tau_o (1 + S\tau_o/L_{dif})$. Спектральная зависимость стационарной фотопроводимости определяется последним членом в (2.18). В области очень малых коэффициентов поглощения фотопроводимость ничтожна из-за малого числа поглощаемых в кристалле квантов N_{hv} . С другой стороны, в области собственного поглощения из-за малой величины α^{-1} при любых разумных величинах скорости поверхностной рекомбинации $S\alpha^{-1} \ll D$ и последний множитель в (2.18) равен единице. На краю полосы собственного поглощения при $\alpha \leq S/D$ поправочный множитель в (2.18) может быть значительно больше единицы, что соответствует появлению максимума на спектральной зависимости стационарной фотопроводимости. Например, при $D = 20 \text{ см}^2/\text{с}$ и $S = 10^3 \text{ см}/\text{с}$ такой максимум будет наблюдаться при $\alpha \leq 50 \text{ см}^{-1}$. С увеличением скорости рекомбинации максимум фотопроводимости смещается в область больших α . Максимумы стационарной фотопроводимости на краю фундаментальной полосы поглощения регистрировались для ряда полупроводников — германия, кремния, GaAs и др. — см., например, рис.2.9.

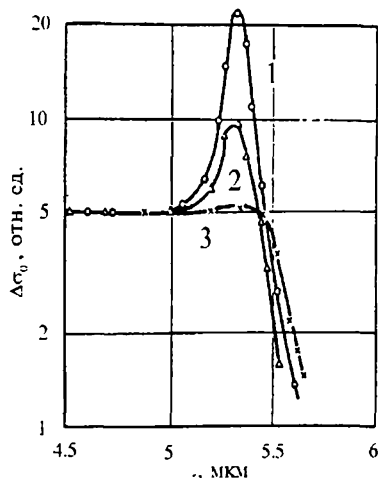


Рис.2.9. Зависимость биполярной фотопроводимости InSb от длины волны падающего света. Температура измерений 15 (1), 27 (2) и 59K (3) [6]

Из соотношения (2.18) следует, что функция $\Delta\sigma_o(\alpha^{-1})$ в области длинноволнового спада фотопроводимости представляет собой прямую линию, продолжение которой пересекает ось абсцисс в точке $\alpha^{-1} = -D/S$. На этом основан один из методов определения ско-

рости поверхностной рекомбинации; упрощенный вариант этого метода состоит в измерении фотопроводимости всего при двух значениях энергии квантов (уравнение (2.18) содержит две неизвестных величины: A_1 и D/S). В материалах с большой вероятностью излучательной рекомбинации (например, GaAs) величина S аналогичным образом может быть получена из спектров возбуждения объемной фотолюминесценции, интенсивность которой, как и величина биполярной фотопроводимости, пропорциональна концентрации неравновесных носителей заряда в объеме.

2.6. Некоторые гальваномагнитные явления

2.6.1. Эффект Холла. Эффект Холла состоит в том, что при протекании электрического тока J по проводнику, помещенному в поперечное магнитное поле с индукцией B , возникает электрическое

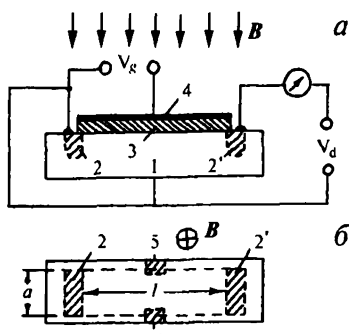


Рис.2.10. Принцип измерения ЭДС Холла в инверсионных каналах.

а) продольное сечение, б) вид сверху. 1 — подложка p -типа, 2, 2' — контакты n -типа для пропуска тока через канал; 3 — слой диэлектрика; 4 — металлический затвор; 5, 5' — контакты n -типа для измерения холловской разности потенциалов

поле, направленное перпендикулярно J и B . Этот эффект широко используется для изучения процессов переноса носителей заряда в металлах и полупроводниках. Информация о специфике гальваномагнитных явлений в приповерхностных областях проводящих материалов может быть получена из экспериментов, проведенных на тонких кристаллах или пленках. Однако анализ экспериментальных данных с целью выделения поверхностных эффектов на фоне объемных весьма трудоемок и часто не обеспечивает достаточной точности. Обычно такой анализ проводится на базе феноменологической модели поверхностного рассеяния, рассмотренной в разделе 2.3.1.

Более полные сведения об особенностях приповерхностного переноса заряда в полупроводниках получают при исследовании эффекта Холла в слоях сильной инверсии, электрически "изолированных" от объема слоем истощения (инверсионных каналах). Схема измерений методом *эдс Холла* иллюстрируется на рис. 2.10. Далее для определенности рассмотрим инверсионный n -канал шириной a и длиной l на поверхности p -полупроводника, который создается приложением положительного напряжения к металлическому электроду (затвору),

отделенному от полупроводника тонким слоем изолятора. После включения магнитного поля $\mathbf{B}$, направленного перпендикулярно поверхности, на движущиеся вдоль канала с дрейфовой скоростью v_d электроны начинает действовать сила Лоренца, отклоняющая их к боковой грани. После установления стационарного режима протекания тока сила Лоренца уравнивается противоположно направленной электростатической силой

$$qv_d B = qV_H / a, \quad (2.19)$$

где V_H — холловское напряжение между контактами 5 и 5' на рис.2.10. Подчеркнем, что соотношение (2.19) справедливо при условии однородности электрического поля в канале, которое выполняется, если $l \geq 3a$. Если тянущее электрическое поле в канале однородно, то $v_d = \mu_{ns} V_d / l$ где V_d — напряжение между контактами 2 и 2'. При этом из (2.19) следует

$$\mu_{ns} = \frac{l}{a} \frac{V_H}{V_d B} \quad (2.20)$$

Величина тока, протекающего через инверсионный канал, равна

$$J = \frac{a}{l} \sigma_S V_d = \frac{a}{l} q \mu_{ns} \Gamma_n V_d \quad (2.21)$$

и из соотношений (2.20) и (2.21) следует

$$\Gamma_n = J B / q V_H \quad (2.22)$$

Строго говоря, соотношение (2.22) не совсем точное, так как в формуле (2.20) фигурирует холловская подвижность, а в соотношении (2.21) — дрейфовая. Отношение величин этих подвижностей ("холл-фактор") зависит от механизма рассеяния и может принимать значения от 1 до 2. При рассеянии на фононах холл-фактор близок к единице.

Измеряя ток канала и холловское напряжение при разных V_g , можно получить зависимости $\mu_{ns}(\Gamma_n)$, а также $\mu_{ns}(Y_S)$, поскольку Γ_n — известная функция Y_S — см. раздел 1.3.1.

Неожиданным, как с точки зрения простых феноменологических представлений, так и с учетом реально действующих микроскопических ме-

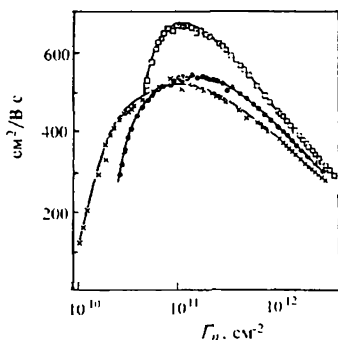


Рис.2.11. Зависимость холловской подвижности электронов от поверхностных избытков в инверсионных каналах для трех разных структур Si-SiO₂ с большим зарядом в окисном слое ($\approx 2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$). Температура измерений 300K [2]

ханизмов рассеяния, является резкое уменьшение холловской подвижности носителей в канале в области малых Γ_n — см. рис.2.11. Расчеты показывают, что это уменьшение нельзя объяснить рассеянием на заряженных центрах, которое, хотя и может приводить к плавному росту μ_{ns} с увеличением Γ_n (см. соотношение (2.9)), но только в условиях вырождения (которого при малых Γ_n , как правило, нет). В настоящее время установлено, что этот эффект в основном обусловлен макроскопической неоднородностью канала вблизи порога открывания. При малых величинах поверхностных избытков флуктуационная неоднородность поверхности полупроводника по потенциалу приводит к тому, что ток течет не по всей ширине канала, а по отдельным протокам, как вода в обмелевшей реке — см. раздел 2.7.2. Для вычисления истинной холловской подвижности в формулу (2.20) нужно было бы подставлять не всю ширину канала a , а некую "истинную" ширину области протекания тока $a^* < a$. Поэтому макроскопическая холловская подвижность, получающаяся при формальном использовании формулы (2.20), тем меньше, чем слабее открыт проводящий канал и чем при прочих равных условиях больше его флуктуационная неоднородность. Наиболее ярко этот эффект проявляется в структурах с большим по величине зарядом в диэлектрическом слое и, следовательно, большими флуктуациями заряда. Источником этих зарядов могут быть внедренные в диэлектрик ионы и заряженные ловушки диэлектрика — см. раздел 6.3.1.

Несмотря на то, что величина μ_{ns} в области малых поверхностных избытков может сильно отличаться от микроскопической подвижности носителей заряда, сами поверхностные избытки в этих условиях измеряются правильно. Это следует из формулы (2.22), в которую ширина канала вообще не входит, поскольку холловская подвижность обратно пропорциональна ширине канала, а величина тока канала пропорциональна произведению $a\mu_{ns}$ — см. соотношение (2.21).

2.6.2. Квантовый эффект Холла. Эффект Холла, наблюдающийся в условиях квантования энергетического спектра свободных носителей заряда в узких инверсионных каналах (см. раздел 1.6.3) и при использовании достаточно больших магнитных полей, кардинально отличается от рассмотренного выше классического эффекта Холла и называется квантовым. Квантовый эффект Холла был открыт в 1980 году К.Клитцингом с сотр.; в 1985 г. авторы этого открытия удостоены Нобелевской премии.

Один из основных параметров эффекта Холла — холловское сопротивление R_H . Из соотношения (2.22) следует, что

$$R_H = V_H / I = B / q\Gamma_n \quad (2.23)$$

На рис.2.12 показана типичная зависимость холловского сопротивления инверсионного канала на поверхности кремния от индукции магнитного поля. В области малых магнитных полей ($B \leq 1$ Тл) регистрируется обычная для классического эффекта Холла линейная функция $R_H(B)$, наклон которой обратно пропорционален величине Γ_n . При возрастании магнитного поля вид этой зависимости становится совершенно иным — на ней все более отчетливо проявляются отдельные "ступеньки". Замечательным свойством этих ступенек является то, что их высота, независимо от типа и конструкции образца, всегда определяется соотношением $R_H =$

$25812,8 \text{ Ом}/n$, где n — целые числа. Величина продольного сопротивления инверсионного канала $R = V_d/J$ в интервалах магнитных полей, соответствующих постоянным значениям холловского сопротивления, стремится к нулю — канал в продольном направлении становится как бы "сверхпроводящим" — см. рис.2.12,б.

Для того, чтобы понять основные особенности квантового эффекта Холла, учтем, что плотность состояний $g(E)$ двумерного электронного газа в инверсионном канале постоянна — см. соотношение (1.50). При наложении перпендикулярно инверсионному каналу магнитного поля электроны начинают двигаться в плоскости канала по круговым циклотронным орбитам, это движение также квантовано и непрерывный энергетический спектр (в пределах одной квантовой подзоны) расщепляется на дискретные эквидистантные уровни Ландау

$$E_m = (m + 1/2)\hbar\omega_c, \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (2.24)$$

где $\omega_c = qB/m_n^*$ — циклотронная частота вращения электронов. Число электронов на одном квантовом уровне Ландау определяется произведением плотности состояний на величину расщепления уровней Ландау $\Delta N = g(E) \hbar\omega_c = qB/h$

При постепенном увеличении магнитного поля расщепление уровней Ландау возрастает и они последовательно пересекают уровень Ферми. При каждом таком пересечении избытки электронов в инверсионном канале увеличиваются на $\Delta\Gamma_n = \Delta N = qB/h$. Из (2.23)

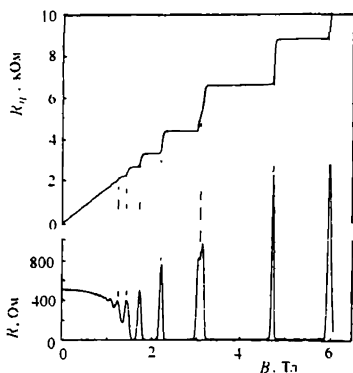


Рис.2.12. Зависимость холловского сопротивления (а) и продольного сопротивления инверсионного n -канала (б) на кремнии от индукции магнитного поля [7]

следует, что сопротивление Холла по мере повышения магнитной индукции изменяется скачками — каждый скачок соответствует заполнению очередного уровня Ландау $\Delta R_H = B/q\Delta\Gamma_n$. Поскольку $\Gamma_n = n\Delta\Gamma_n$, сопротивление Холла равно

$$R_H = h/q^2 n \quad h/q^2 = 25812,8 \text{ Ом.} \quad (2.25)$$

В интервалах магнитной индукции, соответствующих полному заполнению m -ого уровня Ландау и отсутствию электронов на $(m+1)$ -уровне (уровень Ферми расположен между m -ым и $(m+1)$ -м уровнями Ландау) число свободных электронов в канале не меняется. Кроме того, отсутствуют потери энергии на рассеяние, поскольку энергетическое расстояние между заполненным и пустым уровнями Ландау велико*). Поэтому перенос электронов вдоль канала при полях, соответствующих плато на зависимости $R_H(B)$, происходит так, как если бы продольное сопротивление вообще отсутствовало — рис. 2.12,б.

Как следует из (2.25), величина "кванта" сопротивления Холла может быть выражена через постоянную тонкой структуры q^2/hc , определяющую релятивистские поправки к энергетическим спектрам атомов (c — скорость света). Это дает уникальную возможность с высокой точностью определять этот фундаментальный параметр без привлечения результатов квантовой электродинамики. "Квант" холловского сопротивления предлагается признать международным эталонным сопротивлением, поскольку его величина не зависит от места измерения и не меняется со временем.

В некоторых случаях экспериментально наблюдался так называемый "дробный" эффект Холла — в отличие от описанного выше "целочисленного", — когда число n в формуле (2.25) принимает не целые, а дробные значения ($1/3$, $2/3$, ..., $1/5$, $2/5$, ..., $2/7$ и т.п.). Для объяснения дробного эффекта Холла привлекают представления о "квантовой жидкости" — системе электронов, взаимодействующих между собой. Основное и возбужденное состояния в квантовой жидкости отделены энергетической щелью, ширина которой определяется величиной энергии кулоновского отталкивания электронов. Появление дополнительной энергетической щели в спектре возбуждений носителей заряда и является причиной возникновения дробного эффекта Холла.

Квантовый эффект Холла наблюдался в двумерных инверсионных каналах на кремнии n - и p -типа, а также в гетеропереходах на основе соединений $A^{III}B^V$ GaAs, GaSb, InAs, InP. Для его реализации нужно, чтобы величина расщепления уровней Ландау (2.24)

*) По этой причине холл-фактор равен 1 и соотношение (2.22) при квантовом эффекте Холла является точным.

была существенно больше, чем их собственная ширина ($\sim \hbar/\tau_i$) и тепловая энергия kT . Как правило, это можно осуществить только при гелиевых температурах ($T \leq 4,2$ К) и высоких магнитных полях ($B \geq 1$ Тл). Условия наблюдения дробного эффекта Холла более жесткие, чем целочисленного, поэтому он регистрировался только в гетеропереходах AlGaAs–GaAs, в которых очень велики подвижность электронов в инверсионном канале у поверхности GaAs и, соответственно, величина τ_i .

2.6.3. Осцилляции Шубникова – де Хааза. Магнитофононный резонанс. При постепенном повышении температуры или уменьшении магнитного поля исчезают сначала дробный, а затем и целочисленный квантовые эффекты Холла — сглаживаются ступеньки на зависимостях $R_H(B)$, растет минимальное продольное сопротивление канала и квантовый эффект Холла переходит в осцилляции Шубникова–де Хааза (осцилляции продольной проводимости канала при изменении магнитной индукции). Эти осцилляции также обусловлены последовательным пересечением уровня Ферми уровнями Ландау (2.24); период изменения проводимости в зависимости от B^{-1} постоянен. Появление осцилляций Шубникова–де Хааза хорошо видно на рис.2.12,б при $B \leq 1,5$ Тл. При дальнейшем повышении температуры или снижении B , когда kT становится больше $\hbar\omega_c$ исчезают все магнитные квантовые эффекты.

В приповерхностных инверсионных каналах эффект Шубникова–де Хааза обычно наблюдают при постоянном магнитном поле, но изменяющейся концентрации свободных носителей заряда, которая регулируется напряжением на металлическом электроде V_g . Типичный пример осцилляций проводимости инверсионного канала на кремнии в магнитном поле показан на рис.2.13. Видно, что период осцилляций по оси напряжений постоянен. Это является следствием двумерности электронного газа, поскольку только для двумерного газа плотность состояний на всех уровнях Ландау одинакова. При увеличении V_g энергетические зоны у поверхности полупроводника все сильнее изгибаются вниз и под уровнем Ферми оказывается все больше уровней Ландау. Период

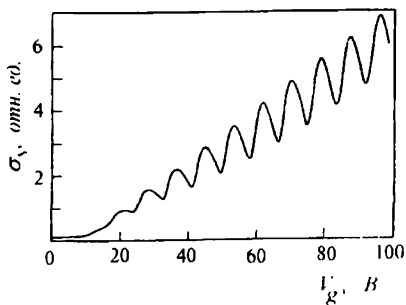


Рис.2.13. Зависимость проводимости инверсионного n -канала на кремнии от напряжения на затворе в магнитном поле $B = 33$ кГс. Температура измерений $T = 1,34$ К [2]

осцилляций по напряжению ΔV_g определяется количеством электронов, необходимым для заполнения одного уровня Ландау

$$C_I \Delta V_g = q \Delta \Gamma_n, \quad (2.26)$$

где C_I — удельная емкость изолятора под затвором.

Из соотношения (2.26) следует, что исследование эффекта Шубникова–де Хааза позволяет точно установить, является ли система свободных носителей заряда двумерной. Кроме того, если в переносе участвуют электроны из нескольких эквивалентных долин, в формулах (1.50) и (2.26) появляется соответствующий коэффициент — кратность долинного вырождения, который также может быть определен из экспериментальных данных. Анализ зависимости амплитуд осцилляций Шубникова–де Хааза от температуры позволяет с довольно высокой точностью вычислить эффективную массу носителей заряда в плоскости проводящего канала.

Сходные по виду периодические зависимости проводимости от обратного магнитного поля могут наблюдаться также из-за того, что вероятность рассеяния носителей заряда возрастает, когда энергия оптического фонона $\hbar\omega_{LO}$ совпадает с расстоянием между какими-либо двумя уровнями Ландау

$$(n - n')\hbar\omega_c = \hbar\omega_{LO} \quad (2.27)$$

В отличие от осцилляций Шубникова–де Хааза, этот эффект (“магнитофононный резонанс”) — не зависит от концентрации свободных носителей заряда. По положению первого со стороны высоких магнитных полей минимума проводимости, соответствующего условию $n - n' = 1$ в (2.27) можно определить, эффективную массу носителей, если известна частота оптического фонона. Магнитофононный резонанс наблюдается при не слишком низких температурах, когда оптическая ветвь фононного спектра достаточно возбуждена. В частности, в InSb дебаевская температура которого $\theta_D = 275$ K, магнитофононные осцилляции проводимости регистрируются при температурах порядка 100 K.

Магнитофононный резонанс представляет собой весьма необычное явление “внутреннего” резонанса в твердом теле, когда роль возбуждающего воздействия играют собственные колебательные движения кристаллической решетки.

2.7. Специфика электронного переноса в неоднородных тонких пленках и областях пространственного заряда

2.7.1. Перенос в тонких поликристаллических пленках.

Поликристаллические пленки образуются при нанесении тонких слоев какого-либо материала на структурно-несогласованную подложку; состоят такие пленки из отдельных разориентированных друг отно-

сительно друга монокристаллических блоков. Из-за захвата основных носителей заряда на ПЭС вблизи поверхности каждого монокристаллического зерна обычно возникает обедненный слой, поэтому поликристаллическая пленка может быть представлена в виде последовательности однородных электронейтральных областей, разделенных потенциальными барьерами (модель Петритца) — рис.2.14.

Параметры электронного переноса вдоль такой пленки определяются характеристиками как электронейтрального "объема" монокристаллических блоков, так и межкристаллитных барьеров. Если размеры отдельных монокристаллических зерен существенно превышают ширину ОПЗ на границе зер-

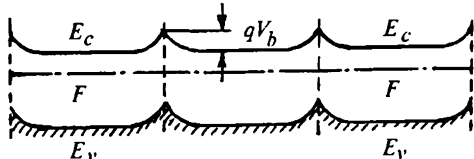


Рис.2.14. Энергетическая диаграмма поликристаллической пленки

на и длину свободного пробега в электронейтральной области, удельная проводимость поликристаллической пленки n -типа может быть записана в обычной форме $\sigma = q\mu_n^{(f)}n$, где n — концентрация электронов в монокристаллических блоках, $\mu_n^{(f)}$ — их подвижность в поликристаллической пленке. Учитывая, что для свободного перемещения электронов вдоль пленки необходима термическая активация, подвижность $\mu_n^{(f)}$ может быть записана в виде произведения "объемной" подвижности электронов в монокристаллическом зерне μ_n на экспоненциальный множитель — вероятность активационного преодоления межкристаллитного барьера высотой V_b

$$\mu_n^{(f)} = \mu_n \exp(-qV_b/kT). \quad (2.28)$$

Концентрация носителей заряда в монокристаллических зернах также может активационно зависеть от температуры, поэтому в общем случае энергия активации проводимости больше qV_b

В сильнолегированных поликристаллических пленках ($n > 10^{16} \text{ см}^{-3}$) толщина межкристаллитных барьеров может быть сравнимой с де-бройлевской длиной волны. В этом случае энергия активации подвижности снижается из-за вклада туннельного механизма преодоления барьеров на границе зерен; однако всегда $\mu_n^{(f)} < \mu_n$ поскольку вероятность туннелирования сквозь барьер меньше единицы.

При уменьшении размеров отдельных монокристаллов существенную роль в процессах переноса начинают играть размерные эффекты, обсуждавшиеся в разделе 1.6.1 — уменьшение concentra-

ции основных носителей заряда в "объеме" микрозерен и снижение высоты потенциальных барьеров на их границах — см. рис.1.9. Кроме того, длина свободного пробега электрона в "мелкокристаллической" пленке из-за рассеяния на границах зерен может быть существенно меньше, чем в объеме аналогичного монокристалла.

Реальные поликристаллические пленки обычно состоят из монокристаллических блоков разных размеров; кроме того, заряд ПЭС на границах зерен распределен неравномерно. Поэтому высота потенциальных барьеров на границах различных зерен флуктуирует и, следовательно, существуют более "выгодные" и менее "выгодные" пути перемещения носителей заряда вдоль пленки. Закономерности переноса в таких неоднородных поликристаллических пленках по существу такие же, как в рассмотренных ниже системах с крупномасштабными флуктуациями физических свойств.

2.7.2. Электронный перенос в пленках с крупномасштабными флуктуациями электрофизических свойств. Пространственные флуктуации локальных электрофизических свойств тонких пленок (концентрации свободных носителей заряда, удельной проводимости и др.) могут быть обусловлены такими факторами, как химическая неоднородность, неравномерное распределение легирующей примеси по объему, скопление дефектов и т.п. (см. главу 6). В ОПЗ локальные флуктуации концентрации свободных носителей чаще всего связаны с неравномерным распределением заряда по поверхности кристалла. Флуктуационную неоднородность принято называть крупномасштабной, если пространственная протяженность однородных областей превышает такие характерные размеры, как длина волны де Бройля λ_B , длина свободного пробега носителей заряда l_0 , длина экранирования L_D (для ОПЗ — полная ширина L_0).

Энергетическая структура кристалла (или ОПЗ) с крупномасштабными флуктуациями электрофизических свойств может быть представлена в виде пространственно модулированной флуктуационным потенциалом зонной схемы. Для однородных систем ширина запрещенной зоны всюду сохраняется постоянной — дно зоны проводимости и потолок валентной зоны промодулированы одинаково. При химической или структурной неоднородности системы ширина запрещенной зоны также может изменяться. В любом случае энергия электрона на дне зоны проводимости неоднородного полупроводника является функцией координаты (далее мы ограничимся рассмотрением электронного переноса) — рис.2.15,а. Наиболее глубокие минимумы потенциальной энергии, где $F > E_c$, заполнены электронами и образуют некое подобие системы "озер" на неровной местности. При небольшом количестве таких "озер" электроны остаются

ся локализованными — свободное перетекание электронов из одного "озера" в другое невозможно, поскольку они отделены потенциальными барьерами —

рис.2.15,б. При повышении энергии Ферми уровень "воды" в "озерах" поднимается и при некотором критическом значении $F = E_p$ отдельные "озера" образуют единую систему, соединенную "каналами", по которой электроны могут уйти на бесконечность — принято говорить в этом случае об образовании "бесконечного кластера" — рис. 2.15,в. Величину E_p азывают уровнем протекания (или перколяции — от лат. *percolatio* — просачивание).

Критическое значение объема проводящих областей в трехмерном (3D) случае или их площади — в двумерной (2D) системе — в относительных единицах называют порогом протекания. Для 3D систем порог протекания равен приблизительно 0,17; для двумерных — 0,5.

Электроны с энергией $E > E_p$ являются делокализованными и могут свободно двигаться вдоль пленки (или поверхности в ОПЗ), огибая потенциальные барьеры. Если $E < E_p$, для свободного перемещения по пленке необходима термическая активация электрона на уровень протекания. Поэтому зависимость подвижности электронов от температуры в этом случае такая же, как в соотношении (2.28), с той только разницей, что энергия активации подвижности теперь имеет смысл средней энергии возбуждения электрона на уровень протекания. С типичным случаем электронного переноса в 2D-системе с крупномасштабными флуктуациями потенциала — по инверсионному каналу вблизи порога его открывания — мы уже встречались в разделе 2.6.1.

2.7.3. Некоторые особенности электронного переноса в неупорядоченных системах. Изложенные в предыдущем разделе представления, основанные на классической теории протекания, применимы только к системам с крупномасштабными флуктуациями электрофизических свойств. При уменьшении масштаба флуктуаций все боль-

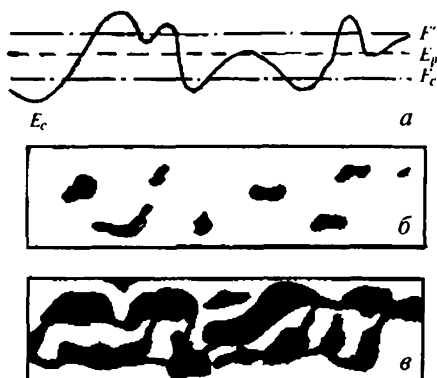


Рис.2.15. Флуктуации дна зоны проводимости в полупроводнике (а) и пространственное распределение электронов в зоне проводимости при двух положениях уровня Ферми: $F_n < E_p$ (б) и $F_n > E_p$ (в). Темные пятна на рисунках (б,в) соответствуют областям с высокой концентрацией электронов

шую роль начинают играть квантовые эффекты. Более общий подход к проблеме переноса в системах со случайным силовым полем основывается на представлениях современной электронной теории неупорядоченных систем. Как известно, в неупорядоченных системах отсутствует дальний порядок в расположении атомов, хотя ближний порядок обычно сохраняется таким же, как в аналогичных кристаллах. Типичными неупорядоченными системами являются жидкие, аморфные и стеклообразные вещества. Дальний порядок может нарушаться также на поверхностях и границах фаз кристаллов.

Закономерности электронного переноса в неупорядоченных системах определяются особенностями их энергетического спектра, которые мы еще будем обсуждать в разделе 3.9. Здесь же отметим только, что некоторые представления зонной теории можно использовать и для неупорядоченных систем (Андерсон, Мотт, Бонч-Бруевич, Эфрос, Шкловский, Звягин). В частности, под зоной проводимости и валентной зоной аморфного полупроводника понимают свободную и заполненную энергетические зоны делокализованных состояний с высокой плотностью (приблизительно такой же, как в кристаллах). Отсутствие дальнего порядка приводит к появлению дополнительных разрешенных электронных состояний, плотность которых $\rho(E)$ спадает по мере удаления от зон делокализованных состояний, образуя "хвосты" плотности состояний — рис.2.16, а — в.

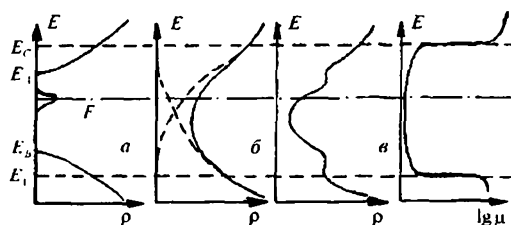


Рис.2.16. Зависимости плотности состояний (а,б,в) и подвижности носителей заряда (μ) от энергии в неупорядоченном полупроводнике

пробега электрона l_0 . В 2D-системах все состояния также локализованы, но величина L в этом случае экспоненциально возрастает при увеличении энергии. В 3D-неупорядоченных системах состояния являются локализованными, если де-Бройлевская длина волны меньше l_0 ; условие $\lambda_B \equiv l_0$ соответствует порогу подвижности E_c (критерий локализации Иоффе-Регеля-Мотта). Порог подвижности E_c в аморфном полупроводнике по существу является аналогом дна зоны

локализована в области, размер которой L называется длиной (или радиусом) локализации. В одномерной неупорядоченной системе все электронные состояния локализованы, каким бы слабым ни был случайный потенциал; радиус локализации по порядку величины равен длине свободного

проводимости в кристалле. Точно так же определяется порог подвижности для дырок E_v — аналог потолка валентной зоны кристаллического материала. Энергетический промежуток между E_c и E_v в неупорядоченном материале называют щелью (или запрещенной зоной) по подвижности. Подчеркнем, что зависимость плотности состояний от энергии не имеет никаких особенностей при $E = E_c$ или $E = E_v$, резкие изменения (на 2-3 порядка) при этих энергиях претерпевают лишь подвижности носителей заряда — рис.2.16,з.

Если уровень Ферми лежит в области локализованных состояний, то при $T = 0\text{K}$ статическая электропроводность неупорядоченного материала равна нулю — вещество является "андерсоновским диэлектриком". При пересечении уровнем Ферми порога подвижности (E_c или E_v) в неупорядоченной системе происходит фазовый переход — система становится проводящей ("переход Андерсона"). В точке перехода Андерсона L обращается в бесконечность.

По Мотту, следует различать три механизма проводимости в неупорядоченных полупроводниках:

1) Проводимость, связанная с носителями, термически возбужденными в делокализованные состояния. Если ток в основном переносится электронами, то

$$\sigma^{(1)} = \sigma_0^{(1)} \exp[-(E_c - F)/kT], \quad (2.29)$$

где $\sigma_0^{(1)}$ — постоянный коэффициент ("минимальная металлическая проводимость").

2) Проводимость, обусловленная носителями, которые возбуждаются в локализованные состояния вблизи краев зон, где плотность состояний велика (т.е. вблизи E_A или E_B на рис.2.16,а). Перенос электронов осуществляется путем перескоков между этими состояниями со средней энергией активации ΔW_1 . Зависимость проводимости от температуры в этом случае имеет вид

$$\sigma^{(2)} = \sigma_0^{(2)} \exp\left[-(E_A - F + \Delta W_1)/kT\right]. \quad (2.30)$$

Величина $\sigma_0^{(2)}$ в 10^2 – 10^4 раз меньше $\sigma_0^{(1)}$ в основном из-за меньшей подвижности носителей заряда в области "хвоста" плотности состояний.

3) Прыжковая проводимость за счет носителей, туннелирующих между локализованными состояниями вблизи уровня Ферми — рис.2.17. При низких температурах прыжковая проводимость описывается законом Мотта

$$\sigma^{(3)} = A \exp\left[-B/T^{1/(\beta+1)}\right], \quad (2.31)$$

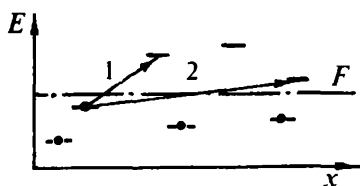


Рис. 2.17. Прыжки электрона с заполненного на ближайшее (1) и более удаленное (2) свободные локализованные состояния

становится равной среднему расстоянию между центрами локализации, моттовский режим прыжков переменной длины сменяется режимом прыжков с постоянной длиной. При этом

$$\sigma^{(4)} = \sigma_o^{(4)} \exp \left[-\Delta W_2 / kT \right] \quad (2.32)$$

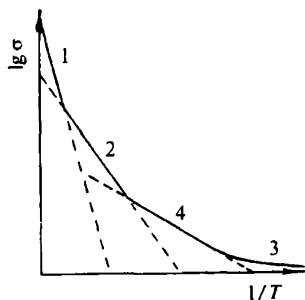


Рис. 2.18. Характер температурной зависимости проводимости неупорядоченной системы. Цифры на кривой соответствуют перечисленным в тексте механизмам переноса

где β — размерность системы, A и B — постоянные коэффициенты. Величина B зависит от плотности состояний вблизи уровня Ферми и радиуса локализации электронов на этих состояниях. С повышением температуры характерная энергия, передаваемая при каждом прыжке

увеличивается $\Delta W \sim T^{\beta/(\beta+1)}$, а длина прыжка уменьшается ($\sim L/T^{\beta/(\beta+1)}$). Когда длина прыжка

становится равной среднему расстоянию между центрами локализации, моттовский режим прыжков переменной длины сменяется режимом прыжков с постоянной длиной. При этом

Полная проводимость неупорядоченного полупроводника определяется суммарным действием всех перечисленных выше механизмов переноса — см. рис. 2.18.

Характерным признаком электронного переноса по локализованным состояниям считается также степенная зависимость вещественной части проводимости на переменном токе от частоты: $\text{Re}[\sigma(\omega)] \sim \omega^s$, где показатель степени s обычно близок к единице. В тех случаях, когда перенос осуществляется по делокализованным состояниям (например, свободными электронами), вещественная часть проводимости на переменном токе практически не зависит от частоты вплоть до очень высоких частот ($\geq 10^{12}$ Гц).

Глава 3

Поверхностные электронные состояния

3.1. Происхождение и общие свойства поверхностных состояний

Представления о поверхностных электронных состояниях (ПЭС) возникло в результате естественного развития зонной модели для ограниченных кристаллов. Прошло всего лишь несколько лет после создания теории энергетических зон для бесконечной решетки, когда в 1932 г. Тамм, рассматривая простейшую одномерную модель полубесконечного кристалла как последовательность дельтаобразных потенциальных барьеров, ограниченную потенциальной "стенкой", пришел к фундаментальному выводу о возможности существования состояний, волновые функции которых локализованы на поверхности кристалла.

Вероятность обнаружения электрона на ПЭС быстро уменьшается при удалении в обе стороны от границы раздела. Непосредственной причиной их возникновения в модели Тамма являлось искажение потенциала в граничной ячейке.

Через несколько лет Шокли, анализируя аналогичную задачу, пришел к заключению о возможности появления ПЭС и в том случае, когда потенциал в крайней ячейке остается неискаженным. Это возможно только в тех материалах, объемные энергетические зоны которых возникают благодаря "перемешиванию" состояний, генетически происходящих от разных атомных орбиталей — рис.3.1.

Впоследствии терминология "таммовские" и "шоклиевские" состояния стала достаточно широко использоваться в физике поверхности твердого тела, несмотря на определенную условность такого разделения. В дальнейшем Коутецкий и Томашек (1960–66) проанализировали гибридные орбитали для разных сечений ковалентного кристалла. Липман, Левин и Марк (1966) показали, что смещение плоскости раскола на половину элементарной ячейки может превратить один вид состояний в другой.

Для кристаллов с преобладающим ионным типом связей, таких как NaCl, ZnO, ZnS, электростатические потенциалы Маделунга ионов на поверхности и в объеме могут отличаться очень сильно. Та-

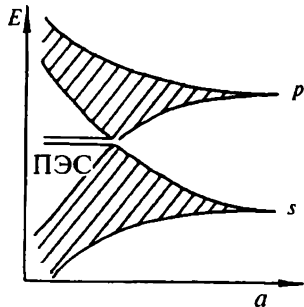


Рис.3.1. Зависимость энергии электронов в ограниченном кристалле от постоянной решетки a . Заштрихованные области — разрешенные зоны в объеме, сплошные линии — ПЭС

кая ситуация вполне может быть описана в рамках модели Тамма; соответственно, электронные состояния на поверхности ионных кристаллов часто относят к таммовским. Из простых электростатических соображений следует, что с поверхностными катионами связаны *ПЭС*, энергетические уровни которых расположены несколько ниже дна зоны проводимости в объеме ("катионной зоны"), а с поверхностными анионами — *ПЭС*, энергетически расположенные выше потолка валентной зоны в объеме ("анионной зоны"). Иногда электронные состояния на поверхности ионных кристаллов называют ионными.

Для ковалентных кристаллов, например Ge, Si, алмаза, искажения электростатического потенциала в крайних ячейках, как правило, малы; вместе с тем, формирование прочных ковалентных связей сопряжено со смешиванием волновых функций разных типов (например sp^3 -гибридизация в полупроводниках IV группы). В этом случае возникают *ПЭС* шоклиевского типа, которые отождествляют с ненасыщенными валентностями или оборванными связями. Однако, поверхностные структуры с большим количеством незаполненных электронных орбиталей крайне невыгодны с энергетической точки зрения, поэтому на атомарно-чистых поверхностях*) ковалентных соединений обычно происходит регибридизация орбит и связанная с ней перестройка приповерхностной области кристалла (см. п.5.1). При этом общее количество *ПЭС* и их энергетический спектр претерпевают существенные изменения.

Поверхностные состояния обычно характеризуют волновой функцией $\Psi_k(\mathbf{r})$, законом дисперсии — зависимостью энергии от волнового вектора и поверхностной плотностью состояний N_S . Величина N_S определяется из общих представлений о *локальной плотности состояний* (*ЛПС*)

$$\rho(E, \mathbf{r}) = \sum_n |\Psi_n(\mathbf{r})|^2 \delta(E - E_n), \quad (3.1)$$

где Ψ_n и E_n — волновые функции и энергии всех электронных состояний системы. *ЛПС* описывает количество электронных состояний с определенной энергией в данной области пространства. При суммировании по поверхности получаем поверхностную плотность состояний.

Независимо от типа кристалла (ионный или ковалентный), на идеальной поверхности со строгой периодичностью в плоскости (X , Y), в соответствии с общими представлениями зонной теории

*) Атомарно-чистой называется поверхность без инородных атомов и молекул. В отличие от идеальной, структура атомарно-чистой поверхности не обязательно строго воспроизводит объемную кристаллическую плоскость (см. раздел 4.3).

должны возникать двумерные зоны электронных состояний, делокализованных в плоскости поверхности. Вероятность обнаружить электрон в любой поверхностной элементарной ячейке одинакова: электроны в таких зонах описываются блоховскими функциями с волновыми векторами, ориентированными в плоскости поверхности (k_x, k_y).

Полное количество электронных состояний в поверхностной зоне равно числу элементарных ячеек на поверхности кристалла. В частности, для простой кубической решетки количество ПЭС должно быть равно числу поверхностных атомов ($\sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$). Плотность поверхностных состояний в двумерной зоне постоянна и дается соотношением (1.50), где m_p^* — эффективная масса носителей в зоне ПЭС. Величина m_p^* определяется видом дисперсионного соотношения $E(k_x, k_y)$. По аналогии с трехмерным случаем вводят двумерные зоны Бриллюэна — ячейки обратной поверхностной решетки кристалла, содержащие все трансляционно-неэквивалентные точки.

В качестве иллюстрации на рис.3.2. показаны возможные зависимости энергии электронов от квазиимпульса k_x для объемных (заштрихованные области) и поверхностных состояний кристалла (для простоты предполагается, что $k_y = 0$). Для объемных энергетических зон каждой величине k_x соответствует много значений энергии, поскольку возможны различные составляющие квазиимпульса по нормали к поверхности (k_z); для поверхностных состояний $k_z = 0$ и каждому k_x соответствует только одно значение энергии. Как видно из рис.3.2,б, результирующий энергетический спектр ПЭС может частично перекрывать верхнюю разрешенную зону в объеме, хотя никакого "перемешивания" объемных и поверхностных электронных состояний в данном случае не происходит из-за различия квазиимпульсов. По этой причине ПЭС, делокализованные в плоскости поверхности и не смешивающиеся с объемными состояниями, имеются на поверхности не только полупроводников и диэлектриков, но и металлов.

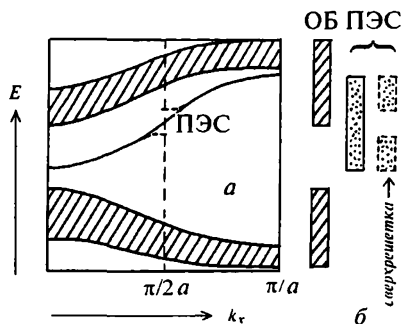


Рис.3.2. а — Зависимость энергии электронов от квазиимпульса в плоскости поверхности кристалла. Заштрихованные области — разрешенные зоны в объеме, сплошная линия — ПЭС. Пунктир — ПЭС для поверхностной сверхрешетки с удвоенным периодом, б — интегральные энергетические спектры объемных и поверхностных состояний (суммирование по всем возможным k_x)

В некоторых случаях, когда величины энергии и квазимпульса для электронов на $\Pi ЭС$ и объемных состояниях близки, возникают т.н. "поверхностные резонансы" — состояния, волновые функции которых имеют максимум вблизи поверхности и отличны от нуля в объеме кристалла — рис.3.3. Поверхностные резонансы представляют собой гибридные состояния, характеризующиеся относительно большими амплитудами волновых функций на поверхностных атомах (по сравнению с объемными стоячими волнами).

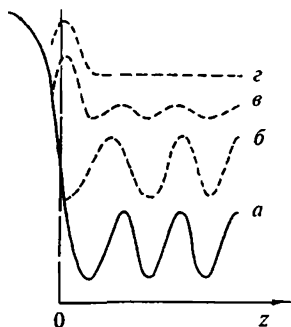


Рис.3.3. Зависимость от координаты потенциала в ограниченном пространстве $z = 0$ кристалле (а), а также волновых функций объемных состояний (б), поверхностного резонанса (в) и $\Pi ЭС$ (г)

На атомарно-чистых поверхностях из-за регибридизации связей часто образуются *сверхструктуры* с периодом, отличающимся от исходного. В качестве примера на рис.3.4,а,б показано возникновение гипотетической сверхструктуры с удвоенным периодом по оси X ; при этом поверхностная зона Бриллюэна разбивается на две (см. пунктирные линии на рис.3.2,а) и в "интегральном" энергетическом спектре $\Pi ЭС$ появляется "щель" — рис.3.2,б. Нижнюю подзону $\Pi ЭС$ относят к связывающим, а верхнюю — антисвязывающим орбиталям поверхностных атомов.

На атомарно-чистых поверхностях в принципе возможно также появление одномерных периодических структур — кристаллических ступенек или границ поверхностных доменов (см. рис.3.4,в,г). Структуры такого типа должны приводить к возникновению одномерных энергетических зон $\Pi ЭС$; соответствующие волновые функции делокализованы вдоль одномерной структуры и зависят только от одной составляющей волнового вектора. Зависимость плотности состояний от энергии в одномерной зоне имеет характерный вид — резкую границу и достаточно медленный спад ($\sim E^{-1/2}$) — см. соотношение (1.52).

Наконец, на атомарно-чистых поверхностях, как и в объеме кристалла, могут существовать "нуль-мерные" собственные $\Pi ЭС$, обусловленные локальными нарушениями периодичности потенциала в поверхностном слое из-за присутствия точечных дефектов — вакансий, междоузельных атомов, деформированных структурных элементов и т.п. Волновые функции таких состояний локализованы непосредственно на дефекте и убывают при удалении от него в любую сторону.

Особый тип электронных состояний, которые условно можно назвать "квазиповерхностными", соответствует дефектам, локализованным не на самой поверхности кристалла, а глубже — в *ОПЗ*. Такие состояния обычно гораздо меньше подвержены влиянию физико-химических процессов, происходящих на поверхности (например, адсорбции и десорбции), но, как и обычные *ПЭС*, могут перезаряжаться при изменении изгиба зон. Идентификация состояний этого типа облегчается их генетической связью с объемными дефектами определенного типа. Если волновые функции "квазиповерхностных" состояний проникают в приповерхностные атомные слои, их параметры могут достаточно сильно отличаться от параметров соответствующих объемных дефектов.

При адсорбции на поверхности кристалла инородных атомов или молекул могут возникать "несобственные" *ПЭС*. До тех пор, пока заполнение поверхности адсорбированными атомами или молекулами значительно меньше монослойного и их распределение по поверхности случайно, несобственные *ПЭС* будут локализованными. Иногда хемосорбция на поверхности кристаллов бывает упорядоченной — тогда сохраняется периодичность потенциала в

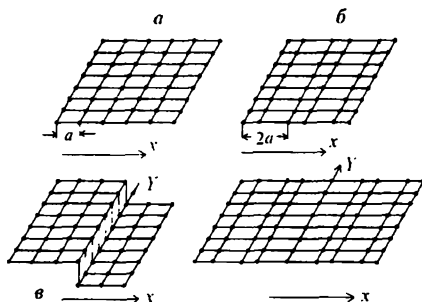


Рис.3.4. Идеальная поверхность (а), сверхструктура с удвоенным периодом (б), кристаллическая ступенька (в) и граница между доменами по оси $Y(z)$

принципе могут образовываться двумерные зоны несобственных *ПЭС*. В некоторых случаях энергетические зоны несобственных *ПЭС* "вытесняются" в область энергий, соответствующую разрешенным зонам в объеме кристалла и их обнаружение на фоне высокой плотности объемных состояний становится затруднительным. Так происходит, в частности, при взаимодействии с кислородом поверхности полупроводников IV группы.

В процессе контакта с окисляющей средой на поверхности ряда кристаллов образуется макроскопический слой оксида и в результате формируется двухфазная (слоистая) система со своим энергетическим спектром электронных состояний границы кристалл-оксид. В роли *ПЭС* в слоистых структурах кристалл-оксид, помимо собственных и несобственных состояний границы раздела фаз, может выступать определенная часть дефектов окисного слоя — *ловушки ди-электрика (ЛД)*. Хотя электронный обмен с такими дефектами обыч-

но затруднен, при высокой концентрации именно *ЛД* могут контролировать положение уровня Ферми на границе раздела.

3.2. Заряд поверхностных электронных состояний

Как и в случае локализованных электронных состояний в объеме, принято классифицировать *ПЭС* по их возможным зарядовым состояниям: донорные *ПЭС* могут быть электронейтральными и положительно заряженными (N_D^0, N_D^+), акцепторные — электронейтральными и отрицательно заряженными (N_A^0, N_A^-). Иногда по причинам, которые станут понятными несколько позже, термины "донорный" или "акцепторный" заменяют на "донороподобный" или "акцептороподобный".

В этом разделе мы рассмотрим статистику заполнения только простых (однозарядных) доноров и акцепторов, поскольку они обычно играют определяющую роль в электрофизических процессах на поверхности. Рассмотрим сначала *ПЭС*, которые характеризуются моноэнергетическим уровнем в запрещенной зоне E_i и концентрацией N_i (на единицу поверхности). Будем считать, что N_i не слишком велика и эффектами взаимовлияния соседних *ПЭС* можно пренебречь, поэтому величина E_i не зависит ни от концентрации, ни от степени заполнения *ПЭС* электронами.

В термодинамическом равновесии вероятность заполнения *ПЭС* подчиняется статистике Ферми–Дирака:

$$f_{i0} \equiv \frac{n_i}{N_i} = \left[1 + g_i \exp\left(\frac{E_i - F}{kT}\right) \right]^{-1} \quad (3.2)$$

Здесь n_i — концентрация захваченных электронов (в расчете на единицу поверхности), g_i — "фактор вырождения", который позволяет учесть, что простой акцептор может захватить, а простой донор отдать только один электрон (в отличие от "зонных" состояний, способных принять на себя два электрона). Для простых акцепторов и доноров $g_i^{(a)} = 2$ и $g_i^{(d)} = 1/2$, соответственно. Формула (3.2) описывает относительное количество электронейтральных доноров и отрицательно заряженных акцепторов. Если, например, энергетический уровень акцепторного состояния находится значительно выше уровня Ферми ($E_i - F \geq 3kT$), концентрация отрицательно заряженных акцепторов равна

$$n_i = N_A^- \cong N_A (g_i)^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{E_i - F}{kT}\right) = \frac{N_A}{2} \exp\left(-\frac{E_i - F}{kT}\right). \quad (3.3)$$

В дальнейшем для удобства мы будем пользоваться функцией Ферми–Дирака (3.2) в более привычной форме ($g_i = 1$), но при этом будем иметь в виду, что истинное положение энергетического уровня

$E_{i\text{ист}} = E_i + kT \cdot \ln g_i$. Для простых доноров и акцепторов величина $kT \ln g_i$ составляет всего $\approx 0,7 kT$.

Специфика поверхностных состояний по сравнению с объемными состоит в том, что положения энергетических уровней ПЭС относительно уровня Ферми зависят от величины заряда поверхности. Если напряженность электрического поля, создаваемого этим зарядом, значительно меньше внутриатомного, положение E_i в запрещенной зоне кристалла остается неизменным, и воздействие поля ОПЗ сводится только к смещению энергетических уровней ПЭС на величину, равную изгибу энергетических зон на поверхности — уровни ПЭС "привязаны" к зонной схеме поверхности. Поэтому удобно ввести безразмерную энергию ПЭС, величина которой не зависит от изгиба зон $\epsilon_i = (E_i - E_i)/kT$. Используя безразмерный потенциал $u_s = (F - E_i)/kT$ — см. п.1.1.3, функцию (3.2) можно переписать в виде

$$f_{i0} = [1 + \exp(\epsilon_i - u_s)]^{-1} \quad (3.4)$$

В условиях термодинамического равновесия заряд, локализованный на ПЭС с концентрацией N_i и энергией E_i , равен

$$\begin{aligned} Q_i^{(a)} &= -qN_i^{(a)}f_{i0} \quad \text{— для акцепторных ПЭС,} \\ Q_i^{(d)} &= +qN_i^{(d)}(1 - f_{i0}) \quad \text{— для донорных ПЭС.} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Очевидно, что при изменении поверхностного потенциала заряд ПЭС может меняться, поскольку функция заполнения f_{i0} зависит от u_s . Если на поверхности кристалла имеются состояния нескольких типов, то полный заряд, локализованный на всех ПЭС (Q_S), равен сумме зарядов отдельных состояний

$$Q_S = \sum_i Q_{ii} = q \left[\sum_n N_{in}^{(d)}(1 - f_{i0}) - \sum_m N_{im}^{(a)}f_{i0} \right] \quad (3.6)$$

При очень большом количестве ПЭС разных типов, когда расстояние между энергетическими уровнями отдельных состояний порядка или меньше kT ("квазинепрерывный" энергетический спектр ПЭС), суммирование в формуле (3.6) заменяется интегрированием по энергии

$$Q_S = q \int_{E_v}^{E_c} [N_S^{(d)}(E)(1 - f_{i0}) - N_S^{(a)}(E)f_{i0}] dE \quad (3.7)$$

где $N_S^{(d)}$, $N_S^{(a)}$ — плотность донорных и акцепторных ПЭС в расчете на единицу поверхности и энергии (измеряются обычно в $\text{см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$).

3.3. Дифференциальная емкость поверхностных состояний

3.3.1. Дискретный энергетический спектр ПЭС. По аналогии с соотношением (1.21) введем дифференциальную емкость моноэнергетических ПЭС

$$C_i = - \frac{dQ_i}{d\psi_s} = - \frac{q}{kT} \frac{dQ_i}{dY} = - \frac{q}{kT} \frac{dQ_i}{du_s}. \quad (3.8)$$

Как и в соотношении (1.21), знак “минус” нужен для того, чтобы величина C_i была положительной (при увеличении поверхностного потенциала заряд ПЭС всегда уменьшается).

Продифференцировав (3.5), с учетом (3.4) получаем, что дифференциальная емкость акцепторных и донорных моноэнергетических ПЭС описывается одной и той же формулой

$$C_i = - \frac{q^2}{kT} N_i \frac{df_{i0}}{du_s} \equiv - \frac{q^2}{kT} N_i f_{i0}(1 - f_{i0}). \quad (3.9)$$

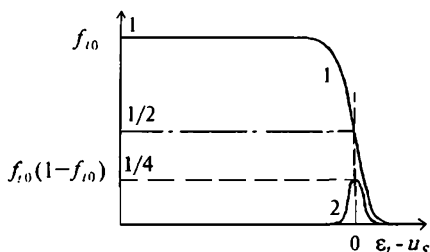


Рис.3.5. Зависимость функции Ферми-Дирака $f_0(1)$ и произведения $f_0(1 - f_0)$ (2) от величины $(E_i - u_s)$

Функция $f_{i0}(1 - f_{i0})$ представляет собой достаточно узкий пик, ширина которого на полувысоте $\sim 3,5 kT$; его максимальная величина равна $1/4$ и достигается при $F = E_i$ (см. рис. 3.5). Характер зависимости $C_i(Y_s)$ определяется именно функцией $f_{i0}(1 - f_{i0})$; величина емкости принимает максимальное значение

$$C_i^{\max} = (q^2/4kT) N_i \quad (3.10)$$

когда уровень Ферми пересекает E_i . При удалении F от E_i на $\sim 3kT$ дифференциальная емкость моноэнергетического ПЭС становится ничтожно малой. Если на поверхности присутствуют несколько моноэнергетических ПЭС, то полная дифференциальная емкость ПЭС равна сумме дифференциальных емкостей всех состояний, независимо от их типа

$$C_s = - \frac{dQ_s}{d\psi_s} = - \frac{d}{d\psi_s} \left(\sum_i Q_{ii} \right) = \sum_i \left(- \frac{dQ_{ii}}{d\psi_s} \right) = \sum_i C_{ii} \quad (3.11)$$

При заданном значении поверхностного потенциала вклад в полную дифференциальную емкость ПЭС (3.11) будут давать только те состояния, для которых $|E_i - F| \leq 2kT$

3.3.2. Квазинепрерывный энергетический спектр ПЭС. В случае квазинепрерывного энергетического спектра дифференциальная емкость ПЭС определяется интегрированием по энергии (3.9)

$$C_S = -\frac{q^2}{kT} \int_{E_v}^{E_c} N_S(E) \cdot \frac{df_{i0}}{du_s} dE \quad (3.12)$$

Подинтегральное выражение в (3.12) отлично от нуля только в той области потенциалов, где конечные значения принимает производная $\frac{df_{i0}}{du_s}$. Если энергетический спектр ПЭС достаточно плавный, т.е. в пределах интервала энергий 3-4 kT вблизи уровня Ферми плотность ПЭС $N_S(F)$ можно считать постоянной, то соотношение (3.12) упрощается

$$C_S = \frac{q^2}{kT} N_S(F) \int_{E_v}^{E_c} \frac{df_{i0}}{du_s} dE \quad (3.13)$$

Поскольку $dE = kT d\epsilon$, а $\frac{df_{i0}}{du_s} = -\frac{df_{i0}}{d\epsilon}$ получаем

$$C_S = q^2 N_S(F) \int_{E_v}^{E_c} \frac{df_{i0}}{d\epsilon} d\epsilon = q^2 N_S(F) [f_{i0}(E_v) - f_{i0}(E_c)]. \quad (3.14)$$

В отсутствие вырождения $f_{i0}(E_v) = 1$, $f_{i0}(E_c) = 0$ и окончательно имеем

$$C_S = q^2 N_S(F). \quad (3.15)$$

Подчеркнем, что соотношение (3.15) справедливо только в условиях термодинамического равновесия при достаточно плавном энергетическом спектре ПЭС.

3.3.3. Полная дифференциальная емкость поверхности. Если перпендикулярно поверхности кристалла приложено внешнее электрическое поле, в нем индуцируется электрический заряд Q_{ind} который распределяется между ОПЗ и ПЭС ($Q_{ind} = Q_{SC} + Q_S$). Подобно тому, как были определены величины C_{SC} (1.21) и C_S (3.11), введем полную дифференциальную емкость поверхности кристалла

$$C = -\frac{dQ_{ind}}{d\psi_s} = -\frac{dQ_{SC}}{d\psi_s} - \frac{dQ_S}{d\psi_s} = C_{SC} + C_S. \quad (3.16)$$

Таким образом, эквивалентная схема поверхности может быть представлена в виде параллельно соединенных емкостей ОПЗ и ПЭС. Соответственно, зависимость полной дифференциальной емкости C от поверхностного потенциала представляет собой результат наложения функций $C_{SC}(\psi_s)$ и $C_S(\psi_s)$. Возможный вид таких зависимостей в случае дискретного и квазинепрерывного энергетического спектров ПЭС показан на рис.3.6.

Величину дифференциальной емкости поверхности можно экспериментально определить с помощью структуры, схематически

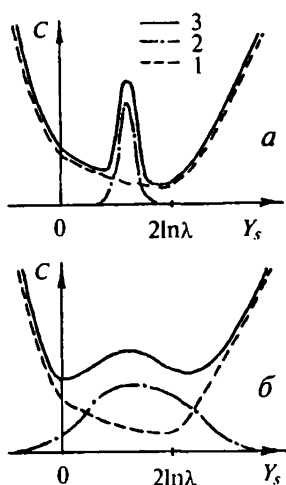


Рис.3.6. Характер зависимостей от поверхностного потенциала дифференциальных емкостей: ОПЗ (1), ПЭС (2) и полной дифференциальной емкости (3) при дискретном (а) и квазинепрерывном (б) энергетическом спектре ПЭС.

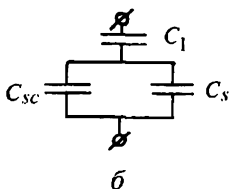
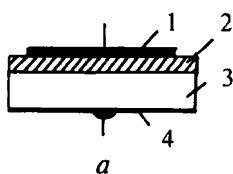


Рис.3.7. а. Структура для измерения емкости поверхности кристалла: 1 — металлический электрод, 2 — слой изолятора, 3 — кристалл, 4 — омический контакт. б. Эквивалентная схема структуры металл-изолятор-кристалл в условиях равновесия

сдвига V_g , с помощью которого задается нужный диапазон изменения поверхностного потенциала кристалла.

Определенные сложности в интерпретации экспериментальных вольт-фарадных кривых $C(V_g)$ связаны с необходимостью выде-

представленной на рис.3.7,а. Эквивалентная схема такой структуры показана на рис.3.7,б, где $C_I = \epsilon_0 \epsilon_I / d_I$ — удельная емкость изолирующей прокладки, отделяющей металлический электрод от исследуемого кристалла; d_I — толщина этой прокладки, ϵ_I — ее диэлектрическая проницаемость. Полная емкость структуры металл-изолятор-полупроводник в расчете на единицу поверхности равна $C_{MIS} = C_I(C_{SC} + C_S) / (C_I + C_{SC} + C_S)$

$$(3.17)$$

Сведения о поверхностных свойствах кристалла можно получить только при выполнении неравенства $C_I \gg C_{SC} + C_S$, при этом $C_{MIS} \equiv C_{SC} + C_S$. Иногда вместо металлического электрода используют электролитический контакт; в этом случае роль изолирующей прокладки играет тонкий (толщиной в десятки доли нанометра) промежуток между поверхностью кристалла и монослоем адсорбированных ионов — т.н. слой Гельмгольца.

Специфика измерений дифференциальной емкости поверхности полупроводника состоит в том, что амплитуда измерительного сигнала должна быть настолько малой, чтобы вариации поверхностного потенциала в процессе измерений были существенно меньше kT/q . Кроме измерительного сигнала, на структуру подается напряжение смещения

ления эффектов, обусловленных присутствием ПЭС, на фоне емкости ОПЗ. Тем не менее, в настоящее время разработаны достаточно надежные методы определения поверхностного потенциала и энергетического спектра ПЭС из зависимостей $C(V_g)$, обсуждение которых выходит за рамки данной книги.

3.4. Взаимодействие локальных электронных состояний с разрешенными энергетическими зонами

3.4.1. Темпы захвата и эмиссии.

Проанализируем с самых общих позиций возможные процессы обмена зарядами между локальными электронными состояниями и разрешенными энергетическими зонами полупроводника, не конкретизируя пока, о каких состояниях — поверхностных или объемных — идет речь. Рассмотрим энергетическую зонную схему полупроводника с моноэнергетическим локальным уровнем. В принципе возможны четыре варианта зарядового обмена между локальными состояниями и разрешенными энергетическими зонами, показанные на рис.3.8.

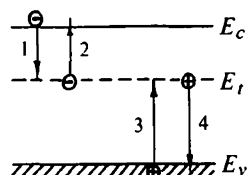


Рис.3.8. Возможные электронно-дырочные переходы между локализованными состояниями и разрешенными зонами

1. Захват свободного электрона из зоны проводимости на локальный уровень (переход 1). Этот процесс можно характеризовать темпом захвата U_{nl} — количеством захваченных электронов в единицу времени в расчете на единицу объема или поверхности (для объемных и поверхностных состояний, соответственно). Величина U_{nl} пропорциональна произведению концентраций свободных электронов n (в объеме или вблизи поверхности) и свободных локальных состояний $p_l = N_l(1 - f_l)$

$$U_{nl} = \alpha_n n p_l \equiv \alpha_n n N_l (1 - f_l). \quad (3.18)$$

Коэффициент пропорциональности α_n в формуле (3.18) называется коэффициентом захвата электронов.

2. Эмиссия захваченного на локальное состояние электрона обратно в зону проводимости (переход 2). Темп эмиссии U_{ne} — количество электронов, "выброшенных" в зону проводимости в единицу времени в расчете на единицу объема или поверхности — тем больше, чем больше захваченных электронов имеется на локальном уровне. Количество свободных состояний в зоне проводимости настолько велико, что не ограничивает темпа эмиссии; в скрытом виде оно отражено в коэффициенте эмиссии электронов β_n

$$U_{ne} = \beta_n n_l \equiv \beta_l N_l f_l. \quad (3.19)$$

3. Захват свободных дырок из валентной зоны на локальные состояния (переход 3). Темп этого процесса U_{pi} выражается аналогично (3.18), постоянный множитель α_p называется коэффициентом захвата дырок

$$U_{pi} = \alpha_p p n_i \equiv \alpha_p N_i f_i. \quad (3.20)$$

4. Эмиссия захваченных дырок в валентную зону (переход 4). Темп эмиссии U_{pe} пропорционален числу незаполненных локальных состояний

$$U_{pe} = \beta_n p_i \equiv \beta_p N_i (1 - f_i). \quad (3.21)$$

Ниже будет показано, что коэффициенты эмиссии связаны с коэффициентами захвата соотношениями

$$\beta_n = \alpha_n n_i, \quad \beta_p = \alpha_p p_i. \quad (3.22)$$

Физический смысл концентраций n_i и p_i будет обсуждаться в разделе 3.5.2.

3.4.2. Сечения захвата. Нейтральные, притягивающие и отталкивающие центры. Выясним физический смысл введенных выше формально коэффициентов захвата

α_n и α_p . Предположим, что центр захвата представляет собой ловушку для свободного электрона, площадь поперечного сечения которой равна c_n . Если электрон при тепловом движении со средней скоростью $\langle v_n \rangle$ пересечет площадку c_n , то он будет захвачен. Вероятность W_1 того, что в единицу времени на одну свободную ловушку будет захвачен электрон, равна вероятности обнаружения свободного электрона в объеме цилиндра площадью c_n с образующей $\langle v_n \rangle$ $W_1 = n c_n \langle v_n \rangle$ — см. рис.3.9,б. Темп захвата U_{ni} можно найти умножением W_1 на количество свободных ловушек в единице объема (поверхности)

$$U_{ni} = c_n \langle v_n \rangle n N_i (1 - f_i). \quad (3.23)$$

Сопоставляя (3.18) и (3.23), легко видеть, что

$$\alpha_n = c_n \langle v_n \rangle, \quad \alpha_p = c_p \langle v_p \rangle. \quad (3.24)$$

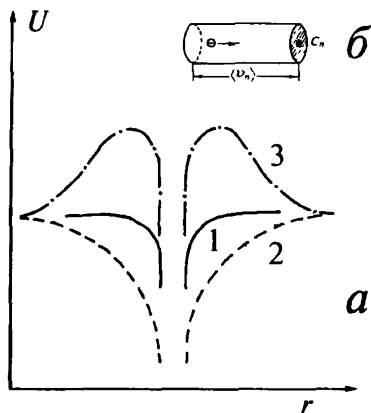


Рис.3.9. а. Зависимость потенциальной энергии электрона U от расстояния до центра захвата r вблизи нейтрального (1), кулоновского притягивающего (2) и отталкивающего (3) центров. б. Картина захвата свободного электрона на ловушку с сечением захвата c_n .

Величины сечений захвата носителей заряда зависят от характера взаимодействия центра локализации со свободным носителем. Различают три группы центров захвата — см. рис.3.9, а.

1. Нейтральные центры в исходном состоянии не заряжены; при захвате свободного носителя заряда на такой центр дальнodelствующие кулоновские силы отсутствуют. Локализация носителя заряда на центре происходит за счет действия относительно короткодействующих сил внутриатомного происхождения. Радиус действия таких сил по порядку величины равен межатомному расстоянию (~ десятых долей нм); соответственно, типичные величины сечений захвата для нейтральных центров $\sim 10^{-16}$ – 10^{-15} см².

2. Кулоновские притягивающие центры (в частности, заряженные доноры — для электронов, либо заряженные акцепторы — для дырок) характеризуются на 2–3 порядка большими сечениями захвата, чем нейтральные ловушки, поскольку дальнodelствующий кулоновский потенциал создает дополнительную затягивающую "воронку" для свободных носителей заряда. Типичные величины сечений захвата для притягивающих центров $\sim 10^{-14}$ – 10^{-12} см².

3. Кулоновские отталкивающие центры, наоборот, имеют сечения захвата на 2–3 порядка меньшие, чем нейтральные ловушки, так как короткодействующие притягивающие силы "заблокированы" потенциальным барьером дальнodelствующих кулоновских сил. Этот барьер может быть преодолен либо туннелированием, либо за счет термической активации; вероятность прохождения барьера обычно составляет 10^{-3} – 10^{-2} . Если свободный носитель заряда имеет по каким-либо причинам энергию больше средней тепловой (например, в результате разогрева во внешнем электрическом поле), то его сечение захвата на отталкивающий центр может возрасти.

3.4.3. Механизмы диссипации энергии в актах захвата. Быстрые и медленные электронные состояния. В актах захвата свободного носителя заряда на центр локализации освобождается энергия, которая должна быть передана какому-то третьему участнику процесса: кристаллической решетке, другому свободному носителю, кванту света (излучательный захват). На поверхности твердого тела, помимо указанных выше, могут протекать такие процессы, как колебательное или электронное возбуждение адсорбированных молекул, их десорбция и т.п. Темп диссипации избыточной энергии в значительной мере определяет величину сечений захвата электрона или дырки на тот или иной центр и, соответственно, характерное время его перезарядки. Как упоминалось выше, по временам взаимодействия с разрешенными зонами центры захвата делят на быстрые и медленные (см. раздел 2.4.2). Поскольку время перезарядки центра локализации зависит не только от сечения захвата, но и от концентрации свободных

носителей заряда, можно указать лишь ориентировочные величины сечений захвата для быстрых состояний ($c_{n,p} \geq 10^{-16} \text{ см}^2$) и медленных центров захвата ($c_{n,p} \leq 10^{-20} \text{ см}^2$).

В большинстве случаев процессы *излучательного захвата**) электронов или дырок на глубокие центры оказываются значительно менее вероятными, чем безызлучательная диссипация избыточной энергии. Передача энергии, освобождающейся в акте захвата одного носителя другому свободному носителю ("оже-процесс"), может происходить только при достаточно высоких концентрациях свободных носителей. При обычных концентрациях (менее 10^{16} – 10^{17} см^{-3}) основным механизмом диссипации энергии, как правило, является передача ее кристаллической решетке в виде фононов.

Различают два вида процессов захвата с участием фононов — каскадный и многофононный. *Каскадные процессы* возможны только для центров, обладающих "лестницей" возбужденных энергетических уровней, по которой свободный носитель постепенно опускается на основное состояние центра, испуская на каждой "ступеньке" один фонон. Каскадный механизм диссипации энергии весьма эффективен, однако он может действовать только в случае кулоновских притягивающих центров, у которых имеется необходимая "лестница" возбужденных уровней. Нейтральные (в том числе и дипольные) центры захвата такой "лестницы" не имеют и для них возможны лишь *многофононные* процессы, при которых энергия передается сразу нескольким фононам. Вероятность такого способа диссипации энергии значительно меньше, что является одной из причин существенно меньших величин сечений захвата для нейтральных центров по сравнению с притягивающими.

Темп многофононного захвата определяется величиной константы *электрон-фононного взаимодействия*. При слабой связи между локализованными носителями и фононной "баней" кристаллической решетки сечения захвата свободных электронов или дырок на соответствующие центры могут быть весьма малыми (10^{-18} – 10^{-16} см^2 и менее). Для поверхностных электронных состояний в некоторых случаях реализуется очень сильная электрон-фононная связь. При захвате свободного носителя на такой центр локализации происходит существенная перестройка ближайшего окружения центра, сопровождающаяся преодолением "конфигурационного" потенциального барьера (подробнее об этом см. раздел 8.2). Сечения захвата свободных носителей заряда на такие центры могут быть ничтожно малыми — 10^{-25} – 10^{-22} см^2 и менее; эти центры выполняют роль *медленных по-*

*) Мы здесь не будем обсуждать процессы излучательной межзонной рекомбинации, которые протекают без участия локализованных состояний.

верхностных состояний. В химически неоднородных системах, например, структурах полупроводник–окисел, электронные состояния широкозонного материала отделены от полупроводника потенциальным барьером окисного слоя, вероятность преодоления которого по туннельному или надбарьерному механизму может быть весьма малой. Такие центры захвата "с точки зрения полупроводника" также будут медленными или даже "сверхмедленными" состояниями (центрами долговременной зарядовой памяти).

3.5. Центры захвата

3.5.1. Условия захвата. Центры захвата (иногда их называют центрами прилипания) — локальные состояния, обменивающиеся носителями заряда только с одной разрешенной зоной кристалла. В частности, центры захвата электронов взаимодействуют только с зоной проводимости (переходы 1 и 2 на рис.3.9). Если свободный электрон оказался локализованным на центре захвата (т.е. произошел переход 1 на рис.3.9), то в дальнейшем он может быть только эмиттирован обратно в зону проводимости; переход в валентную зону, эквивалентный захвату свободной дырки (переход 3), для него маловероятен. Таким образом, условие того, что локальное состояние будет центром захвата электронов:

$$\beta_n n_i \gg \alpha_p p n_i \text{ или } \alpha_n n_i \gg \alpha_p p. \quad (3.25)$$

Аналогично, для центра захвата дырок темп эмиссии захваченных дырок в валентную зону должен существенно превышать темп захвата на этот центр свободных электронов:

$$\beta_p p_i \gg \alpha_n n p_i \text{ или } \alpha_p p_i \gg \alpha_n n. \quad (3.26)$$

Условия (3.25) и (3.26) в равной степени применимы к объемным и поверхностным центрам захвата; в первом случае под n и p следует понимать объемные концентрации свободных носителей, во втором — поверхностные. Специфика поверхностных ловушек состоит в том, что выполнение условий (3.25) и (3.26) зависит не только от параметров центров и объемных концентраций носителей, но и от поверхностного потенциала.

Полный темп захвата электронов или дырок определяется разностью темпов захвата и темпа эмиссии:

$$\begin{aligned} U_n &= U_{ni} - U_{ne} = \alpha_n n p_i - \beta_n n_i = \alpha_n n N_i (1 - f_i) - \beta_n N_i f_i, \\ U_p &= U_{pi} - U_{pe} = \alpha_p p n_i - \beta_p p_i = \alpha_p p N_i f_i - \beta_p N_i (1 - f_i). \end{aligned} \quad (3.27)$$

Полученные соотношения описывают процессы обмена носителями заряда между разрешенными зонами и центрами захвата как в термодинамическом равновесии, так и в отсутствии равновесия. Рассмотрим типичные ситуации.

3.5.2. Термодинамическое равновесие. В термодинамическом равновесии функция заполнения центров захвата электронами является равновесной функцией Ферми-Дирака ($f_i = f_0$), а темп захвата электронов равен темпу их эмиссии (полный темп захвата равен нулю). Отсюда следует, что $\beta_n = \alpha_n (1 - f_0)/f_0 = \alpha_n n_i$, где

$$n_i = N_c \cdot \exp\left(\frac{E_i - E_c}{kT}\right) \equiv n_i \cdot \exp \varepsilon_i. \quad (3.28)$$

Таким образом, величина n_i равна концентрации свободных электронов при совпадении уровня Ферми с энергетическим уровнем центра захвата.

Аналогично для центров захвата дырок из условия равенства темпов захвата и эмиссии дырок получаем $\beta_p = \alpha_p p f_0/(1 - f_0) = \alpha_p p_i$, где

$$p_i = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_i}{k_B T}\right) \equiv n_i \exp(-\varepsilon_i) \quad (3.29)$$

Величина p_i равна концентрации свободных дырок, когда уровень Ферми совпадает с энергетическим уровнем центра захвата.

Используя (3.28) и (3.29), запишем условия прилипания электронов и дырок несколько иначе. Учтем, что для поверхностных центров захвата в соотношения (3.25) и (3.26) входят поверхностные концентрации электронов и дырок

$$n \equiv n_s = n_i \exp(u_s), \quad (3.30)$$

$$p \equiv p_s = p_i \exp(-u_s).$$

Подставляя (3.28) и (3.30) в неравенства (3.25) и (3.26), получаем условия, которым должны удовлетворять центры захвата электронов

$$\varepsilon_i > 2u_1 - u_s, \quad (3.31)$$

и дырок $\varepsilon_i < 2u_1 - u_s$, где

$$u_1 = \frac{1}{2} \ln(\alpha_p/\alpha_n). \quad (3.32)$$

Таким образом, граница между областями прилипания электронов и дырок на поверхности ("демаркационный" уровень) соот-

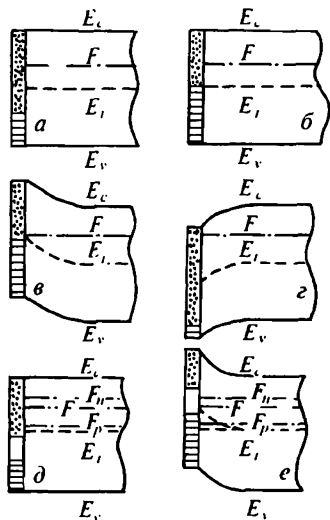


Рис. 3.10. Области прилипания электронов (1) и дырок (2) на ПЭС полупроводника n -типа. Параметры:

а) $Y_S = 0$; $2u_1 = 1$; $\delta_n = 0$; б) $Y_S = 0$; $2u_1 = u_B$; $\delta_n = 0$; в) $Y_S = -u_B$; $2u_1 = 1$; $\delta_n = 0$; г) $Y_S > 0$; $2u_1 = 1$; $\delta_n = 0$;

д) $Y_S^* = 0$; $2u_1 = 1$; $\delta_n > 0$;

е) $Y_S^* = -u_B$; $2u_1 = 1$; $\delta_n > 0$;

ветствует выполнению условия $\epsilon_d = 2u_1 - u_s$. Если на поверхности имеются центры захвата, характеризующиеся разными значениями отношения (α_p/α_n) , положения демаркационных уровней для них будут отличаться.

Для иллюстрации на рис.3.10, *a-г* показаны области захвата электронов и дырок при разных значениях параметра u_1 и поверхностного потенциала. Видно, что для несобственного полупроводника при близких величинах α_p и α_n большую часть запрещенной зоны занимают уровни захвата основных носителей заряда. Увеличение сечения захвата неосновных носителей (дырок в рассматриваемом случае) приводит к расширению области их захвата. Изменение поверхностного потенциала полупроводника вызывает увеличение протяженности области захвата тех носителей заряда, которых становится на поверхности больше.

Условия захвата электронов (3.31) и дырок (3.32) применимы и к объемным центрам, если поверхностный потенциал u_s заменить на объемный u_b .

3.5.3. Стационарный неравновесный случай. В отсутствии термодинамического равновесия функция заполнения ПЭС электронами f_i отличается от равновесной функции f_{i0} (3.4). Условие же равенства нулю полного темпа захвата носителей заряда на центр сохраняется ($U_n = U_{ni} - U_{ne} = 0$; $U_p = U_{pi} - U_{pe} = 0$).

Поскольку сечения захвата носителей заряда, а следовательно и коэффициенты захвата [см.(3.24)], не могут зависеть от концентрации неравновесных носителей, установленная ранее связь между коэффициентами захвата и эмиссии (3.23) сохраняется и в неравновесных условиях.

Из условия стационарности ($U_n = 0$, $U_p = 0$) получаем функции заполнения центров захвата электронов $f_i^{(n)}$ и дырок $f_i^{(p)}$

$$f_i^{(n)} = n^*/(n^* + n_1), \quad f_i^{(p)} = p_1/(p^* + p_1). \quad (3.33)$$

В термодинамическом равновесии эти соотношения остаются справедливыми, только неравновесные концентрации n^* и p^* нужно заменить на равновесные n и p .

Выясним физический смысл соотношений (3.33) в условиях квазиравновесия. Пусть, например, в результате освещения кристалла концентрации электронов и дырок в нем возрастают. Если при этом $n, n^* \gg n_1$, то из (3.33) следует, что $f_i^{(n)} = f_{i0} = 1$; центры захвата как до, так и после освещения полностью заполнены электронами. Изменение заполнения также не произойдет, если справедливы обрат-

ные неравенства $n^*, n \ll n_1$; в этом случае центры захвата до и после освещения не заполнены. Только если выполняются условия $n \ll n_1 \ll n^*$, заполнение центров захвата меняется — до освещения они были пустыми ($f_i = 0$), а после освещения становятся заполненными ($f_i = 1$).

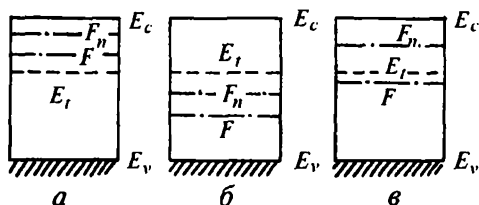


Рис.3.11. Возможные варианты расположения энергетического уровня центра захвата относительно равновесного и квазиуровня Ферми: а. Центр заполнен; б. центр не заполнен; в. центр изменяет заполнение при нарушении равновесия

Три рассмотренных случая иллюстрируются энергетическими зонными диаграммами на рис.3.11. В первом случае ($n, n^* \gg n_1$) энергетический уровень центров захвата E_i расположен ниже равновесного уровня Ферми и квазиуровня Ферми для электронов, во втором ($n^*, n \ll n_1$) — выше них, и только в третьем

($n \ll n_1 \ll n^*$) квазиуровень Ферми для электронов, отщепившись от равновесного уровня Ферми при освещении, пересекает E_i . Из (3.33) следует, что при $F_n = E_i$, $n^* = n_1$ и $f_i^{(n)} = 1/2$. Таким образом, в квазиравновесных условиях заполнение центров захвата электронов управляется квазиуровнем Ферми для электронов. Учитывая хороший электронный обмен между зоной проводимости и центрами захвата электронов, этот результат не является неожиданным, однако, *a priori* он не очевиден. Совершенно аналогично доказывается, что в условиях квазиравновесия заполнение центров захвата дырок управляется квазиуровнем Ферми для дырок.

В случае квазиравновесия необходимо трансформировать условия захвата на ПЭС электронов (3.31) и дырок (3.32), поскольку в неравенства (3.25) и (3.26) вместо равновесных поверхностных концентраций носителей войдут квазиравновесные величины

$$\begin{aligned} n_s^* &= n_0 \exp\left(\frac{F_n - F}{kT} + Y_s^*\right) = n_i \cdot \exp(u_s^* + u_n); \\ p_s^* &= p_0 \cdot \exp\left(\frac{F - F_p}{kT} - Y_s^*\right) = n_i \exp(-u_s^* + u_p), \end{aligned} \quad (3.34)$$

где $u_s^* = u_B + Y_s^*$, $u_n = (F_n - F)/kT$, $u_p = (F - F_p)/kT$.

Подставляя (3.28), (3.29), (3.34) в (3.25) и (3.26), получим условия захвата в виде:

$\epsilon_i > 2u_i - u_s^* + u_p$ — захват электронов,

$\epsilon_i < 2u_i - u_s^* - u_n$ — захват дырок. (3.35)

Принципиальное отличие неравновесной ситуации от равновесной состоит в том, что между областями захвата электронов и дырок появляется промежуток, ширина которого тем больше, чем сильнее нарушено равновесие — см. рис. 3.10, д, е. Наибольшие изменения претерпевает область захвата основных носителей заряда (например, электронов) — она сужается даже при небольших уровнях инжекции δ_n , если только уровень инжекции по неосновным носителям заряда достаточно высок ($\delta_p > 1$). Физическая причина сужения области прилипания основных носителей состоит в возрастании концентрации неосновных носителей, при этом увеличивается вероятность их захвата на центры, заполненные основными носителями. Для того, чтобы заметно (более, чем на kT) сместилась граница прилипания неосновных носителей заряда, необходим весьма высокий уровень инжекции по основным носителям (не менее 1,5–2) — см. соотношения (3.35) и (1.31).

Для объемных центров условия захвата аналогичны (3.35), только u_s^* нужно заменить на u_v .

3.5.4. Нестационарный случай. Принципы релаксационной спектроскопии глубоких уровней. Как и в предыдущем случае, функция заполнения ПЭС электронами отличается от равновесной ($f_i \neq f_0$), однако, в нестационарных условиях полный темп захвата электронов (дырок) не равен нулю*)

$$U_n \equiv dn_i/dt = \alpha_n n^* p_i - \alpha_n n_i n_i \neq 0. \quad (3.36)$$

Уравнение (3.36) определяет, в частности, кинетику возвращения центров захвата в равновесное состояние после выключения внешнего возмущающего воздействия (освещения, внешнего электрического поля и т.п.). В общем случае решение этого уравнения затруднительно, однако, в одном частном случае получается простой и принципиально важный результат.

Пусть в исходном состоянии неравновесное заполнение центра захвата существенно превышает рав-

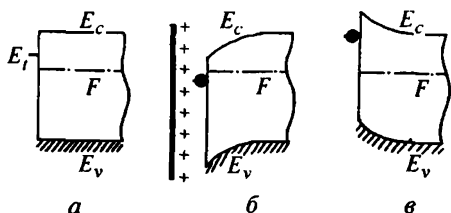


Рис. 3.12. Энергетическая схема кристалла с поверхностными центрами захвата в исходном состоянии (а), при приложении поперечного электрического поля, притягивающего электроны к поверхности (б); сразу после выключения поля (в)

*) Далее рассматривается перезарядка центров захвата электронов. В случае перезарядки центров захвата дырок нужно заменить α_n , n , p , i на α_p , p , n , i соответственно.

новесное ($n_i \gg n_0$). Этого можно достичь, в частности, с помощью электрического поля — см. рис.3.12. Сразу после выключения электрического поля заполнение центров захвата электронами будет превышать равновесное и единственный для этих центров способ “избавиться” от избыточных электронов — эмиттировать их обратно в зону проводимости (переход 2 на рис.3.8.). Очевидно, установление равновесного заполнения центров захвата будет описываться уравнением (3.36), в котором первым членом, соответствующим захвату свободных электронов, можно пренебречь

$$dn_i/dt \approx -\alpha n_i n_i. \quad (3.37)$$

Из уравнения (3.37) следует, что возвращение к равновесному заполнению центров захвата будет происходить по экспоненциальному закону:

$$\Delta n_i \equiv n_i - n_0 = \Delta n_i(0) \exp(-t/\tau_i) \quad (3.38)$$

Здесь Δn_i , $\Delta n_i(0)$ — избыточные концентрации электронов на центрах захвата в произвольный и начальный моменты времени; $\tau_i = (\alpha_n n_i)^{-1}$ — постоянная времени возвращения системы к равновесию. Учитывая (3.24) и (3.28), получим

$$\tau_i = (C_n \langle v_n \rangle N_c)^{-1} \exp\left(\frac{E_c - E_i}{kT}\right). \quad (3.39)$$

Поскольку $N_c = 2\left(m_n^* kT / 2\pi\hbar^2\right)^{3/2}$ $\langle v_n \rangle = (kT / m_n^*)^{1/2}$ из соотношения (3.39) следует

$$\ln A + \ln(T^2 \tau_i) = \frac{E_c - E_i}{kT}; \text{ где } A = 2\left(m_n^* k^{4/3} / 2\pi\hbar^2\right)^{3/2} C_n. \quad (3.40)$$

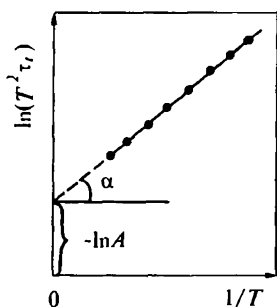


Рис.3.13. Определение энергетического положения и сечения захвата центра из кинетики релаксации захваченного заряда при разных температурах

Если экспериментально измерять время возвращения центров захвата к равновесию при нескольких температурах, то по наклону зависимости $\ln(T^2 \tau_i)$ от $1/T$ можно определить положение энергетического уровня этих центров в запрещенной зоне, а по величине отсекаемого по оси ординат отрезка — сечение захвата электронов — см. рис.3.13.

Третий параметр — концентрацию центров захвата можно найти, используя разные по величине электрические поля. Максимальная достижимая при больших полях величина $\Delta n_i(0)$ соответствует полному заполне-

нию ловушек электронами в исходном состоянии, при этом $\Delta n_i(0) = N_i$.

Привлекательной особенностью описанной выше релаксационной методики является то, что для определения положения энергетического уровня и концентрации центров захвата, а также оценки величины сечения захвата основных носителей заряда не требуется информация об объемных свойствах материала.

Если энергетический спектр центров захвата дискретный и состоит из нескольких моноуровней, разделенных большими энергетическими интервалами ($\Delta E_i \gg kT$), то, как и при измерении дифференциальной емкости ПЭС (см. п.3.3.1), вклад в релаксацию полного заряда, накопленного на всех ПЭС, будут давать только те центры, энергетические уровни которых находятся вблизи уровня Ферми.

Наконец, в наиболее часто встречающемся на практике случае квазинепрерывного энергетического спектра ПЭС кинетика изменения полного заряда поверхности после выключения возмущающего поля является результатом наложения элементарных релаксационных кривых (3.38)

$$\Delta Q_s(t) = q \int_{E_v}^{E_f} \Delta n_s^0(E) \cdot \exp[-t/\tau(E)] dE \quad (3.41)$$

Здесь $\Delta n_s^0(E)$ — величина начального отклонения от равновесного заполнения центров захвата с энергией E (в расчете на единицу энергии и единичную площадь поверхности); зависимость $\tau(E)$ определяется соотношением (3.39). Обычно полагают, что в суммарную кривую релаксации заряда поверхности заметный вклад дают только те центры захвата, для которых достигается максимально возможное заполнение, т.е. считают, что $\Delta n_s^0(E) = N_s(E)$.

Соотношение (3.41) является теоретической основой метода *релаксационной спектроскопии глубоких уровней (РСГУ)*, который широко используется для исследования энергетического спектра структур металл–диэлектрик–полупроводник. Подчеркнем, что уравнения (3.38)–(3.41) справедливы при выполнении двух условий: 1) центры захвата взаимодействуют только с одной зоной делокализованных состояний; 2) в процессе возвращения к равновесию можно пренебречь захватом (первым членом в уравнении (3.36)).

3.6. Центры рекомбинации

3.6.1. Условия рекомбинации. Центрами рекомбинации называются локальные центры, взаимодействующие как с зоной проводимости, так и с валентной зоной. Пусть, например, локальный центр захватил свободный электрон — произошел переход 1 на рис.3.8. Ес-

ли бы это был центр захвата, то в дальнейшем электрон мог бы перейти только обратно в зону проводимости (переход 2). Если же электрон оказался на рекомбинационном центре, то не менее вероятным для него окажется переход на свободные уровни валентной зоны, т.е. захват свободной дырки — переход 3 на рис.3.8. Таким образом, для рекомбинационных центров вместо неравенства (3.25) нужно записать

$$\alpha_n n_1 \leq \alpha_p p \quad (3.42)$$

Так как центр рекомбинации взаимодействует с обеими разрешенными зонами, то для него процесс может начаться с захвата дырки (переход 3). Для рекомбинационного центра, в отличие от центра захвата, весьма вероятной будет рекомбинация дырки с электроном из зоны проводимости (переход 1). Соответственно, в случае рекомбинационных центров неравенство (3.26) следует заменить на

$$\alpha_p p_1 \leq \alpha_n n \quad (3.43)$$

Поскольку неравенства (3.42) и (3.43) относятся к одним и тем же центрам рекомбинации, они должны выполняться одновременно. Поэтому для полного описания рекомбинационных центров нужно задать четыре параметра — концентрацию N_t , энергетическое положение E_t , сечения захвата электронов c_n и дырок c_p (для центров захвата достаточно задать только одно сечение — c_n или c_p , в зависимости от того, с какой зоной взаимодействует центр).

3.6.2 Центры рекомбинации в термодинамическом равновесии.

Стационарный неравновесный случай. Так же, как и для центров захвата (см. п.3.5.1), в термодинамическом равновесии функция заполнения является равновесной ($f_i = f_0$). Вследствие принципа детального равновесия темпы захвата электронов и дырок равны темпу их эмиссии $U_{ni} = U_{ne}$, $U_{pi} = U_{pe}$, поэтому для центров рекомбинации остаются справедливыми полученные ранее соотношения (3.28) и (3.29).

В неравновесной ситуации, как и для центров захвата (см. п.3.5.2), $f_i \neq f_0$. Условие стационарности означает, что полный темп захвата электронов на рекомбинационные центры равен полному темпу захвата дырок

$$U_n = \alpha_n n^* N_t (1 - f)_t - \alpha_n n_1 N_t f_t = U_p = \alpha_p p^* N_t f_t - \alpha_p p_1 N_t (1 - f)_t. \quad (3.44)$$

Отсюда получаем функцию заполнения рекомбинационных центров

$$f_t = \frac{\alpha_n n^* + \alpha_p p_1}{\alpha_n (n^* + n_1) + \alpha_p (p^* + p_1)}. \quad (3.45)$$

Полагая $\alpha_p = 0$ или $\alpha_n = 0$, приходим к полученным ранее выражениям для функций заполнения центров захвата электронов и дырок (3.33).

Можно показать, что в условиях квазиравновесия заполнение рекомбинационных центров электронами не определяется положением квазиуровня Ферми F_n или F_p (в отличие от центров захвата — см. п.3.5.3). В качестве примера рассмотрим полупроводник n -типа ($n \gg p$). Предположим, что энергетический уровень объемного центра рекомбинации^{*)} совпадает с E_i , т.е. $n_1 = p_1 = n_i$, а коэффициенты захвата электронов и дырок равны ($\alpha_n = \alpha_p$). Поскольку энергетический уровень центра расположен значительно ниже равновесного уровня Ферми ($n \gg n_1$), то в равновесии центры полностью заполнены электронами ($f_0 = 1$). Это следует и из соотношения (3.45), которое при сделанных допущениях упрощается $f_i \approx n^*/(n^* + p^*)$. При возрастании уровня инжекции величина p^* растет и в пределе большого отклонения от равновесия ($n^* \approx p^*$) имеем $f_0 \approx 1/2$. Но при столь высоких уровнях инжекции квазиуровень Ферми для электронов находится значительно выше, а квазиуровень Ферми для дырок — ниже $E_i = E_r$. Если бы заполнение рекомбинационных центров определялось положением F_n , то они должны были бы быть полностью занятыми, а если F_p — пустыми. Таким образом, для описания заполнения электронами центров рекомбинации в условиях квазиравновесия нужно вводить еще один квазиуровень Ферми, расположенный между F_n и F_p . Положение этого квазиуровня зависит не только от уровня инжекции, но и от параметров рекомбинационных центров.

Сопоставляя неравенства (3.42), (3.43) и (3.25), (3.26), видим, что уровни рекомбинационных центров заполняют тот промежуток в энергетическом спектре, который возникает в неравновесных условиях между центрами захвата электронов и дырок (см. также (3.35))

$$2u_1 - u_s^* - u_n \leq \varepsilon_i \leq 2u_1 - u_s^* + u_p. \quad (3.46)$$

Таким образом, можно ввести два демаркационных уровня, которые отделяют поверхностные центры рекомбинации от центров захвата электронов и дырок

$$\varepsilon_{dn} = 2u_1 - u_s^* + u_p, \quad \varepsilon_{dp} = 2u_1 - u_s^* + u_n. \quad (3.47)$$

При изменении изгиба энергетических зон на поверхности оба демаркационных уровня смещаются в одну и ту же сторону (противоположную направлению перемещения зон).

Соотношения (3.46) и (3.47) справедливы в условиях квазиравновесия также для центров рекомбинации, расположенных в ОПЗ

) Или поверхностного при $Y_s^ = 0$.

и объеме кристалла; в первом случае поверхностный потенциал u_s^* нужно заменить на потенциал в области локализации центра $u^* = u_B + Y^*$, а во втором — на объемный потенциал u_B .

Как следует из соотношений (3.46) и (3.47), при увеличении уровня инжекции неравновесных носителей заряда диапазон энергий, в который попадают рекомбинационные центры, расширяется. В условиях, близких к равновесным, наиболее эффективно рекомбинация идет через уровни, расположенные вблизи $\varepsilon_d = 2u_1 - u_s$.

Обратим внимание на еще одно важное обстоятельство — в соотношения (3.47) входит величина $2u_1 = \ln(\alpha_p/\alpha_n)$, поэтому локальные центры, характеризующиеся одинаковыми энергиями E_i , но разными величинами отношений сечений захвата электронов и дырок, могут относиться к разным типам состояний (одни могут быть центрами захвата, а другие — рекомбинации).

3.7. Характеристики процесса рекомбинации неравновесных носителей заряда

3.7.1 Темп рекомбинации. Время жизни неравновесных носителей заряда в объеме. Темпом рекомбинации неравновесных носителей заряда называется количество электронно-дырочных пар, аннигилирующих в единицу времени в расчете на единицу объема или поверхности (в случаях объемной и поверхностной рекомбинации, соответственно). В стационарных неравновесных условиях темп рекомбинации равен полному темпу захвата электронов и дырок $U_r = U_n = U_p$. Подставляя функцию заполнения рекомбинационных центров (3.45) в соотношение (3.44), получим

$$U_r = \frac{\alpha_n \alpha_p N_i (p^* n^* - p_1 n_1)}{\alpha_p (p^* + p_1) + \alpha_n (n^* + n_1)}. \quad (3.48)$$

Это выражение справедливо для рекомбинации как на поверхности, так и в объеме. Начнем анализ с более простого случая рекомбинации через объемные центры.

Запишем несколько иначе числитель (3.48), учитывая, что $p_1 n_1 = p_0 n_0$, $p^* = p_0 + \Delta p_0$, $n^* = n_0 + \Delta n_0$. Если в объеме $\Delta p_0 = \Delta n_0$, то при малом уровне инжекции по основным носителям заряда ($\Delta n_0 \ll p_0 + n_0$) получаем

$$U_r \cong \frac{\alpha_n \alpha_p N_i (p_0 + n_0) \Delta n_0}{\alpha_p (p^* + p_1) + \alpha_n (n^* + n_1)} = \frac{\Delta n_0}{\tau_r} = \frac{\Delta p_0}{\tau_r}. \quad (3.49)$$

Таким образом, при малом уровне инжекции темп рекомбинации в объеме пропорционален концентрации неравновесных электронов и

дырок. Коэффициент пропорциональности имеет размерность обратного времени; величина τ_r называется временем жизни неравновесных электронно-дырочных пар

$$\tau_r = \frac{\tau_{n0}(p^* + p_1) + \tau_{p0}(n^* + n_1)}{p_0 + n_0}, \quad (3.50)$$

где $\tau_{n0} = 1/\alpha_n N_t$, $\tau_{p0} = 1/\alpha_p N_t$. Соотношение (3.50) называют формулой Шокли-Рида-Холла.

На рис.3.14 показан вид зависимости времени жизни τ_r от положения уровня Ферми в объеме полупроводника. Для кристалла n -типа $\tau_r \equiv \tau_{p0}$, p -типа — $\tau_r \equiv \tau_{n0}$; для собственного полупроводника время жизни неравновесных электронов и дырок τ_i максимально. В частности, если энергетический уровень центров рекомбинации расположен в верхней половине запрещенной зоны ($n_1 \gg n_i$), при $\Delta n \ll n_i$ из (3.50) получаем $\tau_r = \tau_{p0}(n_1/2n_i) + \tau_{n0}/2$. Заметим, что по характеру зависимости $\tau(F)$ в принципе можно определить положение рекомбинационного уровня, но только в том случае, когда известно, в какой половине запрещенной зоны он находится — см. рис.3.14.

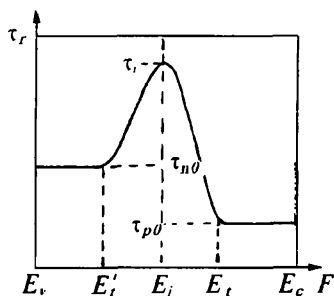


Рис.3.14. Зависимость времени жизни неравновесных носителей заряда от положения уровня Ферми при объемной рекомбинации на локальном центре. E_i — истинное положение уровня рекомбинационного центра, E_i' — "зеркальное"; F — положение уровня Ферми

Рассмотрение объемной рекомбинации существенно осложняется, если $\Delta p_0 \neq \Delta n_0$ и, в соответствии с (3.49), нужно вводить два времени жизни неравновесных носителей — для электронов ($\tau_{rn} = \Delta n_0/U_r$) и дырок ($\tau_{rp} = \Delta p_0/U_r$).

3.7.2. Темп поверхностной рекомбинации. Истинная и эффективная скорости поверхностной рекомбинации. Темп поверхностной рекомбинации описывается соотношением (3.48), в котором вместо n^* и p^* нужно записать поверхностные концентрации n_s^* и p_s^* , а произведение $n_1 p_1$ как и в разделе 3.7.1, удобно заменить на произведение равновесных концентраций $n_0 p_0$

$$U_{rs} = \frac{\alpha_n \alpha_p N_t (p_s^* n_s^* - p_0 n_0)}{\alpha_p (p_s^* + p_1) + \alpha_n (n_s^* + n_1)} \quad (3.51)$$

По аналогии с (3.49) можно записать темп поверхностной рекомбинации в виде произведения избыточной концентрации носителей заряда на некоторый коэффициент

$$U_{rs} = S_n \Delta n_s = S_p \Delta p_s. \quad (3.52)$$

По размерности коэффициенты S_n и S_p — скорости; они называются *истинными скоростями поверхностной рекомбинации* электронов и дырок, соответственно.

Наглядно процесс поверхностной рекомбинации можно представить себе как "вытекание" через поверхность электронной и дырочной "жидкостей" в равных количествах, причем Δn_s и Δp_s эквивалентны площадям поперечного сечения потоков, а S_n и S_p — скоростям их течения при $z = 0$ — рис.3.15. Существенно, что даже при $\Delta p_0 = \Delta n_0$ избыточные концентрации электронов и дырок на поверхности, как правило, различаются, поскольку электрическое поле в ОПЗ действует на электроны и дырки в разных направлениях. Поэтому истинные скорости поверхностной рекомбинации S_n и S_p при $Y_S \neq 0$ неодинаковы.

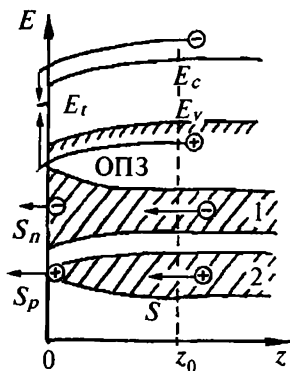


Рис.3.15. Наглядное представление рекомбинации неравновесных электронов и дырок на поверхностном центре в виде потоков электронной (1) и дырочной (2) "жидкостей" к поверхности кристалла

Используя соотношения (3.51) и (3.52), можно получить зависимости истинных скоростей поверхностной рекомбинации электронов и дырок от поверхностного потенциала для любого заданного набора параметров центров рекомбинации (N_t , E_t , c_p , c_n), если воспользоваться известными функциями $p_s(Y_S)$, $n_s(Y_S)$ и определить неравновесные концентрации носителей p_s^* , n_s^* , решая совместно уравнения непрерывности и уравнение Пуассона. Хотя принципиальных трудностей при этом не возникает, реализация указанной схемы обычно сопряжена с большим объемом вычислительной работы.

Гораздо проще задача о поверхностной рекомбинации решается в условиях квазиравновесия. В этом случае $p_s^* = p_0^* \exp(-Y_S^*)$, $n_s^* = n_0^* \exp(Y_S^*)$ и, следовательно, $p_s^* n_s^* = p_0^* n_0^*$. Поэтому соотношение (3.51) при $\Delta n_0 = \Delta p_0$ записывается так:

$$U_{rs} = \frac{\alpha_n \alpha_p N_t (p_0 + n_0 + \Delta n_0) \Delta n_0}{\alpha_p (p_s^* + p_1) + \alpha_n (n_s^* + n_1)} = S \Delta n_0. \quad (3.53)$$

Здесь S — эффективная скорость поверхностной рекомбинации, которая, в отличие от истинных скоростей поверхностной рекомбинации S_n и S_p , одинакова для электронов и дырок

$$S = \frac{\alpha_n \alpha_p N_t (p_0 + n_0 + \Delta n_0) \Delta n_0}{\alpha_p (p_s^* + p_1) + \alpha_n (n_s^* + n_1)}. \quad (3.54)$$

Физический смысл введения эффективной скорости поверхностной рекомбинации состоит в том, что вместо вытекания потоков электронной и дырочной "жидкостей" непосредственно через поверхность кристалла рассматривается протекание их через границу объема с ОПЗ, где "площади поперечных сечений" этих потоков одинаковы ($\Delta p_0 = \Delta n_0$) и, следовательно, одинаковы скорости их течения ($S_n = S_p = S$) — рис.3.15. Такой подход к поверхностной рекомбинации допустим, если можно пренебречь рекомбинацией неравновесных носителей заряда в ОПЗ. В условиях квазиравновесия в ОПЗ, когда положения квазиуровней Ферми по всей ОПЗ постоянны, это условие выполняется автоматически.

Для того, чтобы получить зависимость $S(Y_S)$ в явном виде, воспользуемся следующими соотношениями

$$\begin{aligned} p_s^* &= (p + \Delta p_0) \cdot e^{-Y_s^*} = n_i (1 + \delta_p) \cdot e^{-u_B - Y_s^*} = n_i \cdot \left(e^{-u_s^*} + \delta \cdot e^{-Y_s^*} \right), \\ n_s^* &= (n + \Delta n_0) \cdot e^{Y_s^*} = n_i (1 + \delta_n) \cdot e^{u_B + Y_s^*} = n_i \cdot \left(e^{u_s^*} + \delta \cdot e^{Y_s^*} \right), \end{aligned} \quad (3.55)$$

где $u_s^* = u_B + Y_s^*$, $\delta = \Delta n_0 / n_i = \sqrt{\delta_n \cdot \delta_p}$

Далее, разделив числитель и знаменатель (3.55) на $(\delta_n \delta_p)^{1/2}$ и учитывая соотношения (3.28), (3.29) и (3.31), получим

$$S = \frac{(\alpha_n \alpha_p)^{1/2} N_t (\lambda + \lambda^{-1} + \delta)}{2 [\text{ch}(u_s^* - u_1) + \text{ch}(\epsilon_t - u_1) + \delta \cdot \text{ch}(Y_s^* - u_1)]}. \quad (3.56)$$

При малом уровне инжекции ($\delta \ll 1$, $p_s^* \equiv p_s$, $n_s^* \equiv n_s$, $u_s^* \equiv u_s = u_b + Y_s$) формула (3.56) упрощается

$$S \equiv \frac{(\alpha_n \alpha_p)^{1/2} N_t (\lambda + \lambda^{-1})}{2 [\text{ch}(u_s - u_1) + \text{ch}(\epsilon_t - u_1)]}. \quad (3.57)$$

Зависимость $S(u_s)$ при малом уровне инжекции представляет собой симметричную колоколообразную кривую (см. рис.3.16). Максималь-

ная величина эффективной скорости поверхностной рекомбинации $S_{\max}$ достигается при $u_s = u_1 = (1/2)\ln(\alpha_p/\alpha_n)$. Ширина кривой $S(u_s)$ зависит от положения энергетического уровня рекомбинационного центра. В частности, два характерных значения u'_s , соответствующих "полувысоте" рекомбинационной кривой, определяются из уравнения

$$\frac{S}{S_{\max}} = \frac{1 + \operatorname{ch}(\epsilon_t - u_1)}{2[\operatorname{ch}(u'_s - u_1) + \operatorname{ch}(\epsilon_t - u_1)]} = \frac{1}{2}. \quad (3.58)$$

Если $|\epsilon_t - u_1| \geq 3$, два значения энергии уровней находим из условия $|\epsilon_t - u_1| = |u'_s - u_1|$. В этом случае величина ϵ_t точно равна одному из двух значений*) u'_s . При $|\epsilon_t - u_1| < 3$ два возможных положения энергетического уровня рекомбинационного центра определяются из соотношения $\operatorname{ch}(\epsilon_t - u_1) = \operatorname{ch}(u'_s - u_1) - 2$ (см. (3.58)). Для того, чтобы установить, какое из двух значений ϵ_t является истинным, нужно располагать дополнительной информацией (например, о температурной зависимости максимальной скорости поверхностной рекомбинации или величин u'_s).

Из уравнения (3.58) следует, что чем меньше величина $|\epsilon_t - u_1|$, тем рекомбинационная кривая $S(u_s)$ уже, а максимальная

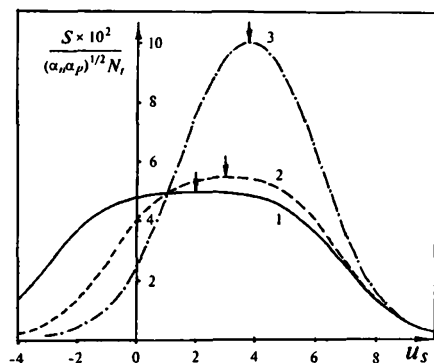


Рис.3.16. Зависимости скорости поверхностной рекомбинации от поверхностного потенциала при разных уровнях инжекции δ : 0,1 (1), 1 (2), 10 (3). Параметры: $\lambda = 0,135$; $u_1 = 2$; $\epsilon_t = -3$. Стрелками отмечены величины $S_{\max}$

скорость поверхностной рекомбинации больше. Самая узкая рекомбинационная кривая получается, когда $\epsilon_t = u_1$; ширина ее на полувысоте равна приблизительно 3,5. При увеличении $|\epsilon_t - u_1|$ максимальная скорость поверхностной рекомбинации экспоненциально падает. Для иллюстрации на рис.3.17 показаны зависимости $S_{\max}(\epsilon_t - u_1)$, вычисленные для кристалла с параметром несобственности $\lambda = 0,135$ в предположении, что $(\alpha_n \alpha_p)^{1/2} = 10^{-8} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ (при комнатной температуре это соответствует $(c_n c_p)^{1/2} = 10^{-15} \text{ см}^2$).

*) Аналогично неоднозначности определения E_t для объемных центров рекомбинации по зависимости $\tau(F)$ - см. п.3.7.1.

Видно, что при таких сечениях захвата и концентрациях центров рекомбинации $N_t \approx 10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-2}$ достаточно большие скорости поверхностной рекомбинации ($10^2 - 10^3 \text{ см/с}$) могут наблюдаться только при $|\epsilon_t - u_t| \leq 3$.

При повышении уровня инжекции неравновесных носителей заряда форма зависимости $S(u_s)$ искажается и меняется величина $S_{\max}$. Даже при относительно небольшом уровне инжекции по основным носителям ($\delta_n = \delta \cdot \lambda = 0,135$) кривая $S(u_s)$ заметно сужается — см. рис.3.16. Повышение уровня инжекции сопровождается дальнейшим уменьшением ширины кривой $S(u_s)$ и смещением точки максимума по осям абсцисс и ординат. Из формулы (3.56) следует, что при повышении уровня инжекции величина смещения максимума $S(u_s)$ по оси потенциалов стремится к $\ln \lambda$.

Анализ полученных при условии малого уровня инжекции зависимостей $S(u_s)$ в рамках модели поверхностной рекомбинации на дискретном центре достаточно прост. Из положения максимума эффективной скорости поверхностной рекомбинации по оси потенциалов определяют отношение сечений захвата электронов и дырок; из величин u'_s (см. (3.58)) — два возможных значения ϵ_t и, наконец, из величины $S_{\max}$ — произведение $(\alpha_n \alpha_p)^{1/2} N_t$. К сожалению, пока не разработаны методы вычисления величин N_t , α_p и α_n в отдельности, поскольку отсутствует методика независимого определения концентрации рекомбинационных центров. Ситуация в значительной степени осложняется тем обстоятельством, что обычно экспериментатору приходится иметь дело не с дискретным, а с непрерывным или квазинепрерывным распределением ПЭС по энергиям. Поэтому при строгом расчете поверхностной рекомбинации необходимо учитывать вклад в рекомбинацию всего квазинепрерывного спектра.

3.7.3. Рекомбинация на квазинепрерывном спектре ПЭС. В самых простых моделях рекомбинации на квазинепрерывном спектре ПЭС предполагают, что отдельные центры действуют независимо, т.е. полный поток неравновесных носителей заряда к поверхности кристалла является суммой потоков к отдельным центрам. В этой ситуации зависимость $S(u_s)$ находят интегрированием по энергии соотношения*) (3.57) с учетом заданной зависимости концентрации рекомбинационных центров от энергии $N_t(\epsilon_t)$. Результат такого интегрирования, естественно, зависит от величин параметров, заложенных в расчет. В частности, в простейшем варианте модели — в предположении постоянства плотности рекомбинационных центров и коэф-

*) Здесь и далее предполагается малый уровень инжекции неравновесных носителей заряда.

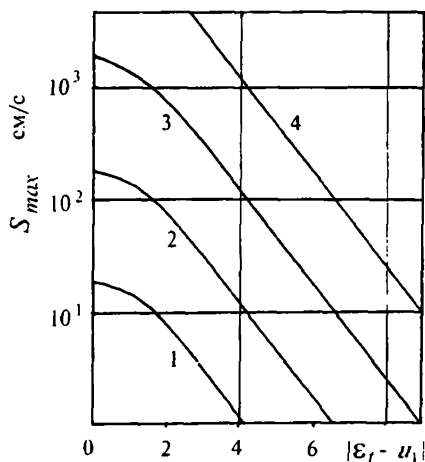


Рис.3.17. Зависимости величины максимальной скорости поверхностной рекомбинации при малом уровне инжекции от положения энергетического уровня рекомбинационного центра. Параметры расчета: $\lambda = 0,135$; $(\alpha_p / \alpha_n)^{1/2} = 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Концентрация центров: 10^9 (1), 10^{10} (2), 10^{11} (3), 10^{12} см^{-2} (4) — получается "двугорбой" или, при близких

коэффициентов захвата электронов и дырок по всей запрещенной зоне — результирующая зависимость $S(u_s)$ имеет вид симметричной "колоколообразной" кривой, ширина которой на полувысоте равна 4,3. Максимальная величина скорости поверхностной рекомбинации достигается при поверхностном потенциале $u_s = u_1 = (1/2) \ln(\alpha_p / \alpha_n)$, когда темп рекомбинации через каждый отдельный центр максимален.

Любое усложнение модели приводит к изменению характера зависимости $S(u_s)$. Например, если допустить, что равномерное распределение по энергиям осуществляется для центров рекомбинации двух типов, характеризующихся разными величинами (α_p / α_n) , то суммарная кривая $S(u_s)$ получается значениях $u_1^{(1)}$ и $u_1^{(2)}$, просто

Достаточно часто экспериментатору приходится сталкиваться с экспоненциальным или близким к нему распределением ПЭС по энергиям, когда плотность состояний минимальна в средней части запрещенной зоны и экспоненциально растет по мере приближения к краям разрешенных зон. Если заложить в расчеты два распределения вида

$$N_t^{(1)} = A \exp(a\varepsilon_t); \quad N_t^{(2)} = B \exp(-b\varepsilon_t), \quad (3.59)$$

соответствующие двум экспоненциальным "хвостам" плотности состояний, отщепившимся от зоны проводимости и валентной зоны, и предположить, что оба "хвоста" характеризуются постоянными параметрами $u_1^{(1)}$ и $u_1^{(2)}$, то и в этом случае в результате интегрирования получается колоколообразная зависимость $S(u_s)$, полуширина которой зависит от значений параметров a , b , $u_1^{(1)}$, $u_1^{(2)}$ и может изменяться в широких пределах — от 4,4 до 11 (Неизвестный, Овсюк). При больших отличиях параметров $u_1^{(1)}$ и $u_1^{(2)}$ (более 5,5) результи-

рующая кривая становится двугорбой (два максимума на зависимости $S(u_s)$ соответствуют двум значениям $u_1^{(1)}$ и $u_1^{(2)}$).

Дальнейшее усовершенствование модели состоит в учете возможности взаимного влияния отдельных рекомбинационных центров друг на друга. В частности, если предположить, что темп рекомбинации неравновесных носителей заряда ограничивается стадией туннельного перехода электронов между двумя "хвостами" плотности состояний (3.59), то скорость рекомбинации оказывается пропорциональной произведению плотностей состояний на уровне Ферми

$$S \sim N_i^{(1)}(F) N_i^{(2)}(F) = A B \exp[(a - b)F] \quad (3.60)$$

Если "хвосты" плотности состояний у валентной зоны и зоны проводимости абсолютно одинаковы ($a = b$), то скорость поверхностной рекомбинации вообще не зависит от изгиба зон, при небольшой асимметрии ($a \neq b$) получается слабая зависимость $S(u_s)$. Для того, чтобы вероятность туннельных переходов между состояниями "хвостов" была достаточно большой, плотность состояний вблизи середины запрещенной зоны должна быть весьма высокой.

Слабая зависимость темпа рекомбинации от поверхностного потенциала может наблюдаться также, если центры рекомбинации распределены по ОПЗ — при изменении изгиба зон потоки неравновесных электронов и дырок автоматически устремляются на те центры, положение которых относительно уровня Ферми соответствует максимальной скорости рекомбинации.

Учет того, что не только плотность состояний, но и величины коэффициентов захвата электронов и дырок зависят от энергии, может существенно повлиять на характер зависимости $S(u_s)$, однако количественные расчеты столь сложной модели пока не проводились. По-видимому, и в этом случае весьма вероятны колоколообразные зависимости $S(u_s)$, причем можно ожидать, что положение S_{max} по оси потенциалов будет определяться отношением коэффициентов захвата (α_p/α_n) наиболее эффективных центров рекомбинации.

Из сказанного следует, что колоколообразные зависимости $S(u_s)$ с приблизительно равным успехом могут быть согласованы с моделями рекомбинации на дискретном и непрерывном спектрах ПЭС. Весомым аргументом в пользу модели рекомбинации на моноуровне можно считать независимость параметров рекомбинационного центра от температуры, хотя достаточность такой аргументации и вызывает определенные сомнения. В большинстве экспериментальных работ интерпретация колоколообразных зависимостей $S(u_s)$ проводилась на основе модели рекомбинации на дискретном центре без дополнительного обоснования. В какой-то мере такой подход оправдан, поскольку экспериментальные данные удается описать с помощью

всего трех параметров — S_{max} , u_1 и ϵ_r , которые можно рассматривать как некие эффективные характеристики процесса поверхностной рекомбинации.

3.8. Экспериментальное исследование захвата и рекомбинации носителей заряда на поверхности полупроводников

3.8.1. Исследование захвата заряда на ПЭС методом эффекта поля. Наиболее полная информация о захвате носителей заряда на реальных поверхностях полупроводников накоплена к настоящему времени с помощью методики эффекта поля. Остановимся вкратце на основных идеях этого метода.

После приложения напряжения V_g между полупроводниковым кристаллом и металлическим электродом (см. рис. 2.8) в полупроводнике индуцируется заряд $Q_{ind} = C_f V_g$ (C_f — удельная емкость полевого конденсатора), который постепенно распределяется между ОПЗ и ПЭС — см. раздел 2.4.3

$$Q_{ind} = \Delta Q_{SC} + \Delta Q_S. \quad (3.61)$$

С изменением заряда в ОПЗ (ΔQ_{SC}) связано изменение поверхностной проводимости кристалла G_S . Как было показано в разделе 2.2, поверхностная проводимость при определенном изгибе зон достигает минимума, поэтому зависимость полной проводимости кристалла G от Q_{ind} также представляет собой кривую с минимумом G_{min} . Это обстоятельство позволяет выделить составляющую проводимости, целиком связанную с ОПЗ: $\Delta G_S = G - G_{min}$ и

затем рассчитать соответствующие величины удельной поверхностной проводимости $\Delta \sigma'_s$ ($2a/l \Delta G_S$) (предполагается, что поперечное электрическое поле приложено к двум

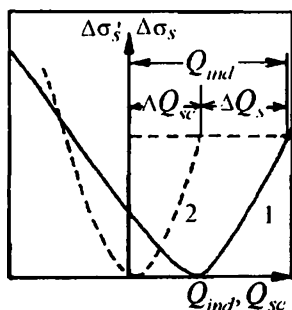


Рис.3.18. Сопоставление экспериментальной кривой эффекта поля $\Delta \sigma'_s(Q_{ind})$ (1) с теоретической зависимостью $\Delta \sigma_s(Q_{SC})$ (2)

большим поверхностям кристалла шириной a и длиной l). Сопоставляя экспериментальную зависимость $\Delta \sigma'_s(Q_{ind})$ с теоретической кривой $\Delta \sigma_s(Q_{SC}) = \sigma_s(Q_{SC}) - \sigma_s^{min}$ (см. раздел 2.2), можно каждому значению индуцированного заряда поставить в соответствие величину поверхностного потенциала Y_S . Одинаковым значениям $\Delta \sigma'_s$ и $\Delta \sigma_s$ на правых (дырочных) или левых (электронных) ветвях экспериментальной и теоретических кривых (см.

рис.3.18) соответствуют одни и те же Y_S , которые для теоретиче-

ской кривой известны. Таким образом, экспериментальная зависимость $\Delta\sigma'_s(Q_{ind})$ оказывается проградуйрованной по поверхностному потенциалу.

Захваченный на ПЭС заряд ΔQ_S при каждом значении Y_S определяется, как это следует из соотношения (3.61), вычитанием абсцисс экспериментальной $\Delta\sigma'_s(Q_{ind})$ и теоретической $\Delta\sigma_s(Q_{SC})$ кривых при $\Delta\sigma'_s = \Delta\sigma_s$ — см. рис. 3.18. Построенная таким образом зависимость $\Delta Q_S(Y_S)$ называется кривой захвата заряда на ПЭС, или просто "кривой захвата". Поскольку, как будет ясно из дальнейшего, информация об энергетическом спектре ПЭС заключена в форме кривых захвата, часто при их построении условно принимают, что $Q_S = 0$ при $Y_S = 0$; сведения о величине исходного заряда поверхности Y_{S0} или исходного потенциала поверхности в этом случае приводятся дополнительно.

Подчеркнем, что корректное определение энергетического спектра ПЭС возможно только в том случае, когда кривые захвата $\Delta Q_S(Y_S)$ отражают равновесное заполнение ПЭС. Для того, чтобы все ПЭС (быстрые и медленные) достигли равновесия с разрешенными зонами после включения поперечного поля, требуются часы. Кроме того, из-за высокой плотности медленных состояний ΔQ_{SC} может быть много меньше ΔQ_S и исследованный участок энергетического спектра ПЭС при реально достижимых полях будет мал. К счастью, часто диапазоны постоянных времени быстрых τ_b и медленных τ_{ss} ПЭС разделены (см. раздел 2.4.2), так что можно подобрать частоту изменения поперечного электрического поля ω , на которой система быстрых ПЭС полностью успевает перезарядиться, а медленные ПЭС — не из-

меняют заряда (например, для германия $\omega \cong 20\text{--}40$ Гц при 300К). Такой вариант эффекта поля называется *квазистационарным*. На рис.3.19 показаны несколько типичных кривых захвата, полученных на реальной поверхности германия в разных условиях методом квазистационарного эффекта поля. Видно, что кривые захвата достаточно плавные и не имеют каких-либо особенностей в виде ступенек, кото-

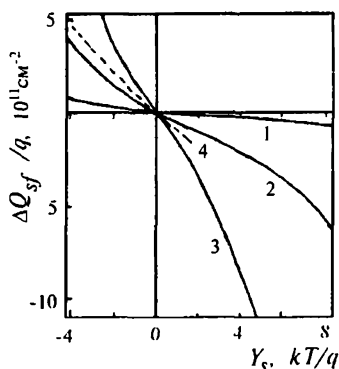


Рис.3.19. Кривые захвата заряда на быстрые ПЭС реальной поверхности германия при 300К после травления (1) и последующих термовакуумных обработок при температурах: 500К (2) и 750К (3). Пунктир (4) — после адсорбции парабензохинона на поверхности, вакуумированной при 500К [8]

рые можно было бы ожидать при наличии моноуровней в энергетическом спектре *ПЭС*. Такой же вид кривых захвата характерен, как правило, и для других полупроводников. Физические причины этого мы обсудим в разделе 6.3.

Если кривые захвата заряда на *ПЭС* достаточно плавные, плотность *ПЭС* при любом значении Y_S может быть получена дифференцированием зависимости $Q_S(Y_S)$ по потенциалу (см. соотношение (3.14)):

$$N_S(Y_S) = -\frac{d(Q_S/q)}{dY_S} kT \quad (3.62)$$

Связь между Y_S и положением соответствующего участка энергетического спектра *ПЭС* в запрещенной зоне определяется соотношением: $E - E_i = -\ln \lambda + Y_S$

В заключение подчеркнем, что при очень высоких плотностях быстрых *ПЭС* ($N_{fs} \geq 10^{12} \text{ см}^{-2}$) методика эффекта поля оказывается малоинформативной из-за того, что при реально достижимых электрических полях плотность *ПЭС* может быть определена только в весьма узком диапазоне энергий ($\leq 0,1 \text{ эВ}$). По этой причине эффект поля практически не используется для исследования атомарно-чистых поверхностей, гораздо более мощным инструментом экспериментатора является в этом случае метод УФС — см. раздел 5.3.1.

3.8.2. Исследование заряжения поверхности методом контактной разности потенциалов. Комбинация контактной разности потенциалов с эффектом поля. В тех случаях, когда методика эффекта поля оказывается неэффективной (высокая плотность *ПЭС*, недостижимость минимума поверхностной проводимости), определенную информацию о заряжении поверхности при таких активных воздействиях, как адсорбция, термовакуумные обработки, облучение и т.п. может дать метод *контактной разности потенциалов (КРП)*. Величина *КРП* между исследуемым и отсчетным электродами $\Delta\phi_k$ равна разности их термоэлектронных работ выхода, деленной на элементарный заряд q . Для полупроводникового кристалла термоэлектронная работа выхода определяется соотношением:

$$\Phi_S = \chi + (E_c - F)_S + q\Delta\phi' \quad (3.63)$$

Здесь χ — энергия сродства к электрону; $\Delta\phi'$ — падение потенциала в дипольном слое на поверхности кристалла, связанном с адсорбированными молекулами и (или) окисным слоем. Поскольку расстояние между дном зоны проводимости на поверхности и уровнем Ферми $(E_c - F)_S$ зависит от поверхностного потенциала, изменение *КРП* отражает вариации Y_S и, следовательно, поверхностного заряда Q_S . Определенные сложности в интерпретации экспериментальных данных,

полученных методом *КРП*, состоят в необходимости учета возможных изменений дипольной составляющей в соотношении (3.63).

Измерение *КРП* обычно осуществляют методом вибрирующего конденсатора (метод Кельвина). Отсчетный электрод в этом методе колеблется с определенной частотой, в результате емкость между исследуемым и отсчетным электродами периодически изменяется и по измерительной цепи протекает заряд, величина которого пропорциональна *КРП*. Если *КРП* скомпенсировать внешним источником постоянного напряжения, перетекание заряда между отсчетным и исследуемым электродами прекратится.

Дополнительные возможности открываются перед экспериментатором при совместном использовании методик эффекта поля и *КРП* (Литовченко, Ковбасюк). В этой комбинированной методике металлический полевой электрод (на рис.2.5) можно заменять вибрирующим и измерять, помимо проводимости кристалла, величину $\Delta\varphi_k$. Это дает возможность не только определять изменения величины дипольной составляющей работы выхода исследуемого кристалла, но и проводить градуировку кривых эффекта поля по поверхностному потенциалу даже в тех случаях, когда минимум поверхностной проводимости не достигается. Идея метода состоит в том, что для двух образцов с одинаково подготовленными поверхностями — исследуемого и контрольного — различие в величинах $\Delta\varphi_k$ относительно одного и того же отсчетного электрода целиком связано с разницей в значениях $(E_c - F)_S$. Если для контрольного образца величина $(E_c - F)_S$ известна (например, для него достигается минимум поверхностной проводимости), легко определить исходный поверхностный потенциал исследуемого кристалла. После этого из кривой эффекта поля для этого кристалла описанным выше способом вычисляется кривая захвата заряда и определяется энергетический спектр ПЭС.

3.8.3. Определение зависимости скорости поверхностной рекомбинации от потенциала поверхности. Один из наиболее популярных методов экспериментального определения зависимости $S(Y_S)$ — квазистационарный эффект поля (см. раздел 3.8.1) в комбинации с измерением стационарной фотопроводимости. Исследуемый тонкий кристалл ($d > L_{dif}$) периодически освещают, причем длительность световых импульсов выбирают так, чтобы за время импульса успевала устанавливаться стационарная фотопроводимость. Период следования импульсов должен несколько отличаться от периода изменения электрического поля, при этом кривые "темнового" и "светового" эффекта поля не синхронизованы и регистрируются в виде сплошных кривых — см. рис.3.20. Как уже упоминалось в разделе 3.7.2, обработка экспериментальных данных и сопоставление их с теорией существенно

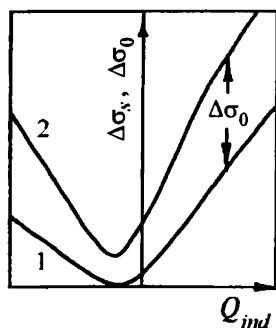


Рис.3.20. Кривые эффекта поля в темноте (1) и при освещении (2)

облегчаются, если при освещении уровень инжекции по неосновным носителям заряда мал. В этом случае изменением поверхностного потенциала на свету можно пренебречь и считать, что определенному значению Q_{ind} соответствует на световой и темновой кривых эффекта поля одна и та же величина Y_S . Стационарная фотопроводимость при этом значении Y_S пропорциональна расстоянию между двумя кривыми эффекта поля — см. рис.3.20. Величина стационарной фотопроводимости $\Delta\sigma_0$ пропорциональна введенному ранее эффективному времени жизни неравновесных носителей заряда τ_{ef} (соотношение (2.15)). Для тонкого

кристалла ($d > L_{dif}$) "поверхностное" время жизни τ_s в формуле (2.15) равно среднему времени, в течение которого движущийся со скоростью S носитель заряда достигает поверхности. При одинаковых величинах S на двух больших гранях кристаллической пластины толщиной d это время определяется соотношением $\tau_s = d/2S$ и, следовательно,

$$1/\tau_{ef} = 1/\tau_0 + 2S/d \quad (3.64)$$

Как видно из формулы (3.64), величину S для тонкого кристалла легко определить, если известны эффективное и объемное времена жизни.

Для того, чтобы из полученной экспериментально зависимости $\Delta\sigma_0(Y_S)$ найти функцию $\tau_{ef}(Y_S)$ и, следовательно, $S(Y_S)$, необходимо хотя бы при одном значении Y_S провести дополнительные измерения кинетики спада фотопроводимости после импульсного освещения кристалла. В условиях малого уровня инжекции зависимости $\Delta\sigma_0(t)$ экспоненциальны, причем постоянная времени спада фотопроводимости равна τ_{ef} . Измерив величины $\Delta\sigma$ и τ_{ef} без приложения поперечного поля ($Q_{ind} = 0$), можно найти коэффициент пропорциональности между $\Delta\sigma_0$ и τ_{ef} , а затем вычислить функцию $S(Y_S)$. В качестве иллюстрации на рис.3.21 показаны типичные экспериментальные зависимости $S(Y_S)$, полученные в разных условиях на реальной поверхности германия. Их обсуждение мы отложим до раздела 6.3.4. Детальное обсуждение особенностей методики квазистационарного эффекта поля в комбинации со стационарной фотопроводимостью имеется в монографии А.В.Ржанова [13].

Для измерения скорости поверхностной рекомбинации используют также метод компенсации фотомагнитоэлектрического эффекта фотопроводимостью. Фотомагнитоэлектрический эффект (эффект Кикоина–Носкова) состоит в возникновении электрического поля в полупроводнике, помещенном в магнитное поле, при освещении кристалла с одной стороны сильно поглощаемым светом (в полосе собственного поглощения) — см. рис.3.22. Электрическое поле по оси X возникает из-за того, что на диффундирующие от освещенной поверхности кристалла (по оси Z) неравновесные электроны и дырки действует со стороны магнитного поля B_y сила Лоренца, отклоняющая их в разные стороны. В замкнутой цепи от образца потечет электрический ток $I_{фмэ}$, величина которого тем больше, чем больше скорость диффузионного движения носителей заряда и индукция магнитного поля B_y . Кроме того, при освещении полупроводника увеличивается его проводимость. Поэтому, если в цепь включен внешний источник напряжения, появляется ток фотопроводимости через кристалл. Если полярность внешнего источника выбрана такой, чтобы ток фотопроводимости был направлен против тока $I_{фмэ}$, то при некотором значении тянущего напряжения U_k ток $I_{фмэ}$ будет полностью скомпенсирован током фотопроводимости $I_{фп}$ — продольный ток через кристалл, помещенный в магнитное поле, при освещении не изменится. Это произойдет, когда сила Лоренца будет равна силе, действующей на носитель заряда со стороны тянущего электрического поля:

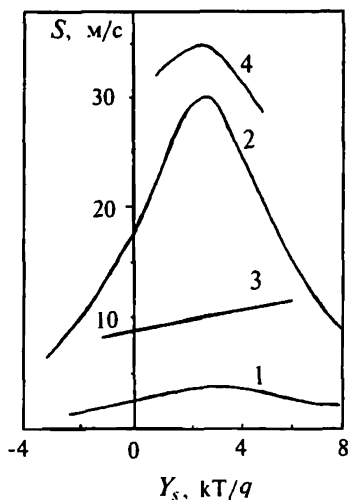


Рис.3.21. Типичные зависимости эффективной скорости поверхностной рекомбинации от потенциала поверхности германия после вакуумирования при температурах 300 К (1), 500 К (2), 750 К (3) и после адсорбции паров воды на поверхность, прогретую при 750 К (4) [21]

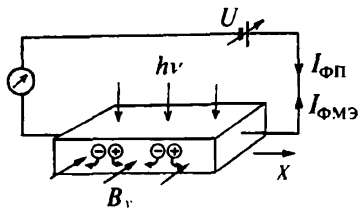


Рис.3.22. Схема измерения скорости рекомбинации на поверхности тонкого монокристалла методом взаимной компенсации фотомагнитоэлектрического эффекта и фотопроводимости

$$qv_z B_y = qU_k / l. \quad (3.65)$$

Здесь v_z — скорость диффузионного движения носителей заряда от освещенной грани кристалла, l — длина образца. Для тонких кристаллов ($d < L_{diff}$) скорость перемещения неравновесных носителей от "светлой" к "темной" поверхности равна скорости их поверхностной рекомбинации на темной грани S . Из соотношения (3.62) следует, что при компенсации фотоэлектрического эффекта фотопроводимостью скорость поверхностной рекомбинации неравновесных носителей заряда на тыльной поверхности тонкого образца равна

$$S = U_k / B_y l \quad (3.66)$$

При модуляции поверхностного изгиба зон на тыльной поверхности поперечным электрическим полем величины S могут быть определены при различных поверхностных потенциалах и, соответственно, может быть получена зависимость $S(Y_S)$.

3.9. Об энергетическом спектре неупорядоченных систем

Как будет ясно из дальнейшего, в поверхностных фазах зачастую нарушается дальний порядок в расположении атомов кристаллической решетки. Присутствие в приповерхностной области переходных слоев, примесных (в частности, адсорбированных) атомов и молекул, повышенная концентрация точечных дефектов и их комплексов, реконструкция атомной сетки — все это приводит к тому, что силовые поля, в которых находятся электроны вблизи поверхности, могут сильно отличаться от периодических, характерных для идеальной кристаллической решетки. Поэтому ряд исследователей (Бонч-Бруевич, Звягин) обосновали точку зрения, согласно которой поверхность твердого тела по существу является неупорядоченной системой со всеми вытекающими отсюда последствиями. Целесообразно напомнить читателю некоторые особенности формирования энергетического спектра неупорядоченных систем, ограничиваясь лишь фрагментарным изложением основных положений и выводов *теории неупорядоченных систем*. Заинтересованного читателя мы отсылаем к нескольким вышедшим в последние годы превосходным монографиям, посвященным этой проблеме (см. [16–18] в списке рекомендованной литературы).

Принципиальное отличие подхода теории неупорядоченных систем к построению энергетического спектра электронов состоит в следующем. В классической зонной теории идеального кристалла потенциальная энергия электрона является строго периодической функцией координат. В неупорядоченной системе из-за нарушения дальнего, а иногда и ближнего порядка в расположении атомов потенциальная энергия свободного носителя заряда включает в себя случайную компоненту. Для описания случайных полей в теории не-

упорядоченных систем вводится функционал $P[u(r)]$ определяющий вероятность того, что потенциальная энергия электрона в положении r равна $u(r)$. Таким образом задача об энергетическом спектре приобретает вероятностный характер. Соответственно, все характеристики энергетического спектра получаются усредненными по случайным полям. В частности, в результате усреднения локальной плотности состояний (3.1) по координате получается плотность состояний $\rho(E)$, являющаяся функцией только энергии. Теория показывает, что плотность состояний является наиболее универсальной характеристикой любой, в том числе и неупорядоченной, системы.

Характер энергетического спектра зависит от "степени нарушения" периодичности потенциала в системе, т.е. от величины вклада в потенциальную энергию электрона случайной компоненты $u(r)$. Проследим на качественном уровне трансформацию энергетического спектра кристалла полупроводника при возрастании амплитуды случайного силового поля — например, при добавлении в кристалл хаотически распределенных атомов примеси. Очевидно, из-за вариаций величины потенциальной энергии электронов в поле примесных атомов в исследуемом образце возникнут беспорядочно распределенные в пространстве потенциальные "ямы" и "горбы" различной глубины (высоты) и ширины. В достаточно глубоких и широких потенциальных ямах могут возникнуть локализованные состояния, точно так же, как они возникают вблизи атомов легирующей примеси кристалла. В отличие от кристалла, в неупорядоченной системе энергетические уровни электронов в разных ямах различны и, кроме того, случайным образом распределены в пространстве. В соответствии с принятой терминологией, мы будем называть такие уровни *флуктуационными*.

По законам статистики концентрация флуктуационных уровней данной энергии пропорциональна вероятности их возникновения. Поскольку вероятность появления глубоких потенциальных ям меньше, чем мелких, плотность состояний флуктуационных уровней спадает по мере удаления от краев зон делокализованных состояний ("хвосты" плотности локализованных состояний — см. рис. 2.16, а-в). Характерная особенность системы частиц в случайном поле состоит в том, что энергетический спектр флуктуационных состояний является "всюду плотным". Это означает, что в бесконечно большом образце всегда найдутся энергетические уровни локальных состояний, бесконечно близкие к данному. Однако, вероятность того, что близкие по энергиям состояния окажутся и в пространстве близкими, ничтожно мала. Аналогично, пространственно близким электронным состояниям будут соответствовать различающиеся энергетические уровни. Поэтому, несмотря на возможное перекрытие волновых функций со-

седних состояний, зоны делокализованных электронных состояний в области "хвостов" не возникают.

В зависимости от вида функционала $P(\nu(r))$ и от расстояния между краями зон делокализованных состояний E_c и E_v , возможны два типа энергетических спектров флуктуационных состояний: а) имеется верхняя и нижняя границы системы флуктуационных уровней (E_A и E_B на рис. 2.16,а); область энергий между E_A и E_B является "запрещенной зоной"; б) такие границы отсутствуют, поэтому запрещенной зоны в строгом понимании нет, а есть лишь *щель по подвижности* — область локализованных состояний между E_c и E_v . Как упоминалось в разделе 2.7.3, подвижность носителей заряда в этой области на 2 — 3 порядка меньше, чем в зонах делокализованных состояний (выше E_c и ниже E_v) — рис.2.16,г.

До сих пор мы обсуждали лишь флуктуационные электронные состояния неупорядоченной системы. Однако достаточно глубокие и широкие потенциальные ямы могут возникать не только из-за случайных флуктуаций силового поля, но и благодаря существованию вполне определенных, присущих данной системе дефектов (например, оборванных связей, примесных атомов или молекул и т.п.). В отсутствие случайного поля эти дефекты создавали бы дискретные энергетические уровни — узкие пики плотности состояний в запрещенной зоне. При наличии случайного поля эти пики "размываются", причем ширина их тем больше, чем больше амплитуда случайной компоненты силового поля — см. рис. 2.16,а,в. В сильно разупорядоченных системах какие-либо особенности на плавной функции $\rho(E)$ могут вообще не наблюдаться — рис. 2.16,б. При высокой концентрации флуктуационных полей разделение электронных состояний на истинные (обусловленные конкретными дефектами) и флуктуационные становится нереальным из-за перекрывания кулоновских полей заряженных состояний. При более или менее равномерном пространственном распределении заряженных дефектов это произойдет, когда средние расстояния между ними станут меньше длины дебаевского экранирования L_D . В этом случае флуктуационные поля приобретают кооперативные свойства: изменение заряда одного состояния влечет за собой изменение всей системы зарядов хаотически распределенных дефектов.

Если зависимость плотности состояний от энергии известна, концентрация электронов на этих состояниях в условиях термодинамического равновесия может быть рассчитана с использованием функции Ферми-Дирака $f_i(E)$:

$$n_i = \int \rho(E) f_i(E) dE. \quad (3.67)$$

Часто, однако, экспериментатору приходится решать обратную задачу — по известной концентрации захваченных носителей заряда n_i определить плотность электронных состояний в некотором интервале энергий. В ряде случаев восстановление точного вида зависимости $\rho(E)$ невозможно, да и не требуется — нужно лишь найти адекватный способ описания экспериментальных данных. Для этой цели теория предлагает использовать достаточно строго обоснованные феноменологические параметры — эффективные уровни E_i^* и соответствующие концентрации N_i . Величины E_i^* и N_i определяются так, чтобы концентрация носителей заряда, захваченных в некоторой энергетической области, совпадала с их концентрацией на "эффективном" дискретном уровне, т.е.

$$\int_{E_i}^{E_2} \rho(E) f_i(E) dE = N_i f_i(E_i^*). \quad (3.68)$$

Для некоторых простых моделей энергетического спектра (узкий экстремум плотности состояний, быстро спадающий "хвост" плотности состояний) положение эффективного уровня может быть рассчитано заранее (Бонч-Бруевич). В более сложных ситуациях общего рецепта теоретического расчета величин E_i^* и N_i нет, однако в ряде случаев они могут быть определены экспериментально.

Представление об эффективных уровнях удобно тем, что позволяет сохранить в неизменном виде все соотношения, определяющие статистику заполнения электронных состояний (см. раздел 3.2). Следует, однако, иметь в виду, что формально введенные параметры — E_i^* и N_i — не являются столь универсальными характеристиками системы, как плотность состояний $\rho(E)$ — их величины могут зависеть от конкретных условий эксперимента (например от температуры).

Глава 4

Экспериментальные исследования структуры и свойств поверхности твердых тел и межфазных границ

4.1. Обработка поверхности и условия сохранения ее свойств

4.1.1. Общие замечания. Как мы уже отмечали во введении, любая поверхность всегда в той или иной степени гетерогенна, причем эта гетерогенность включает в себя структурную и химическую неоднородность, неоднородность электронных свойств, полей деформаций и фононов. Гетерогенность имеет кооперативный характер — изменение одного вида неоднородности, как мы увидим ниже, всегда сопровождается изменением других ее типов. Чтобы теоретические модели хотя бы качественно можно было согласовать с экспериментальными данными, в эксперименте обычно исследуются два типа объектов: "атомарно-чистая" и "реальная" поверхности. В первом случае сведена к минимуму только химическая неоднородность, во втором — присутствуют все виды гетерогенности и приходится строго стандартизировать условия обработки поверхности.

Экспериментальное исследование поверхности связано с большими трудностями. Главная из них — малое количество атомов в поверхностных фазах по сравнению с объемом. Если в единице объема вещества находится $n_v \equiv 10^{22}$ атомов·см⁻³, то на единице поверхности $n_s = n_v^{2/3} \equiv 10^{15}$ атомов·см⁻². Сигналы измерительной аппаратуры от поверхности часто наблюдаются на фоне интенсивного сигнала от объема. Для выяснения фундаментальных электронных свойств поверхности измерения проводятся на достаточно совершенных монокристаллах или эпитаксиальных пленках. В то же время для изучения природы и свойств самой поверхностной фазы необходимо, чтобы ее относительный вклад был достаточно велик для использования современных спектроскопических и адсорбционных методов. Поэтому часто приходится идти по компромиссному пути — исследовать электрофизику на кристаллах, а тонкие особенности поверхностных фаз — на достаточно дисперсных микрокристаллах, обработанных в таких же условиях.

Возможны два подхода к исследованию реальных поверхностей. Один путь исходит из всесторонних исследований атомарно-чистых поверхностей с последующим синтезом на них в контролируемых условиях тех или иных химических комплексов или новых фаз, в какой-то мере моделирующих реальную поверхность. Другой подход — прямой анализ состояния реальной поверхности путем

привлечения всех доступных спектроскопических, электрофизических и адсорбционных методов.

4.1.2. Методы получения атомарно-чистой поверхности твердого тела. Эксперименты с атомарно-чистой поверхностью возможны лишь в условиях сверхвысокого вакуума. Оценим максимальное давление в вакуумной камере, при котором чистота поверхности будет сохраняться достаточное для проведения экспериментов время. Из элементарной кинетической теории газов следует, что при давлении P и температуре T число молекул с молекулярной массой M , ударяющихся о площадку 1 см^2 за 1 сек, равно

$$N_S = P N_A \cdot (2\pi \cdot MRT)^{-1/2} \quad (4.1)$$

где N_A — число Авогадро, R — универсальная газовая постоянная. При комнатной температуре $N_S \approx 2 \cdot 10^{21} P \cdot M^{-1/2} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, если P измерять в Па. В наименее благоприятном случае, когда каждая молекула, ударяющаяся о поверхность, необратимо связывается с ней, время, необходимое для покрытия всей поверхности мономолекулярным слоем для простых двухатомных молекул (N_2 , O_2 и др.), составит сутки при $P = 10^{-8}$ Па. Такой вакуум принято считать нижним пределом, начиная с которого можно уверенно проводить эксперименты с атомарно-чистыми поверхностями. Заметим, что в современных установках удается поддерживать вакуум с остаточным давлением, не превышающим 10^{-12} Па.

В качестве критерия чистоты атомарно-чистых поверхностей иногда используют коэффициент загрязнения, равный отношению числа молекул в газовой фазе к полной площади поверхности образца. При работе с поверхностью монокристаллов в вакууме 10^{-8} Па он составляет обычно 10^8 – 10^9 см^{-2} . Уменьшение можно достичь либо улучшением вакуума, либо увеличением поверхности исследуемых образцов, что часто используется в спектроскопии. При переходе к дисперсным частицам удастся снизить коэффициент загрязнения до 10^5 см^{-2} . Следует заметить, что величина последнего в действительности существенно меньше, т.к. в вакууме 10^{-8} Па давление активных газов более чем на порядок ниже. Существует три наиболее распространенных метода получения атомарно-чистой поверхности.

1. Метод ионного травления поверхности пучком ионов инертного газа с начальной энергией от 0,1 до 1 кэВ. При этом с поверхности удаляются примеси и несколько верхних слоев исходного вещества. Имеются наблюдения, что уже при минимальной энергии ионов (≈ 10 – 30 эВ) на поверхности кремния возникают дефекты. Для снятия напряжений на образовавшейся поверхности и частично отжига дефектов, а также для удаления атомов инертного газа дополнительно проводится прогрев образца. Однако при высокотемператур-

ных прогревах поверхность может загрязняться выделяющимися из объема растворенными газами и диффундирующими объемными примесями.

2. *Раскол кристалла в сверхвысоком вакууме* с помощью соответствующего механического устройства. Этот метод свободен от осложнений, связанных с прогревами. Образовавшаяся поверхность, од-

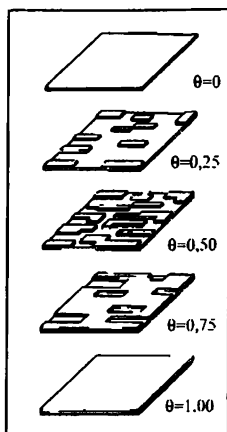


Рис.4.1. Рост пленки GaAs (100) в условиях молекулярно-лучевой эпитаксии. θ — степень покрытия поверхности в долях монослоя

нако, геометрически весьма неоднородна — на ней содержится значительное количество ступенек и микротрещин с размерами 5–50 нм. Их концентрация во многом определяется совершенством исходного кристалла. Раскол производится по плоскостям спайности, которыми для алмаза, кремния и германия являются грани (111).

3. *Молекулярно-лучевая эпитаксия.* В современных установках ориентированный (эпитаксиальный) рост тонких пленок из молекулярных пучков на тщательно очищенных подложках осуществляется в условиях сверхвысокого вакуума при непрерывном контроле структуры и стехиометрии пленки. Параметры пленки варьируются посредством изменения интенсивности молекулярных пучков и температуры подложки. Различают гомоэпитаксию, когда вещества подложки и нарастающей кристаллической пленки одинаковы, например, GaAs (рис.4.1) и гетероэпитаксию, когда они разные, например, Si на сапфире (Al_2O_3). Принятая индексация плоскостей, например,

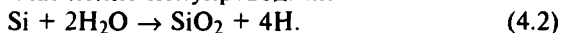
$[112](111) \parallel [1100](0001)$ означает, что грань (111) пленки с решеткой алмаза нарастает параллельно грани (0001) сапфира, причем кристаллографическое направление [112] параллельно направлению [1100] Al_2O_3 . Исследования эпитаксиальных пленок дают уникальную информацию о динамике формирования не только свободной поверхности, но и межфазных границ, а также об упругих деформациях в пленке на разных стадиях ее роста. Такие эпитаксиальные пленки — превосходный объект для изучения разнообразных размерных эффектов (7.4.1).

4.1.3. *Стандартизация условий приготовления реальной поверхности.* Свойства реальных поверхностей, находящихся в контакте с атмосферой, целиком определяются предварительными условиями ее очистки, дальнейшей обработки и хранения. На поверхности всегда присутствует значительное количество прочно и слабосвязанных

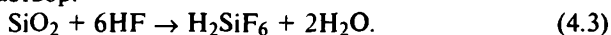
комплексов адсорбированных молекул. В определенных ситуациях, например, для ряда коррозионностойких материалов (золото, платина, тантал и др.), кислородные комплексы блокируют наиболее активные центры поверхности, что препятствует ее дальнейшему окислению (пассивация поверхности). В случае оксидов контакт с атмосферой сопряжен с дополнительной гидратацией — появлением в объеме и на поверхности молекул H_2O и OH -групп. У большой группы полупроводников и металлов, находящихся в атмосфере, формируется в той или иной мере сплошная оксидная пленка (SiO_2 , GeO_2 , Al_2O_3 , ZnO и т.д.), которая, как правило, аморфна и сильно гидратирована. В случае бинарных полупроводников и металлических сплавов состав оксидных пленок оказывается многокомпонентным.

Уже на заре развития полупроводниковой электроники остро встал вопрос о возможности использования оксидных пленок не только для пассивирования свойств поверхности, но и в качестве изолирующего слоя в планарных приборах. При этом необходимо было добиться минимальной плотности поверхностных электронных состояний на границе полупроводника с его собственным окислом. Экзамен выдержала структура Si-SiO_2 — кремний, покрытый его собственным окислом. До сих пор система Si-SiO_2 является сердцем современной микроэлектроники. Менее совершенна система Ge-GeO_2 . Однако, благодаря ряду преимуществ, она часто используется как модельная для изучения электронных явлений на поверхности. Состав и структура оксидных поверхностных фаз в многокомпонентных полупроводниковых соединениях неизмеримо более сложны, что является серьезным препятствием для изучения их электрофизических свойств. Технология синтеза оксидных слоев на многих практически важных соединениях $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ еще не позволяет достичь уровня совершенства кремниевых структур.

В результате полировки и подготовительных технологических операций приповерхностный слой полупроводника оказывается загрязненным остатками химических реактивов и характеризуется резко увеличенной по сравнению с объемом концентрацией структурных дефектов. Определенной стандартизации физических свойств исследуемых поверхностей удастся достичь путем их травления. При химическом или электрохимическом травлении одновременно протекают процессы окисления полупроводниковой пластины и растворения ее нарушенного поверхностного слоя. Приведем в качестве примера типичные реакции химического травления кремния во фторосодержащем травителе типа CP . Окисление полупроводника:



Переход окисла в раствор:



Травление поверхности применяется не только для уменьшения концентрации структурных дефектов, но также и для их выявления *металлографическим методом*. Применяемое в этом случае селективное (избирательное) травление позволяет получать информацию о типах, концентрации и местоположении выходов дислокаций, преципитатов, кластеров френкелевских дефектов, дефектов упаковки и т.д. Оно основано на анизотропии химических связей вблизи дефектов, что обуславливает различие скоростей растворения материала. В результате образуется рельеф — *фигуры травления*, дающие возможность судить о расположении и концентрации макроскопических дефектов. Например, вблизи выхода на поверхность дислокаций образуются чечевицеобразные фигуры травления с поперечным размером, достигающим де-

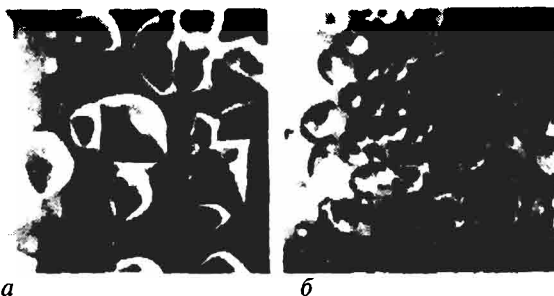


Рис.4.2. Фигуры травления антимида индия (а) и арсенида индия (б)

сятков микрон, различимые в оптическом микроскопе. Примеры таких фигур приведены на рис.4.2. Сравнивая с рис.1, а и б введения, мы видим, что травление существенно сглаживает рельеф поверхности.

В последние годы в связи с развитием субмикронных и нанометрических технологий разработан ряд более совершенных методов селективного травления. Среди них отметим инициирование химических реакций в слое адсорбированных на поверхности молекул с помощью электронных пучков диаметром порядка нескольких нм. Продукты реакции селективно травят поверхность и создают заданный рельеф. Так, в случае GaAs с адсорбированными молекулами Cl_2 , используя электронный пучок сканирующего туннельного микроскопа, удалось создать заданный рельеф со средней глубиной ≈ 3 нм.

4.2. Морфология поверхности

4.2.1. Микроскопические исследования. Развитие современной электронной микроскопии позволило осуществиться давнишней мечте физиков — увидеть атомы твердого тела. *Просвечивающая электронная микроскопия* высокого разрешения (ПЭМ) уже позволяет исследовать тонкие пленки с разрешением 0,2–0,5 нм. Например, на срезах структур Si–SiO₂ удастся надежно фиксировать неоднородности границы

раздела размером порядка 1,5 нм. Это включения кластеров кремния в оксид и ступеньки роста как кремния, так и оксида.

При переходе к толстым пленкам (более микрона) используется электронная микроскопия "на отражение", разрешающая способность которой существенно ниже. Для повышения контрастности поверхности приходится прибегать к ее декорированию сильно рассеивающими атомами металлов (Pt, Al), оттеняющими рельеф, или использовать метод реплик, когда с помощью полимерной пленки снимается отпечаток поверхности, который затем анализируется с помощью ПЭМ. Значительный прогресс в изучении поверхности был достигнут после разработки сканирующего *растрового электронного микроскопа (РЭМ)*, позволяющего получать трехмерную картину поверхностной фазы — рис.1,а,б введения. Его разрешающая способность обычно 5–20 нм.

При взаимодействии с поверхностью пучка первичных быстрых электронов (с энергией в сотни кэВ в случае ПЭМ и десятки кэВ для РЭМ) возникает несколько видов излучения: вторичные электроны, рентгеновское (тормозное и характеристическое) и оптическое излучения. Анализ пучка вторичных электронов позволяет не только повысить разрешающую способность РЭМ, но и получить ценные сведения о локальных электрических и магнитных полях на поверхности. Детектирование электромагнитного излучения дает возможность одновременно с получением изображения участка поверхности судить о кристаллографической структуре (микродифракция), дефектах (катодолюминесценция) и его составе (оже-спектры). В современных РЭМ эта информация может быть получена с площадок в несколько квадратных нанометров. Если поверхность полностью разупорядочена, дополнительную информацию дает анализ фазового контраста изображения, т.е. сдвига фаз электронных пучков при их взаимодействии с поверхностью. Использование импульсной техники позволяет получать не только статическую картину участков поверхности, но и изучать динамические процессы на ней — диффузию тяжелых атомов, их сегрегацию, фазовые переходы и др. Временное разрешение может быть доведено до нескольких пикосекунд.

Разрешающая способность и контрастность, обеспечиваемые микроскопом, могут быть существенно повышены, если использовать не электронные, а ионные пучки. При этом значительно снижаются дифракционные искажения, поскольку длина волны де Бройля для более тяжелых, чем электроны, частиц меньше. Идея метода заключается в ионизации находящихся в камере микроскопа легких атомов (H, He) на поверхности образца, который изготовлен в виде острия с очень малым радиусом закругления (~10 нм). Возникающие в сильных электрических полях (до 10^9 В·см⁻¹) ионы разгоняются полем

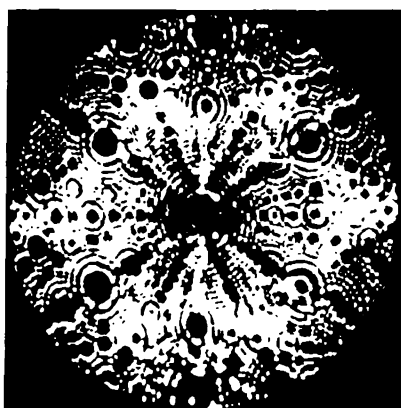


Рис.4.3. Изображение вольфрамового острья в ионном проекторе при 12К. Темные точки относятся к позициям индивидуальных атомов

между острием и экраном, на котором и формируется изображение острья, увеличенное в 10^7 – 10^8 раз и характеризующееся разрешением 0,2–0,3 нм. Создателю *полевого ионного микроскопа (ЛИМ)* Мюллеру (1951 г.) впервые удалось получить изображение атомов на разных гранях вольфрамового острья — рис.4.3. К сожалению, метод позволяет исследовать поверхность только очень тугоплавких металлов из-за разрушения острья в сильном поле — полевого испарения. Вместе с тем полевое испарение одновременно с масс-спектроскопическим анализом продуктов испарения позволило заложить основы нового аналитического прибора — атомного зонда.

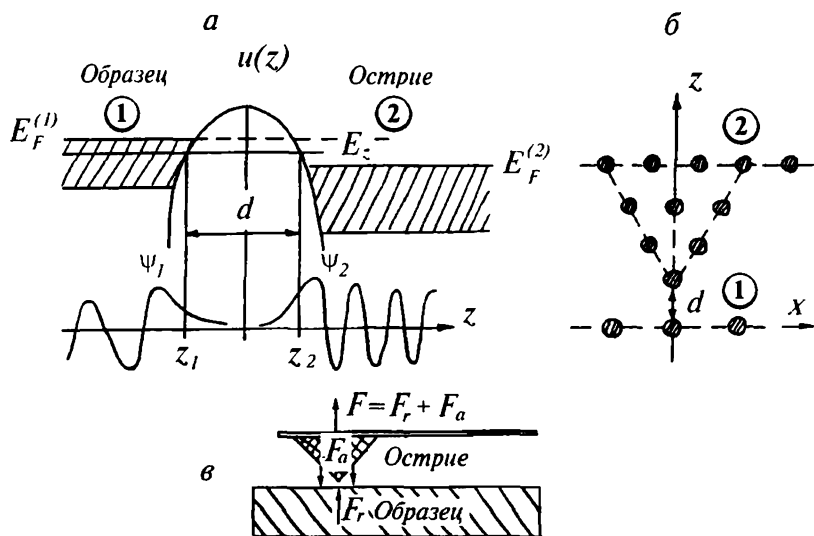


Рис.4.4. Схемы, поясняющие работу сканирующего туннельного микроскопа: а) энергетическая диаграмма металлического образца (1) и металлического острья (2), разделенных туннельным зазором; б) расположение острья и исследуемой поверхности; в) взаимное расположение сканирующего элемента и образца в атомном силовом наноскопе

Крупный прорыв в изучении геометрии поверхности произошел в 1981 г., когда Биннинг и Рёер сконструировали первый сканирующий туннельный микроскоп (СТМ), часто называемый теперь *наноскопом*. Принцип его действия основан на измерении туннельного тока, протекающего через потенциальный барьер между тонким металлическим острием (как в ПИМ) и поверхностью исследуемого образца. На рис.4.4 представлен случай металлического образца.

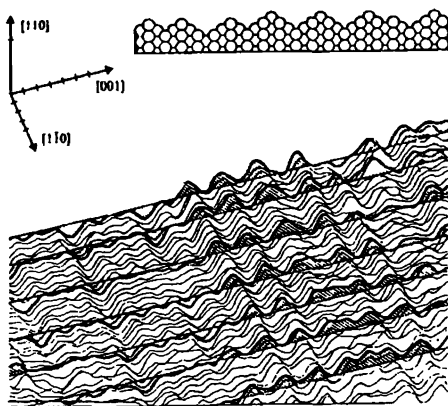


Рис.4.5. СТМ — изображение в реальном пространстве поверхности Au (110) 1×2 . Деления на осях соответствуют 0,5 нм. Врезка — участок поверхности в приближении модели твердых сфер

Туннельный ток i_T определяется толщиной барьера $d = Z_2 - Z_1$ и степенью перекрытия волновых функций $\Psi_{1,2}$ электронов, которые экспоненциально затухают за пределами металла.

Острие наноскопа сканирует поверхность при фиксированной разности потенциалов, приложенной к контакту. С помощью обратной связи пьезоэлектрические элементы перемещают острие по оси Z , т.е. изменяют d так, что туннельный ток поддерживается постоянным (1–10 нА). В этом режиме острие отслеживает рельеф поверхности.

Пример типичной сканограммы и соответствующего профиля атомарно-чистой поверхности золота представлен на рис.4.5. Из рисунка видно, что поверхность достаточно разупорядочена на атомном уровне, как в плоскости поверхности (X, Y), так и по нормали к ней (Z). Другой пример — изображение атомарно-чистой поверхности кремния — рис.4.6.

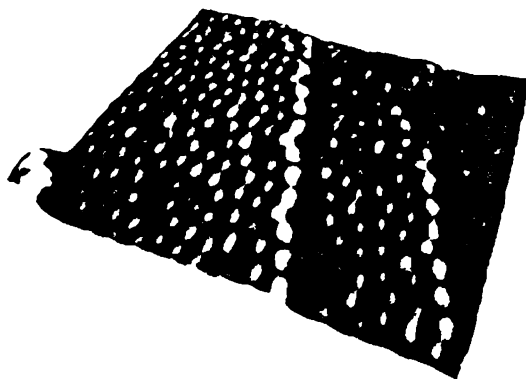


Рис.4.6. СТМ — изображение поверхности Si (111) 7×7 вблизи атомной ступеньки [10]

Изображение построено с помощью компьютерной обработки сканнограмм *СТМ* вблизи моноатомной ступеньки на поверхности. Следует заметить, что *СТМ* может работать и в режиме сканирующего туннельного спектрографа, давая ценную информацию об электронном спектре локализованных состояний.

Вслед за разработкой *СТМ* в лаборатории Биннинга был разработан еще один вариант наноскопа — атомный силовой наноскоп (*АСН*), позволяющий измерять силы взаимодействия между острием *СТМ* и атомами образца. В этом случае острие крепится к подвижному рычагу и его отклонения, вызванные силами взаимодействия, регистрируются лазерной системой — рис. 4.4,в. Предполагается, что суммарная сила взаимодействия складывается из сил притяжения F_a и отталкивания F_r . Компьютерный фурье-анализ сканнограмм позволяет представить информацию в виде картины распределения силовых взаимодействий на исследованном участке.



Рис.4.7. Слово "IBM" воспроизведено в атомном масштабе из атомов ксенона на никелевой подложке с использованием *СТМ*. Увеличение — 10^6 [11]

Несомненно, что создание наноскопов открыло новую эру в технике. Физики научились "перетаскивать" слабо связанные атомы на поверхности и строить из них новые конфигурации. Например, на рис.4.7 представлено составленное из атомов ксенона на поверхности металла изображение названия фирмы *IBM*, впервые реализовавшей запись информации на атомном уровне.

Используя другой принцип — диффузию ионизированных атомов Si к острию *СТМ*, сопровождающуюся образованием воронок и кратеров, японские ученые на нанометрическом уровне записали название фирмы *Jeol* (ширина линии 1–2 нм). Для ускорения диффузии использовался высокотемпературный наноскоп ($\approx 1500\text{K}$). Наноскопия открывает уникальные возможности поэтапного исследования формирования кластеров пониженной размерности (D) из нанесенных посторонних атомов на поверхности (эволюция $0D \rightarrow 1D \rightarrow 2D \rightarrow 3D$).

Пока менее очевидна ценность информации, даваемой наноскопией, для раскрытия фундаментальных свойств поверхности твердого тела. Причин здесь несколько.

1. Естественно, информация о распределении атомов или силовых констант на площади в $10\text{--}100\text{ нм}^2$ не позволяет судить о макроскопическом строении поверхности, исследуемой методами электронной микроскопии и электрофизическими методами. Теоретиче-

ские работы по использованию формализма статистической физики (метод Монте-Карло, функции Грина и др.) пока что мало дают для установления моста между нано- и макро-свойствами поверхностей.

2. Во многих работах предполагается сверхидеализированная модель острия (рис.4.4,б), в реальных условиях туннельные токи и силы взаимодействия в *СТМ* и *АСН* будут существенно зависеть от конфигурации краевых атомов на конце острия, от его химического состава и состава анализируемого участка. Японские исследователи предполагают дополнить *СТМ* полевым ионным микроскопом, который вводил бы в компьютерный расчет данные о конфигурации краевых атомов на острие. Свойства острия и площадки будут существенно зависеть от присутствия на них адсорбированных ионов, атомов и молекул. Заметим, что огромное число работ по наноскопии выполнено на воздухе и в растворах. Во влажных средах в зазоре толщиной 0,1–0,3 нм между острием и образцом возможно образование кластеров воды. Возникающие при этом «капиллярные» силы будут увеличивать силы притяжения — рис.4.4,в, изменять силовые константы и туннельный ток. Кроме того, кластеры воды будут способствовать диффузии к зазору примесных ионов, локальные кулоновские поля которых изменят все параметры взаимодействия. Уже первые эксперименты по *СТМ* на диэлектриках показали, что ионы могут кардинально изменить результаты. Поэтому *СТМ* стал применяться только для проводящих и очень чистых (к сожалению, только в макроскопическом понимании) поверхностей. В значительной мере перечисленные недостатки устраняются в сверхвысоковакуумном (лучше 10^{-8} Па) наноскопе, позволяющем проводить измерения при высоких температурах (до 1600 К).

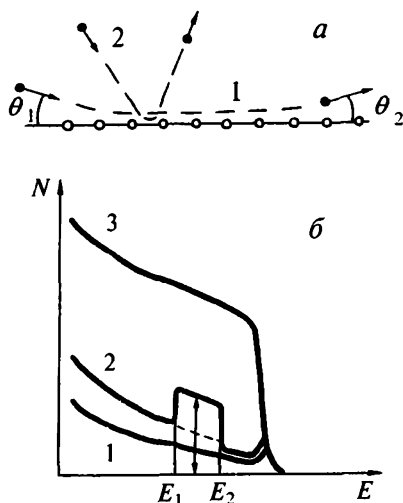
3. В сильных и неоднородных электрических полях системы острие–образец необходимо учитывать поляризацию (а иногда и ионизацию) адсорбированных атомов, возникновение резонансных локализованных состояний и изменения энергетического спектра обеих компонент барьера. Все эти факторы оказывают существенное влияние на изображение *СТМ* и его корректировка требует модельных предположений (Панов, Снегирев).

Наноскопия, безусловно, совершила переворот в технике создания интегральных систем твердотельной электроники, но для широкого ее использования в физике поверхности, необходим поиск новых путей "наноанализа". Весьма перспективной, в частности, представляется предложенная недавно (Ковалевский, 1997) принципиально новая методика, основанная на исследовании в туннельном микроскопе колебательных мод адсорбированных молекул — метод *колебательной туннельной микроскопии* (см. [Р20,21]).

4.2.2. Рассеяние ионов на поверхности. Эти методы исследования морфологии и структуры поверхности почерпнуты из ядерной физики и основываются на двух известных физических явлениях: *резерфордовском обратном рассеянии (РОР)* заряженных частиц на кулоновском потенциале атомных ядер и их *каналировании*.

Согласно формуле Резерфорда, дифференциальное сечение рассеяния $d\sigma/d\Omega$, определяемое отношением числа рассеянных частиц в единицу времени в единичный телесный угол $d\Omega$ к числу падающих частиц

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left\{ \frac{Z_i Z_r \cdot q^2 (M_i + M_r)}{2 M_i M_r v^2} \right\}^2 \times \frac{1}{\sin^4 (\theta / 2)} \quad (4.4)$$



где Z_i , M_i и Z_r , M_r — атомные номера и массы падающих и рассеивающих частиц соответственно, v — их относительная скорость и θ — угол рассеяния. Энергетические и угловые зависимости выхода рассеянных ионов несут ценную информацию о стехиометрии поверхностной фазы, ее разупорядоченности и дефектности. Для анализа обычно используются ионы легких элементов: He^+ , D^+ , $^3\text{He}^+$ и $^4\text{He}^+$. Если начальная энергия ионов лежит в области $\approx 1\text{--}20$ кэВ, то рассеяние происходит в очень тонком приповерхностном слое. Глубина анализируемого слоя определяется тормозной способностью твердого тела, зависящей от материала образца, энергии падающих ионов E_i и их массы M_i .

Рис.4.8. а. Траектории заряженных частиц в кристалле при падении на грань кристалла под углом $\theta < \theta_L$ (кривая 1) и при $\theta > \theta_L$ (2); б. Энергетический спектр рассеянных частиц при малоугловом рассеянии на бездефектном кристалле (1), в кристалле, у которого на некоторой глубине располагается слой со значительным количеством дефектов (2) и в отсутствии каналирования (3). $E_{1,2}$ — энергии частиц, рассеянных на передней и задней границах дефектного слоя

Дополнительную информацию о дефектности поверхности дают исследования рассеяния высокоэнергетических ионов с $E_i \approx 0,5\text{--}2,0$ МэВ. При этих энергиях значительная часть ионов проникает глубоко в образец, поскольку их длина волны де Бройля много

меньше межатомных расстояний l . Если угол между направлением импульса падающей частицы и осью данной цепочки атомов $\theta > \theta_l$ (θ_l — так называемый угол Линдхарда, равный приблизительно 1°), то частицы упруго рассеиваются. При $\theta < \theta_l$ частицы начинают двигаться по каналам между параллельными цепочками атомов — каналировать — рис.4.8,а. Выход каналировавших частиц существенно ниже, чем отраженных — рис.4.8,б. Точечные дефекты приводят к появлению экстремума на кривой энергетического распределения выхода каналировавших ионов, из параметров которого можно оценить концентрацию дефектов и глубину их залегания в поверхностном слое, положения переднего и заднего фронтов нарушенной области.

Исследования морфологии поверхности с помощью методов рассеяния ионов, электронной и ионной микроскопии страдают одним общим недостатком. В них для анализа используются достаточно высокоэнергетичные частицы — электроны и ионы. При взаимодействии с поверхностной фазой таких частиц, обладающих энергией от кэВ до МэВ, резко возрастает ее дефектность (снова взгляните на рис.1 введения), изменяется ее химический состав, зарядовая и деформационная неоднородность. Другими словами, сам метод изменяет состояние объекта исследования. Информация, получаемая указанными методами, имеет самостоятельный интерес для физики атомных столкновений. В какой-то мере эти методы полезны при изучении дефектности атомарно-чистых поверхностей, но мало информативны в случае реальных поверхностей с характерным для них сложным составом поверхностной фазы. Более приемлемы для исследования последних оптические методы, использующие сравнительно низкоэнергетическое малоинтенсивное излучение.

4.2.3. Оптические исследования. Оптические методы дают информацию о свойствах приповерхностного слоя, толщина которого определяется глубиной проникновения света d , обратно пропорциональной коэффициенту его поглощения α . Последний зависит от длины волны λ и механизма взаимодействия света с веществом.

Методы линейной оптики. Напомним, что эти методы справедливы для напряженностей электрического поля световой волны $E \ll E_a$, где E_a — внутриатомная напряженность поля $\sim 10^8$ – 10^9 В·см $^{-1}$. При этом атомный осциллятор является гармоническим, и поляризация среды линейно зависит от напряженности поля: $P = \epsilon_0 \chi E$, где χ — электрическая восприимчивость. Если средние квадратичные отклонения поверхности от математической плоскости $\sigma \ll \lambda$, то законы отражения описываются известными формулами Френеля, которые устанавливают прямую связь между поляризационными характеристиками падающего и отраженного светового пучка в предположении, что показатель преломления n скачком меняется на

"поверхности — плоскости" Уже в работах Рэлея, Друде, Жамена и Рамана были отмечены небольшие отклонения от формул Френеля: в отраженном от однородной поверхности жидкости (воды) под углом Брюстера световом потоке присутствовала компонента эллиптически поляризованного света. Последнее связано с тем, что на поверхности имеется тонкий приграничный слой вещества, свойства которого отличны от объемных. В этом переходном слое показатель преломления меняется плавно при переходе из одной фазы в другую. Сразу отметим, что эти эксперименты оказали огромное влияние на развитие физики поверхностных фаз. Они способствовали переходу от лапласовского двумерного подхода рассмотрения этих фаз к современному трехмерному. Все то же относится и к поверхности твердого тела.

Метод исследования поверхностных фаз путем анализа поляризационных характеристик падающей (i) и отраженной (r) световой волны получил название *эллипсометрии*. Обычно используются две такие характеристики: отношение амплитуд $A_p/A_s = \operatorname{tg}\psi$ и разность фаз $(\delta_p - \delta_s) = \Delta$ параллельной (p) и перпендикулярной (s) к плоскости падения компонент вектора напряженности электрического поля световой волны. Соотношения между ними устанавливаются формулами Френеля. В случае проводящих сред следует учитывать, что показатель преломления отражающей среды является комплексной величиной: $n^* = n - i\kappa$. В распространенном случае эллипсометрии на поверхности твердого тела, покрытой тонкой пленкой (например, окисла), экспериментально определяются изменения $\operatorname{tg}\psi$ и Δ в результате отражения света:

$$\frac{(\operatorname{tg}\psi)^r}{(\operatorname{tg}\psi)^i} = \frac{A_p^r A_s^i}{A_p^i A_s^r} = \operatorname{tg}\Psi \quad (4.5)$$

$$\Delta^r - \Delta^i = (\delta_p^r - \delta_s^r) - (\delta_p^i - \delta_s^i) = \Delta. \quad (4.6)$$

Знание этих величин для разных углов падения позволяет рассчитывать, при определенных допущениях, толщину пленки (переходного слоя) d , ее показатель преломления n и коэффициент поглощения κ .

Наиболее широко эллипсометрия используется для определения толщин изотропных тонких пленок на поверхностях металлов и полупроводников. Это могут быть слои адсорбированных молекул, оксидные пленки, пленки Лэнгмюра-Блоджетт и т.д. Возможности эллипсометрии существенно расширяются при проведении измерений в широком диапазоне длин волн λ (спектральная эллипсометрия): разрешающая способность в этом случае достаточна для обнаружения неоднородности по нормали к поверхности на атомном

уровне. В настоящее время разработан ряд алгоритмов и номограмм для расчета параметров тонких поверхностных пленок и для автоматического технологического контроля за их нанесением в планарной технологии микроэлектроники.

Модель поверхности, построенная на основании данных эллипсометрии, является лишь усредненным “оптическим эквивалентом” реальной неоднородной поверхностной фазы. В действительности, в отраженном свете с интенсивностью I , помимо зеркальной компоненты I_s , всегда присутствует диффузная компонента I_d , связанная с рассеянием света на макроскопических неоднородностях ($\sigma \geq \lambda$); т.е. $I = I_s + I_d$; $I = I_s$ при $\sigma = 0$. Для теоретических оценок I_d и I_s используются скалярная теория рассеяния частиц на неоднородностях и формулы Френеля, соответственно. Из сравнения этих расчетов с экспериментальными данными по спектральной зависимости $I(\lambda)$ удается оценить эффективное значение σ , характеризующее шероховатость — спектроскопия диффузного рассеяния.

Методы нелинейной оптики. При переходе к мощным лазерным пучкам, когда напряженность поля E электромагнитной волны приближается к E_a , атомный осциллятор становится ангармоническим и поляризация среды может быть представлена в виде разложения

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E + \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2 + \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3 + \quad (4.7)$$

где $\chi^{(1)} \sim 1/E_a$, $\chi^{(2)} \sim 1/E_a^2$ и т.д. — нелинейные восприимчивости, которые содержат информацию о кристаллических полях вещества. Первый член разложения определяет *электроотражение* (отражение света в поперечных электрических полях), второй — *генерацию второй гармоники (ГВГ)*, третий — *эффект Керра* и двухфотонные процессы. Для диагностики нарушений структуры в приповерхностных слоях сильнопоглощающих кристаллов наибольшее распространение получил метод ГВГ, особенно в centrosymmetric кристаллах

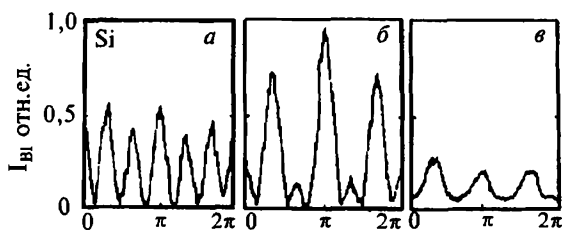


Рис.4.9. Угловые зависимости интенсивности второй гармоники от реальной (а) и имплантированной ионами Ag^+ поверхности Si (111) при дозах имплантации $1,2 \cdot 10^{11}$ (б) и $2,4 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$ (в) соответственно [12]

(например Si, Ge). В таких средах имеется сильный запрет по симметрии на ГВГ, дипольная составляющая нелинейной поляризации в объемной фазе на удвоенной частоте $P(2\omega)$ равна 0. Благодаря этому интенсивность отраженной второй гармоники оказывается весьма чувствительной к различного рода нарушениям инверсионной симметрии в результате появления границы раздела, возникновения на ней деформаций и дефектов. В качестве иллюстрации приведем изменения интенсивности ВГ после ионной имплантации — рис.4.9.

4.3. Структура поверхности

4.3.1. Данные дифракции электронов. Основным методом исследования поверхностной кристаллографии является дифракция медленных электронов (ДМЭ), упруго отраженных от поверхности твердого тела. Это явление было открыто в 1927 г. Дэвиссоном и Джермером в знаменитых экспериментах, доказавших волновую природу элементарных частиц. Преимущество метода ДМЭ по сравнению с методами дифракции рентгеновского излучения и нейтронов, традиционно применяющихся в исследованиях объемных фаз в том, что электроны взаимодействуют с атомами в миллионы раз сильнее, чем фотоны и нейтроны. Интенсивность рассеяния электронов I_e на 6–7 порядков выше, чем для фотонов и тем более для нейтронов.

В методе ДМЭ обычно используются пучки электронов с энергией $E_i = 10\text{--}500$ эВ, которым соответствуют длины волн де Бройля 0,4–0,06 нм. Глубина проникновения электронов в кристалл определяется длиной свободного пробега и зависит от механизма неупругих столкновений частиц с атомами решетки, т.е. от потерь энергии. Основным механизмом потерь при таких E_i является возбуждение электронов в заполненной зоне твердого тела. Поскольку их плотность в валентной зоне различных материалов $\approx 2,5 \cdot 10^{23}$ см⁻³, то глубина проникновения составляет несколько периодов решетки (0,5–1 нм). При таких энергиях практически исключено какое-либо заметное дефектообразование на атомарно-чистых поверхностях.

По законам волновой оптики условия возникновения дифракционных максимумов определяются уравнением Брэгга–Вульфа

$$d \sin \theta = m \lambda, \quad (4.8)$$

где d — период решетки, θ — угол скольжения луча, m — целые числа (порядок дифракции). Для двумерной решетки при падении по нормали пучка моноэнергетических электронов, характеризующихся длиной волны λ , условия будут следующими:

$$a_x \cos \varphi_x = m_x \lambda; \quad a_y \cos \varphi_y = m_y \lambda \quad (4.9)$$

где a_x, a_y — постоянные решетки, φ_x, φ_y — углы дифракции в направлении X и Y , соответственно.

Уже в первых исследованиях ДМЭ было обнаружено, что на фоне дифракционных рефлексов от объемной структуры кристалла четко фиксируются рефлексы от его поверхности. Дифракционная картина от поверхностных атомов наблюдалась только в случае атомарно-чистой поверхности и полностью исчезала даже при слабом ее окислении. Сам факт возникновения дифракции однозначно говорит о существовании на атомарно-чистой поверхности упорядоченных областей, обладающих трансляционной двумерной инвариантностью. Для многих поверхностей периоды двумерных трансляций оказались больше, чем для объема кристаллов. Положение поверхностных рефлексов и их интенсивности существенно зависели от ориентации кристаллических плоскостей, условий приготовления поверхности и ее чистоты. Эти наблюдаемые сверхструктуры (или, как их часто называют, *сверхрешетки*) оказались стабильными в строго фиксированных температурных интервалах. При изменении температуры наблюдались как обратимые, так и необратимые перестройки, т.е. двумерные фазовые переходы типа "порядок–порядок". В качестве иллюстрации на рис.4.10 приведена электронограмма атомарно-чистой поверхности кремния (111). Числа за круглыми скобками 7×7 показывают, во сколько раз размер элементарной ячейки поверхностной структуры больше, чем в объеме.

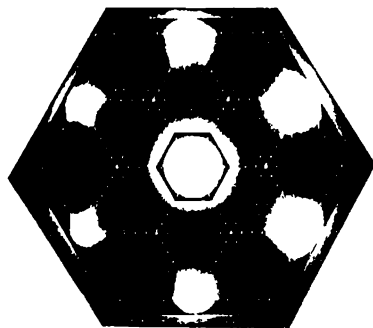


Рис.4.10. Рефлексы при дифракции медленных электронов на поверхности Si (111) 7×7

Наблюдаемая картина дифракционных рефлексов (рис.4.10) является результатом интерференции пучков электронов, дифрагировавших на атомах поверхности. Насколько наблюдаемая картина позволяет определить реальное расположение атомов — центров дифракции? Формальный подход к расшифровке картин рефлексов, возникающих при ДМЭ, не дает ответа на этот основной вопрос. Отметим лишь три основные трудности. 1) Проникающие в кристалл электроны приводят к интерференции волн, отраженных от разных плоскостей в его приповерхностной области. К формулам для двумерной решетки (4.9) должны быть добавлены соотношения, учитывающие интерференцию в этой области. 2) Спектр ДМЭ, зависит от формы потенциального барьера поверхности, который должны преодолевать выходящие из кристалла электроны. Барьер определяется не только расположением атомов в ячейке, но также адсорбирован-

ными примесями и наведенными электронным пучком зарядами. Заряжение поверхности в процессе измерения является серьезным препятствием в исследовании поверхностей диэлектриков. 3) Сечение упругого рассеяния электронов очень велико ($\approx 0,01 \text{ нм}^2$) и сравнимо с сечением неупругого рассеяния. Многократное неупругое рассеяние приводит к появлению новых дополнительных максимумов в спектрах ДМЭ. Их расшифровка требует модельных теоретических расчетов. Пока для очень небольшого числа поверхностей проведены оценки однородности электрических полей и вклада неупругих столкновений.

Для оценок шероховатости атомарно-чистой поверхности и выявления на ней макроскопических дефектов часто используют *дифракцию быстрых электронов (ДБЭ)*, сочетая эти измерения с измерением спектра ДМЭ. В этом методе пучок моноэнергетических электронов с энергий 10–100 кэВ падает под очень малым углом к поверхности ($\leq 1^\circ$) и регистрируется рассеянное излучение. Для большей однозначности эти данные дополняются наблюдениями на сканирующем электронном микроскопе (4.2.1) декорированной поверхности. Заметим, что электронные пучки уже давно используются в промышленных электронографах при структурном анализе поли- и монокристаллических материалов, как в методе "на просвет" (тонкие пленки $\approx 10\text{--}50 \text{ нм}$), так и "на отражение"

4.3.2. Дифракция атомов, молекул и фотонов. Благодаря успехам в создании источников интенсивных сверхзвуковых низкоэнергетических пучков атомов и молекул, а также разработке высокочувствительных детекторов широкое распространение для анализа поверхности начинают приобретать методы дифракции и этих частиц.

Упругая дифракция атомных и молекулярных пучков (ДАМП) была открыта Штерном и Эстерманом в конце 20-х годов вскоре после открытия ДМЭ и явилась дополнительным подтверждением реальности существования волн де Бройля. Длина волны для таких частиц, как He_2 , D_2 , HD , Ne и He , при энергии $E_i = 10\text{--}100 \text{ мэВ}$ приближается к величине межатомных расстояний ($\approx 0,1 \text{ нм}$), что и обеспечивает дифракцию. При таких энергиях метод действительно является неразрушающим и дает информацию только о внешней поверхности. Упругие и неупругие компоненты рассеянного пучка анализируются с помощью времяпролетного масс-спектрометра. Измерения интенсивности рассеянных частиц, в сочетании с развитой теорией неупругих столкновений, позволили внести существенные коррективы в модели атомарно-чистых поверхностей некоторых полупроводников (Si , GaAs), диэлектриков (NiO , LiF) и металлов (Au , Pt , Ni). Наиболее широко метод ДАМП используется сейчас для изучения адсорбционных слоев на чистых поверхностях.

Основные трудности всех перечисленных методик связаны с необходимостью учета неупругих и многократных столкновений. В этом отношении значительно проще метод дифракции рентгеновских лучей. Рентгеновский фотон слабо взаимодействует с атомами и поэтому испытывает только однократные столкновения. С этим связана высокая проникающая способность таких фотонов, что не позволяет использовать их для диагностики периодической структуры тонких приповерхностных слоев кристалла. Ситуация несколько изменится, если использовать скольльзящие лучи (угол к поверхности $\leq 0,1$ мин) и монохроматическое электромагнитное излучение. Особенно эффективны для этих целей источники синхротронного рентгеновского излучения. "Малоугловой" метод рентгеновской дифракции дает ценные сведения о неоднородностях структуры, размеры которых существенно превышают длину волны излучения и составляют от долей до сотен нм.

4.3.3. Структурный анализ аморфных поверхностей.

Все перечисленные дифракционные методы, естественно, не применимы к структурному анализу аморфных фаз, в которых отсутствует дальняя трансляционная инвариантность в расположении атомов. Такие системы определяются ближним порядком расположения атомов внутри ближайших координационных сфер, окружающих атом. В этом случае, по мере разупорядочения вещества, дифракционные максимумы начинают размываться и в полностью аморфном веществе сливаются в так называемое "галло" от диффузно рассеянных частиц (вспомните концентрические круги вокруг солнца или луны в морозную погоду). Качественные сведения о строении таких систем можно получить из анализа спектральной плотности внутри галло с помощью радиальной функции распределения $g(r)$, характеризующей вероятность нахождения двух атомов на расстоянии r друг от друга. Среднее число атомов dN в сферическом слое толщиной dr радиуса r , окружающем данный фиксированный атом определяется соотношением

$$dN = 4\pi r^2 g(r) \cdot \rho \cdot dr, \quad (4.10)$$

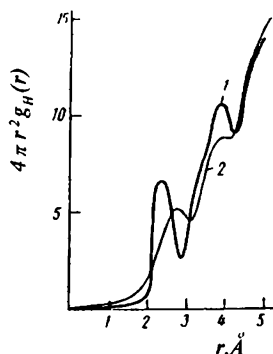


Рис.4.11. Радиальные функции распределения атомов Si в тонких пленках аморфного гидrogenизированного кремния (a-Si:H) толщиной 0,5 мкм на кристаллическом кремнии (1) и вольфраме (2). Рассчитаны из спектров диффузного рассеяния в режиме "отражения" [13]

где ρ — средняя плотность. Пример результатов расчета такой функции распределения приведен на рис. 4.11. Из рис. 4.11 видно, что подложка оказывает существенное влияние на структуру нанесенной на нее тонкой пленки.

Для качественной оценки структуры двумерных аморфных фаз с успехом применяется уже упомянутая методика малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, а также анализ *протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения* (обычно рассматриваются переходы с уровней внутренних K и L оболочек атомов) — метод ПТСРП. Для реализации последнего необходимо мощное монохроматическое синхротронное излучение. Применяя Фурье-анализ, удастся определить междядерные расстояния d в неупорядоченных слоях межфазных границ, а при применении поляризованного излучения — также и искажения валентных углов.

4.4. Химический состав и дефекты поверхности

4.4.1. Рентгеновская фотозмиссия. Наиболее полная информация об элементном составе поверхностной фазы может быть получена из диагностики внутренних электронных оболочек атомов, характеризующих индивидуальные свойства элемента. Для возбуждения внутренних электронов атомов необходимо использовать либо рентгеновское излучение, либо быстрые электроны.

Эмиссия рентгеновских квантов с внутренних оболочек была обнаружена еще в 20-х годах нашего столетия. Чтобы использовать это явление для спектрального анализа поверхностных фаз, группой шведских физиков под руководством Зигбана и, независимо, российскими исследователями группы Вилесова были разработаны совершенные источники мощного монохроматического рентгеновского излучения и чувствительные электростатические детекторы фотоэлектронов. В начале 70-х годов начался выпуск серийных *рентгеновских фотозлектронных спектрометров (РФЭС)* или, как их часто называют химики, *электронных спектрометров для химического анализа (ЭСХА)*.

В качестве источников рентгеновского излучения обычно используют трубки с алюминиевым или магниевым анодами: линии K_α (Al и Mg) с энергией $E_i = 1486,6$ эВ и 1253 эВ, соответственно. Падающие на образец фотоны вызывают переходы связанных на внутренних K , L , M оболочках электронов в зону проводимости полупроводника (переход 1 на рис.4.12,а), выше уровня Ферми металла или фотозмиссию электронов в вакуум (переход 2 на рис.4.12,а). Этим переходам соответствуют характеристические спектры поглощения (рентгеновская абсорбционная спектроскопия). В РФЭС исследуются переходы второго типа — измеряется распределение эмитированных фотоэлектронов по кинетическим энергиям $E_{кин}$.

Согласно уравнению Эйнштейна, глубина энергетических уровней E_i на рис.4.12

$$E_i = h\nu_0 - E_{\text{кин}} - e\Delta\Phi_T, \quad (4.11)$$

где $\Delta\Phi_T$ — разность потенциалов поверхности образца и детектора спектрометра. В случае металлов установить баланс между этими потенциалами просто. В случае полупроводников и диэлектриков, поверхность которых заряжается в результате эмиссии, имеет место дополнительный изгиб энергетических зон на поверхности. Для снятия этого заряда на поверхность иногда наносят слой золота или облучают поверхность электронами, компенсирующими этот заряд. Оба эти приема искажают свойства поверхности. Поэтому обычно предпочитают калибровать спектр фотоэлектронов по какой-либо стандартной линии, обычно линии углерода ($1s$), всегда входящего в состав поверхностных загрязнений.

В формировании спектра фотоэлектронов участвуют электроны как из приповерхностных

слоев вещества, так и из объема, потерявшие энергию в результате многократных неупругих столкновений. Глубина выхода фотоэлектронов зависит от порядкового номера элемента Z и от $E_{\text{кин}}$. Для электронов с энергией в несколько кэВ длина свободного пробега для широкого класса веществ составляет $\approx 2,5$ нм. В то же время глубина поглощения рентгеновских квантов — несколько микрон. Для повышения интенсивности сигнала от приповерхностных атомов используется малоугловая методика. Разрешающая способность РФЭС обычно составляет по шкале энергий $0,02-0,05$ эВ. Для ее повышения, когда это возможно, в качестве источника используют синхротронное излучение в рентгеновском диапазоне.

При хорошем разрешении ценную информацию о состоянии поверхностных атомов дают исследования химических сдвигов $\Delta E_{\text{хим}}$ в фотоэлектронных спектрах. Эти сдвиги отражают изменения со-

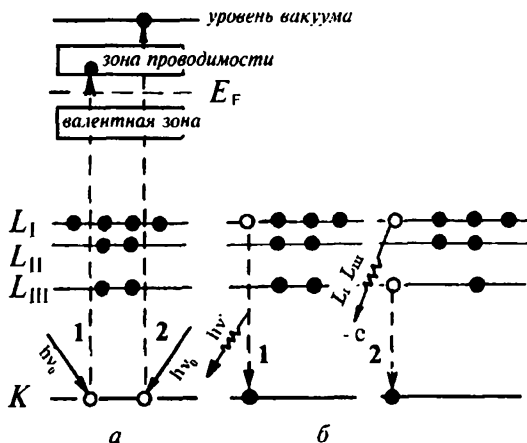


Рис.4.12. Электронные переходы при возбуждении фотоэлектрона (а) и при оже-процессе (б). Римские цифры в индексах соответствуют различным значениям момента количества движения

стояния валентных электронов атомов, например, при переходе из одного валентного состояния в другое, изменении их координации, образовании новых химических связей и т.д. В результате взаимодействия внутренних электронов с электронами внешней оболочки происходит изменение энергетического положения уровней E , первых. В рамках чисто электростатической модели кристаллической решетки с высокой ионностью связей величина сдвига качественно оценивается следующим образом

$$\Delta E_{\text{хим}} = C q (1/r - \alpha/R)^n, \quad (4.12)$$

где r — радиус валентной орбитали исследуемого атома, R — расстояние между его ядром и орбиталью соседнего атома, на которые перешли n электронов, α — константа Маделунга, константа $C \approx 1$. Например, изменения химического сдвига линии Si_{2p} на межфазной границе Si-SiO_2 по сравнению с чистым кремнием в области межфазной границы толщиной 0,3–2,0 нм составляет 3,8–4,0 эВ.

Метод *РФЭС*, несомненно, дает ценную информацию об элементном составе, зарядовом состоянии и координации атомов приповерхностного слоя. Чувствительность метода к примесям в этом слое достигает $\approx 10^{12} \text{ см}^{-2}$.

4.4.2. Оже-спектроскопия. Для анализа самых верхних слоев кристалла большое распространение получила электронная *оже-спектроскопия* (*ЭОС*), в которой возбуждение электронов на внутренних оболочках атомов обычно осуществляется пучком быстрых электронов, рентгеновских фотонов или ионов. В ее основе лежит открытый в 1925 г. французским ученым Оже эффект рождения вторичных электронов в результате электронных переходов между внутренними оболочками атомов. Как видно из рис.4.12,а, под воздействием внешней ионизации на внутренней оболочке (K — на рис.4.12,а) образуется вакансия. Она может быть заполнена электроном, находящимся на более высоком энергетическом уровне, например, на уровне L_1 . Выделившаяся при этом переходе энергия затрачивается либо на испускание кванта характеристического рентгеновского излучения $h\nu$ (рентгеновская флуоресценция) — переход 1 на рис.4.12,б, либо может быть передана другому внутреннему электрону. Например, при переходе $L_{III}-K$ — электрону на уровне L_1 (переход 2), что сопровождается эмиссией его в вакуум (оже-процесс). Рентгеновский спектр и энергетическое распределение эмитированных оже-электронов (оже-спектр) несут информацию о природе практически всех атомов периодической таблицы. Интенсивность эмитированных оже-электронов для легких атомов превышает выход флуоресценции. При переходе к более тяжелым атомам это соотношение меняется на обратное. Например, для K -оболочки элементов с атомным номером $Z > 33$ (мышьяк) выход флуоресценции преобладает над оже-процессами.

Современная *рентгеновская флуоресцентная спектроскопия* дает возможность детектировать количество вещества $\approx 10^{-14}$ г. Однако из-за высокой проникающей способности рентгеновского излучения можно говорить лишь о составе достаточно толстого (10–100 нм) приповерхностного слоя. Поэтому для определения состава самой поверхности и тонкого прилегающего слоя толщиной, определяемой длиной свободного пробега оже-электронов (0,5–1 нм) предпочтительно использовать оже-спектроскопию.

Используя для возбуждения скользящие пучки быстрых электронов ($E_i \approx 0,1\text{--}1,0$ кэВ), удается в очень тонком поверхностном слое достичь чувствительности к посторонним примесям порядка 10^{12} см $^{-2}$, что составляет 0,1 % от монослоя атомов поверхности. При использовании сканирующих устройств эту информацию можно получать с отдельных элементов поверхности площадью ≈ 10 мкм 2 . Как мы уже подчеркивали, использование для диагностики поверхности жестких рентгеновских квантов, интенсивных потоков фотонов (лазерная диагностика), а также быстрых ионов и электронов ($E_i > 1$ кэВ) мало пригодно в случае реальных поверхностей, т.к. приводит к изменению их химического состава.

4.4.3. Инфракрасная спектроскопия. Более широкое распространение для анализа химической природы реальных поверхностей получили методы *инфракрасной спектроскопии (ИКС)*. Хотя чувствительность ИКС уступает электронной спектроскопии, из-за низкой энергии квантов ИК излучения (10–100 мэВ) метод ИКС является неразрушающим. ИКС нашла широкое применение для анализа молекулярных комплексов на реальных поверхностях оксидов, сульфидов, некоторых полупроводников и металлов. Однако, чтобы сколь-нибудь надежно идентифицировать конкретные колебательные моды, необходимо иметь достаточный удельный вес поверхностной фазы в образце, т.е. работать с достаточно дисперсными образцами (размер частиц обычно менее 10 нм, что соответствует удельной поверхности $s \geq 50$ м 2 г $^{-1}$). Если принять для оценки, что все частицы близки по форме к сферическим, то их диаметр

$$d = 6/\rho \cdot s, \quad (4.13)$$

где ρ — плотность вещества. В качестве примера на рис.4.13 приведен ИК спектр для наночастиц SiO $_2$ (в какой-то мере моделирующих построению пленку оксида на поверхности кремния) в области валентных и деформационных колебаний ОН-групп и молекул H $_2$ O, всегда присутствующих на поверхности. При переходе к более крупным частицам с диаметром более 100 нм приходится использовать Фурье-преобразование спектра и накопительные системы.

Для исследования ИК спектров поверхности монокристаллов применяется метод *многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО)* [Р15]. Суть его сводится к следующему. Луч ИК

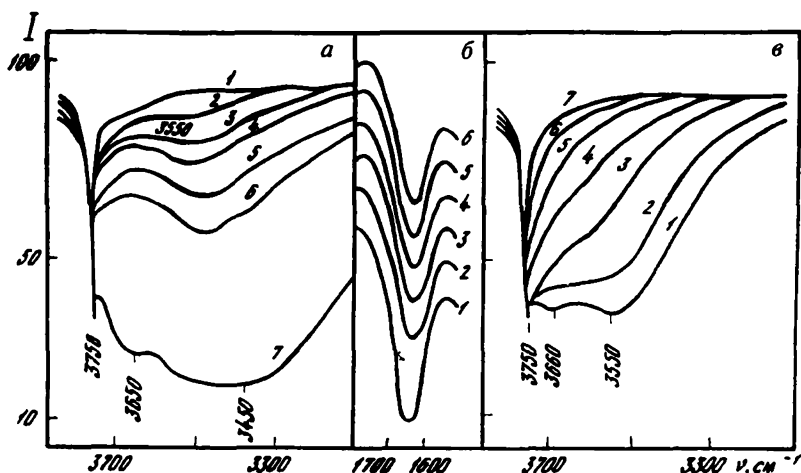


Рис.4.13. ИК спектры наноструктур SiO_2 в областях 3 мкм (а, в) и 6 мкм (б) в различных условиях: а — после адсорбции воды на дегидратированных при 950 К образцах (1) и после напуска паров воды при относительном давлении $P/P_S = 3 \cdot 10^{-2}$ (2), 0,1 (3), 0,3 (4), 0,6 (5), 0,9 (6) и 1,0 (7); б и в — после дегидратации поверхности вакуумным прогревом при 400 К (2), 500 К (3), 600 К (4) [14]

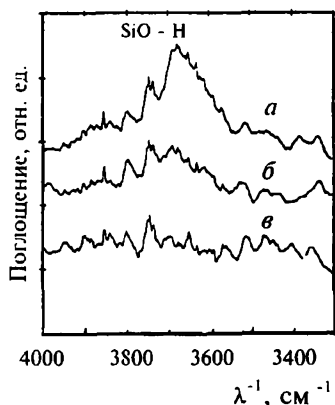


Рис.4.14. Спектр МНПВО тонкой пленки SiO_2 (31 нм) на кремнии. а — исходный; б, в — после отжига при температурах 1100 и 1300 К, соответственно

излучения распространяется внутри кристалла за счет многократного полного внутреннего отражения на границе с покрывающей его пленкой исследуемого материала. Показатель преломления пленки n_2 меньше, чем у кристалла n_1 . Критический угол ПВО, как известно, равен $\arcsin(n_2/n_1)$. Полное отражение оказывается при этом нарушенным, поскольку луч частично проникает в анализируемую пленку и резонансно возбуждает колебательные моды самой пленки и присутствующих в ней молекулярных комплексов. Глубина проникновения луча в пленку составляет

$$d = (\lambda / n_1) \cdot 2\pi \sqrt{\sin^2 \varphi - (n_2 / n_1)^2} \quad (4.14)$$

Выходящий из кристалла луч несет в этом случае информацию о химическом составе пленки. На рис.4.14

представлен спектр *МНПВО* для пленки естественного окисла SiO_2 на поверхности монокристалла кремния, содержащего OH -группы. Сравнение рис.4.13 и 4.14 для близких по природе объектов, площади поверхности которых отличаются в миллион раз, показывает, что даже при использовании методики *МНПВО* с накоплением сигнала удается лишь качественно судить об изменениях полосы поглощения OH -групп ($\sim 3700 \text{ см}^{-1}$) в результате прогревов монокристалла. Более тонкая расшифровка сигнала невозможна на фоне шумов регистрирующей аппаратуры.

4.4.4. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (*ЯМР*).

Явление *ЯМР* основано на резонансном поглощении энергии высокочастотного электромагнитного поля системой ядер, обладающих магнитным моментом μ_j , находящихся во внешнем постоянном магнитном поле. Соответствующая энергия зеемановского расщепления уровней в поле с напряженностью H_0 равна $\mu_j H_0$. Условие резонанса может быть записано в виде

$$\nu = \gamma H_0 / 2\pi, \quad (4.15)$$

где γ — гиромагнитное отношение. При $H_0 = 10^6 \text{ А/м}$ резонансная частота ν лежит для большинства ядер в диапазоне 1–50 МГц. В твердых телах с жестко фиксированными положениями ядер на каждое из них, помимо внешнего поля H_0 , действуют еще и локальные магнитные поля $H_{\text{лок}}$ окружающих ядер. В результате за счет диполь-дипольных и диполь-квадрупольных взаимодействий линии поглощения *ЯМР* сильно уширяются. Параметры таких линий поглощения (δH) обычно выражают через вторые моменты линий S_2 , которые отражают среднеквадратичные отклонения $\langle (H - H_0)^2 \rangle$ наблюдаемого резонансного поля H от истинно резонансного для данной системы ядер H_0 . В случае диполь-дипольных взаимодействий между ядрами, характеризующимися квантовым числом $I_j = 1/2$, величина S_2 определяется энергией межспиновых взаимодействий, которая убывает с расстоянием между ядрами j и k по закону $\sim (r_{jk})^{-6}$. Из сравнения модельных расчетов $S_2^{\text{теор}}$ с его экспериментальным значением $S_2^{\text{эксп}}$ можно получить информацию о топографии резонирующих ядер на поверхности.

ЯМР протонов ($I_j = 1/2$) с успехом был применен для исследования гидратного покрова наночастиц оксидов, использующихся в микроэлектронике (SiO_2 , Al_2O_3). В случае диоксида кремния линия поглощения от протонов гидроксильных групп, всегда присутствующих на поверхности, представляет собой свертку по крайней мере трех линий, близких к гауссовой форме — пикнур на рис.4.15,а. Сравнивая данные вторых моментов линии с результатами измерений *ИК* спектров (рис.4.13) на тех же объектах и с теоретическими оценками моментов для гидроксильного покрова на поверхности кристал-

лических модификаций SiO_2 , удалось построить модели гидратированных кластеров на поверхности и хотя бы частично раскрыть природу ее химической неоднородности. В случае Al_2O_3 линии спектра дополнительно уширены за счет диполь-квадрупольного взаимодействия протонов с квадрупольными ядерными моментами Al ($I_n = 5/2$) — рис.4.15,б.

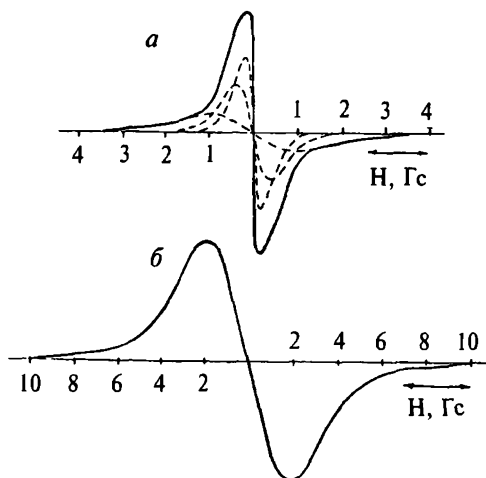


Рис.4.15. Производные сигналов ЯМР протонов для гидратированных образцов наноструктур SiO_2 (а) и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (б). Пунктиром показаны выделенные гауссоиды [15]

$\Delta E_{\text{хим}}$ нарушения стехиометрии по кислороду в пленках SiO_2 (обогащенных изотопом Si^{29}). Оказалось, что существует линейная связь между $\Delta E_{\text{хим}}$ в спектрах ЯМР Si^{29} и $\Delta E_{\text{хим}}$ для орбиталей Si_{2p} в спектрах РФЭС (см. п.5.4.1). Последнее является важным аргументом в пользу достоверности обоих используемых методов для анализа состава нестехиометрических поверхностных фаз.

4.4.5. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Поскольку масса электрона на три порядка меньше массы протона, ЭПР наблюдается в частотном диапазоне СВЧ (ГГц) [Р16]

$$h\nu = g \mu_B H_0, \quad (4.16)$$

где g — фактор спектроскопического расщепления, μ_B — магнетон Бора. Стандартные промышленные ЭПР-спектрометры работают в т.н. "Х" диапазоне частот (9 ГГц или $\lambda \approx 3$ см). Дополнительная информация о форме линии может быть получена путем измерений в "К" диапазоне (20 ГГц, $\lambda = 8$ мм). ЭПР широко используется для идентификации парамагнитных центров в поверхностных фазах, которыми могут быть разорванные связи атомов твердого тела, ради-

Помимо локальных полей окружающих ядер на резонирующие ядра оказывают существенное влияние магнитные поля электронных оболочек атомов. Вызванные этими полями химические сдвиги $\Delta E_{\text{хим}}$ линий ЯМР несут богатую информацию о строении атомных комплексов. В последнее десятилетие разработан эффективный способ сужения линий ЯМР в твердых телах путем вращения образца под определенным углом к направлению поля H_0 ($54^\circ 44' 08''$), названным "магическим" (Уо и сотр.). Используя эту технику, удалось измерить влияние на

кальные формы хемосорбированных частиц, дефекты, захватившие электроны, примесные атомы переходных элементов с незаполненными d и f оболочками.

В случае свободных радикалов g -фактор обычно не сильно отличается от соответствующей величины для свободного электрона $g_e = 2,0023$. Отклонение от этого значения, имеющего чисто спиновое происхождение, указывает на вклад спин-орбитальных взаимодействий. В случае примесных ионов переходных элементов g -фактор становится анизотропным и определяется симметрией кристаллического поля, внутри которого находится ион. Последнее является результатом дополнителного штарковского расщепления энергетических уровней неспаренных электронов во внутрикристаллических электрических полях — в спектре ЭПР появляется тонкая структура. Благодаря этому g -фактор является тензором, характеризующим симметрию этих полей. Неоднородные электрические поля в первой координационной сфере, окружающей примесный парамагнитный атом, могут достигать 10^8 В·см⁻¹. В сильных кристаллических полях взаимодействие неспаренных электронов атомов (ионов) с полем больше спин-орбитального и обменного взаимодействий. Штарковское расщепление Δ в этом случае в результате снятия орбитального вырождения может достигать ≈ 5 эВ. При этом нарушается правило Хундта и образуются низкоспиновые состояния атома (например, многие ионы с незаполненными $4d$ и $5d$ оболочками). В средних полях ($\Delta \approx 1$ эВ) энергия взаимодействия атома с полем по-прежнему выше энергии спин-орбитальных взаимодействий, но ниже энергии обменных взаимодействий внутри атома. Этот случай типичен для атомов с недостроенной $3d$ оболочкой. И, наконец, слабые поля типичны для редкоземельных элементов с недостроенной f оболочкой $\Delta \approx 10^{-2}$ эВ. В таких полях сохраняется мультиплетная структура изолированного атома. Величина Δ определяется не только напряженностью поля, но и его симметрией, зависящей в свою очередь от структуры и химической природы атомов первой координационной сферы.

Для описания картины штарковского расщепления уровней атомов переходных элементов и заселенности этих уровней широко используется приближенная теория *кристаллического поля*, впервые предложенная в 30-х годах Бете. В теоретической модели реальные атомы или молекулы, окружающие центральный парамагнитный атом, заменяются точечными зарядами или диполями. Такие источники полей называют лигандами. Пример расщепления d -уровня в полях лигандов разной симметрии представлен на рис.4.16. Обычно величину расщепления Δ определяют из оптических спектров поглощения.

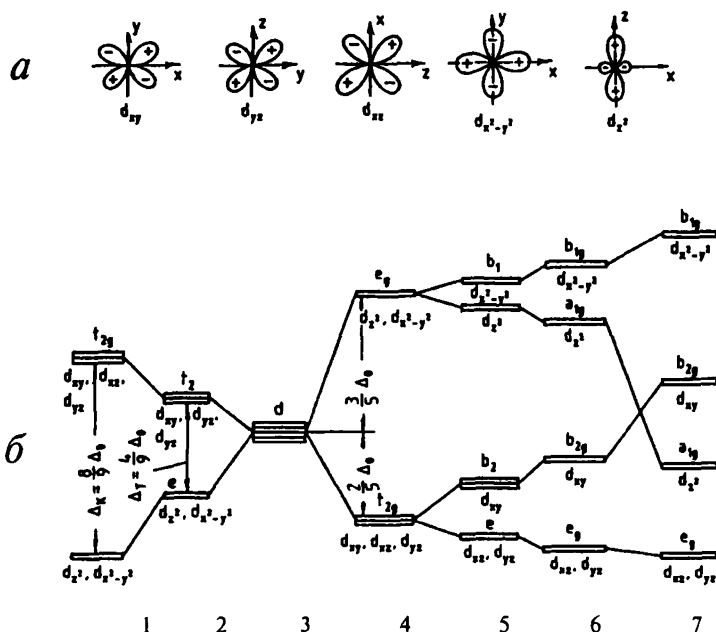


Рис.4.16. Схематическое изображение углового распределения атомных волновых функций d-электронов (а) и расщепление d-уровня в полях различной симметрии (б): куб (1), тетраэдр (2), сфера (3), октаэдр (4), октаэдр или квадратная пирамида (5), слабое тетрагональное искажение (6) и квадрат (7) [P10, P16]

В тех случаях, обнаружили *СТС*, что позволило уточнить наши представления о строении атомарно-чистых поверхностей этих полупроводников [P18]. когда ядра парамагнитных атомов обладают собственным магнитным моментом, в спектре ЭПР возникает *сверхтонкая структура (СТС)* за счет дополнительного зеемановского расщепления уровней в магнитном поле ядра. Количество компонент *СТС* равно $2I_{\text{я}}(I_{\text{я}} + 1)$, где $I_{\text{я}}$ — спиновое число ядра. Исследования *СТС* парамагнитных центров в строго упорядоченном объеме кристалла дает уникальную информацию о симметрии волновых функций неспаренных электронов, о степени переноса электронной плотности между атомами, определяющими ковалентность химических связей, и о характеристиках ядерных магнитных полей. В неупорядоченной поверхностной фазе информативность *СТС*, естественно, ниже, но константы расщепления все равно позволяют более определенно судить о конфигурации парамагнитных атомов на поверхности.

Так, исследуя спектры ЭПР оборванных связей на поверхности кристаллического и аморфного кремния, обогащенного изотопом Si^{29} ($I_A = 1/2$), ряд исследователей обнаружили СТС, что позволило уточнить наши представления о строении атомарно-чистых поверхностей этих полупроводников [P18].

Ширина ΔH и форма линии поглощения ЭПР несут информацию как о взаимодействии парамагнитных центров друг с другом, так и о их топографии на поверхности. В случае отсутствия заметной зависимости ΔH от температуры имеет место диполь-дипольный механизм уширения линии. В этом случае теория предсказывает линейную зависимость $\Delta H^{\text{теор}}$ от концентрации парамагнитных центров N_S в случае их однородного распределения

$$\Delta H^{\text{теор}} = A^{\text{теор}} N_S, \quad (4.17)$$

где $A^{\text{теор}} = 1,3 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2 \text{ Гс}$. Исследования зависимости ширины линии $\Delta H^{\text{экср}}$ от концентрации парамагнитных центров на поверхности (ионов Ti^{3+} на поверхности восстановленного TiO_2) показали, что при $N_S \geq 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ $\Delta H^{\text{экср}}$ более чем на порядок выше $\Delta H^{\text{теор}}$ ($\approx 1 \text{ Гс}$). Это расхождение свидетельствует о кластерном распределении ионов Ti^{3+} на поверхности. Их локальная концентрация в кластере

$$N_S^{\text{лок}} = N_S (\Delta H^{\text{экср}} / \Delta H^{\text{теор}}) \quad (4.18)$$

много больше средней (N_S). В области изменения N_S до $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ рост концентрации дефектов происходит за счет увеличения числа кластеров при постоянстве $N_S^{\text{лок}}$ и, следовательно, $\Delta H^{\text{экср}}$. Средний размер кластеров $\approx 1 \text{ нм}$, а расстояние между ними $\sim 10 \text{ нм}$. Дальнейший рост дефектности связан как с ростом $N_S^{\text{лок}}$ так и размеров кластеров.

Предложенный путь исследования топографии дефектов может оказаться достаточно универсальным. При отсутствии собственных парамагнитных дефектов дополнительная информация о поверхности может быть получена путем адсорбции на поверхности спиновых меток (радикалов или ион-радикалов) — парамагнитных зондов.

4.4.6. γ -резонансные методы. Полезную информацию о внутрикристаллических полях и распределении электронной плотности вблизи дефектов дают исследования аннигиляции позитронов в твердом теле. При столкновении медленных позитронов (e^+) с электронами вещества образуются две короткоживущие частицы: ортопозитроний (спины e^+ и e^- параллельны) и парапозитроний (спины антипараллельны). Уровень последнего на $8 \cdot 10^{-4} \text{ эВ}$ ниже уровня ортопозитрония. На переходы между ними влияют внутрикристаллические электрические и магнитные поля. Через $1,25 \cdot 10^{-10}$ с парапозитроний аннигилирует с испусканием двух γ -квантов, а ортопозитроний — через $1,4 \cdot 10^{-7}$ секунд с испусканием трех γ -квантов. Измерения скорости аннигиляции, углов выхода γ -квантов и доплеровских смещений

позволяют определить распределение электронной плотности вблизи дефекта. Так, в восстановленном рутиле вероятность обнаружения неспаренного электрона иона Ti^{3+} равномерно распределена между ионом и соседней вакансией, что хорошо согласуется с параметрами *СТС* спектров *ЭПР*. Исследования углового распределения аннигиляционных фотонов позволило получить новую ценную информацию о строении пленок аморфного кремния, нанесенных на монокристалл Si. Позитронные микроскопы уже внедряются в технологию микроэлектроники (Раков, Новиков).

В случае твердых тел, имеющих в своем составе значительную концентрацию мессбауэровских ядер (^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{121}Sb и др.), для определения электронной структуры поверхностных атомов применялась *γ-резонансная ядерная спектроскопия*. Однако ее чувствительность весьма невелика, поэтому требуются специально приготовленные дисперсные образцы с развитой внешней поверхностью.

4.4.7. Масс-спектроскопические методы. Остановимся, наконец, еще на одном распространенном способе анализа химического состава поверхностной фазы твердого тела — масс-спектропии продуктов *термодесорбции* (*ТД*).

Частицы, адсорбированные на поверхности, характеризуются определенной энергией связи с поверхностью. На однородной поверхности в изотермических условиях скорость термодесорбции dN/dt подчиняется уравнению Аррениуса

$$-\frac{dN}{dt} = v_x N_a^x \cdot \exp(-E_d/RT). \quad (4.19)$$

Здесь N_a концентрация адсорбированных молекул, v_x — частотный фактор, x — порядок реакции. Нагрев поверхности приводит к десорбции частиц со все более и более высокой энергией активации E_d , а десорбируемые частицы могут быть обнаружены в газовой фазе при помощи обычных масс-спектрометров. Величину активационного барьера десорбции E_d можно найти по наклону экспериментальной зависимости $\ln(dN/dt) = f(1/T)$.

Чаще всего используется метод *ТД* при линейном нагреве образца, когда его температуру изменяют по закону: $T(t) = T_0 + \beta \cdot t$ (β — скорость линейного нагрева) и регистрируют при этом изменения парциального давления в вакуумной камере — спектр *ТД*. В качестве примера на рис.4.17 приведены полученные таким методом спектры термодесорбции тяжелой воды (D_2O) и продуктов ее поверхностной диссоциации (D_2) для образцов рутила с разной химической обработкой поверхности. Из рис.4.17 видно, что масс-спектр сильно зависит от состава поверхностной фазы.

Из положений температурных максимумов T_m в спектрах ТД могут быть рассчитаны величины E_d , а по площади под ними — концентрации соответствующих десорбирующихся частиц. Используя зависимость T_m от начальной концентрации адсорбированных молекул N_0 , иногда можно оценить и порядок реакции x . Следует, однако, иметь в виду, что особенности и пики спектров ТД могут быть связаны с множеством побочных причин. Наиболее существенными из них являются: неоднородность теплового поля поверхности и энергетического распределения частиц на ней.

Спектр усложняется при наличии взаимодействий между частицами в адсорбционной фазе и их ассоциацией в молекулы в процессе десорбции. Часто невозможно надежно отличить тяжелый атом от кластера легких той же суммарной массы. В результате трудно определить даже относительное содержание поверхностных компонент по интенсивности линий в масс-спектрах. В этом отношении масс-спектроскопия уступает методам ЭОС и РФЭС, в которых соотношение интенсивностей сигналов обычно точно соответствует количеству элементов в поверхностной фазе. Поэтому для большей определенности выводов одновременно с измерениями масс-спектров ТД обычно проводится ИК и Оже-анализ поверхности. Все же при простейшем рассмотрении появление в спектре ТД нескольких пиков можно объяснить десорбцией с центров различных типов.

В методе масс-спектроскопии вторичных ионов (МСВИ) для анализа поверхности самого кристалла она бомбардируется ионами Ag^+ , O_2^+ , N_2^+ или Cs^+ с энергией порядка нескольких кэВ. Эти первичные ионы проникают на несколько атомных слоев вглубь твердого тела, испытывая соударения с его атомами и атомами примесей. Часть возбужденных атомов и ионов покидает поверхность и детектируется масс-спектрометром. Выход вторичных ионов зависит как от природы и энергии возбуждающего пучка, так и от состава поверхности. Глубина выхода вторичных ионов колеблется обычно от 0,3 до 2

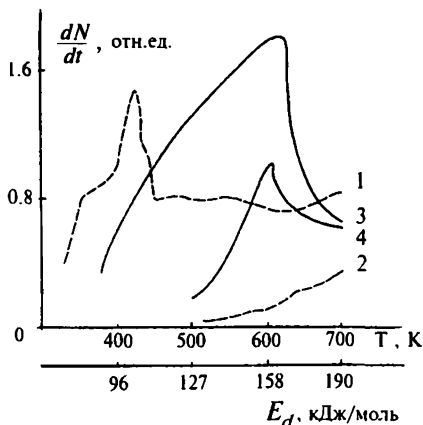


Рис.4.17. Спектры термодесорбции молекул D_2O (1,3) и D_2 (2,4) с дейтерированной (1,2) и фторированной (3,4) поверхностей рутила. E_d — энергия активации десорбции [16]

нм. В качестве примера на рис.4.18 приведен спектр выхода ионов Si^+ , Si^{++} , Si_2^+ , SiO^+ , Si_2O^+ и т.д. при МСВИ с реальной поверхности кремния.

Помимо ионизации, пучок первичных ионов стимулирует весьма сложные процессы возбуждения и релаксации энергии атомов мишени, сопровождающиеся эмиссией оже-электронов, что дает дополнительную информацию о строении и составе поверхностной фазы — ионная оже-спектроскопия (ИОС). Теоретический анализ спектров ИОС намного сложнее, чем в случае электронной оже-спектроскопии.

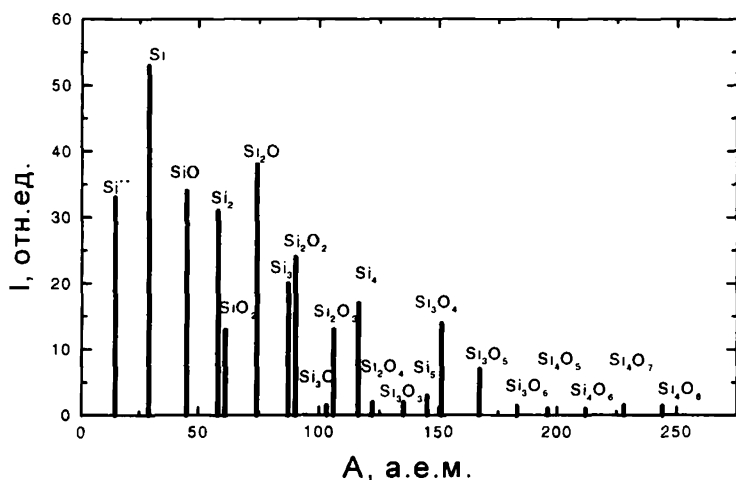


Рис.4.18. Масс-спектр вторичных ионов (МСВИ) с реальной поверхности кремния [17]

В силу упомянутых выше трудностей количественного анализа и относительной деструктивности методы десорбционной спектроскопии ограничено применимы для анализа поверхности. В результате воздействия ионной бомбардировки, тепла, облучения фотонами или электронами поверхность теряет свои первоначальные свойства. Однако именно в десорбционной спектроскопии достигается рекордная чувствительность к примесям поверхностной и адсорбционной фазы (до 10^{-6} монослоя). Она позволяет обнаруживать и анализировать примеси на образцах, считающихся "чистыми" по стандартам ЭОС и РФЭС. Подкупает также возможность локальных и кинетических исследований.

Глава 5

Природа атомарно-чистых поверхностей твердого тела

5.1. Свойства поверхностной фазы

5.1.1. Генезис поверхности. Долгое время физика атомарно-чистых поверхностей находилась в плену модельных представлений об однородной поверхности. Открытие в исследованиях дифракции медленных электронов поверхностных сверхрешеток со структурой, отличной от объема монокристалла, вселило во многих физиков надежду построения двумерной кристаллографии, аналогичной принятой в физике трехмерных кристаллов. Последующие исследования, однако, не оправдали этого оптимизма. Оказалось, что поверхностные фазы не двумерны (2D), а трехмерны (3D), их структура неоднородна и сильно зависит от способа получения поверхности и ее чистоты.

В первую очередь коснемся вопроса о генезисе поверхностной фазы. Один из путей получения атомарно-чистой поверхности, как мы отмечали в 4.1.2, — раскол кристалла в сверхвысоком вакууме по плоскости спайности. Небольшое (на несколько градусов) отклонение от этой плоскости приводит к образованию вицинальных поверхностей, содержащих ступеньки, узлы и выходы дислокаций — рис.5.1. При этом поверхность напряжена за счет разрыва огромного числа химических связей. Затем она начинает релаксировать до некоторого стабильного состояния, характеризующегося минимальной поверхност-

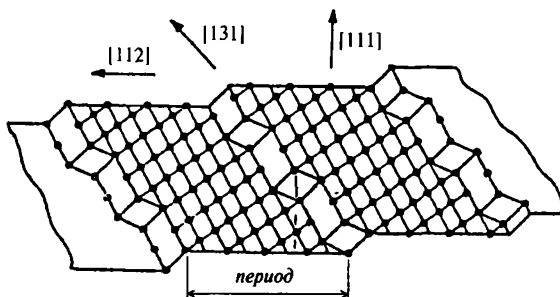


Рис.5.1. Вичинальная поверхность платины

ной энергией. Понижение энергии связано с регибридизацией разорванных связей и, соответственно, с изменением констант обратных связей поверхностных атомов с объемными атомными слоями. В результате релаксации должно произойти согласование образующейся новой структуры со структурой объема. Энергия возникающих сдви-

говых деформаций может быть понижена благодаря образованию дислокаций несоответствия решеток, изменению межплоскостных расстояний d_z , повороту атомных плоскостей друг относительно друга и, наконец, изменению рельефа поверхности, возникновению фasetочных структур. Следует заметить, что высокий ангармонизм разорванных связей будет замедлять кинетику установления теплового равновесия между поверхностью раскола и объемом кристалла (см. п.5.2.1). Возникающие в поверхностных фазах градиенты энергии будут также инициировать развитие флуктуаций (8.3.1), что, несомненно, повлияет на динамику релаксации системы.

В случае металлов необходимо учитывать перераспределение электронной плотности и изменение условий экранировки заряда ионного остова. При этом возникают дополнительные силы, сжимающие поверхностную фазу. Возможно взаимодействие локализованных на поверхности зарядов (например, заполненных ПЭС) с фриделевскими осцилляциями электронной плотности (см. п.1.1.1). Иногда допускают возможность проявления этого механизма релаксации и в случае полупроводников с вырожденной зоной ПЭС. Все эти гипотетические механизмы релаксации пока строго экспериментально не подтверждены.

Теоретический анализ неупругих столкновений электронов (динамическая теория ДМЭ) указывает на возможность осцилляций межплоскостных расстояний верхних слоев кристалла. Экспериментальные данные ДМЭ подтверждают это. Действительно, для плоскости Cu (100) первый межплоскостной промежуток d_z^{12} сжат на 1,5 %, а второй d_z^{23} расширен на 2,25 % по сравнению с объемным значением d_z^v . Ярко выраженный эффект сжатия d_z наблюдался и для Fe (111), причем сжатие возрастает при переходе к плоскостям с более высокими индексами Миллера от 2 до 22 % для плоскостей (100) и (210) соответственно. С другой стороны, для других плотноупакованных поверхностей металлов (Ni, Rd, Pt) (111) наблюдается небольшое расширение $\Delta d_z > 0$, на 1,5–2 %. Для полупроводников и диэлектриков данные по d_z более противоречивы. Это может быть связано с зарядением поверхности при измерении ДМЭ.

Реконструкция поверхности в какой-то мере отражает релаксационные процессы. Так, сверхрешетка Ge (111) 2×1 образуется в случае раскола кристалла при $T > 40$ К. При более низкой температуре $T < 40$ К сверхструктура не возникает, что связывают с отсутствием релаксации в этих условиях.

С целью изучения реконструкции поверхности кристалла чаще используют ее очистку бомбардировкой ионами инертных газов. Для снятия напряжений проводится последующий отжиг образцов, причем эта операция повторяется несколько раз. Предполагается, что при нагревах отжигаются дефекты поверхностной фазы, внесенные

ионами, хотя прямых доказательств этого часто нет. Спектры ДМЭ оказываются весьма чувствительными к температуре прогревов и кинетике охлаждения образцов. При комбинированном термическом и лазерном отжиге поверхностей Si (111) часто фиксируется возникновение до десятка метастабильных сверхрешеток, природа которых не расшифровывается. При высоких температурах неизбежна диффузия примесей и дефектов из объема образца. При резком охлаждении могут возникнуть дополнительные "закалочные" дефекты, которые обнаруживаются методом ЭПР. К сожалению, в большинстве исследований ионно-очищенных поверхностей отсутствуют сведения о рельефе поверхности, ее зарядовой и деформационной гетерогенности.

Реконструкция поверхности крайне чувствительна к присутствию на ней как структурных дефектов (макроскопических и точечных), так и химических примесей. Появление ничтожного количества ионов Li^+ , Na^+ , K^+ , Ni^{2+} и др. в ряде случаев приводит либо к исчезновению существующих, либо к появлению новых сверхструктур. Многие из ранее вошедших в справочник по сверхрешеткам структур были впоследствии отвергнуты из-за их примесного происхождения. Ныне каждое измерение спектров ДМЭ обязательно сопровождается измерениями спектров оже-электронов. Однако чувствительность ЭОС невысока, не более 10^{12} атомов примеси на см^2 . Такие поверхности теперь часто называют "оже-чистыми". Эксперименты последних лет убедительно показывают, что даже появление примеси в количествах, меньших числа элементарных ячеек, сопровождается перестройкой всей наблюдаемой при ДМЭ поверхностной сверхструктуры. Так, следы Ni^{2+} (менее 1 % монослоя) на поверхности Si (100) приводили к разнообразным фазовым перестройкам типа $2 \times a$, где a принимает значения от 6 до 10. Число перестроенных в этих фазах ячеек составляло $\approx 5-8$ % от числа неперестроенных. Следовательно, даже малые концентрации примесей могут инициировать фазовые переходы в отдельных доменах поверхностной сверхструктуры. В этом нет ничего удивительного — фазовый переход является коллективным эффектом. Заметим, что ЭОС дает лишь среднюю концентрацию примесей. На вицинальных поверхностях примеси могут сегрегировать на ступеньках и выходах дислокаций (рис.5.1). Не исключено, что белые "дыры" в области атомной ступеньки на изображении СТМ (рис.4.7) являются атомами примесей. Заметим, что доминирующей примесью на поверхности многих металлов и полупроводников (Si, Ge) является диффундировавший из объема углерод, который попадает в материал в процессе роста кристаллов*).

*) Интересно отметить обнаруженные недавно Сакурой с помощью СТМ на поверхности Si (111) 7×7 сферовидные кластеры углерода C^{60} с размерами 1,2–2 нм. Подобные молекулы-кластеры ранее наблюдались в межзвездном космическом пространстве!

Дифракционная картина является результатом интерференции в отраженном от поверхности пучке. Уже давно высказывалось сомнение, не обусловлена ли эта интерференционная картина отражением от соответствующим образом ориентированных друг относительно друга поверхностных доменов, а не от всей однородной перестроенной решетки. Так, длиннопериодические структуры, например, Ge (111) 8×8 , могут являться результатом суперпозиций рефлексов от доменов 2×8 , ориентированных в трех различных направлениях. Гипотеза о доменной природе сверхрешеток является до сих пор предметом острых дискуссий между "2D-кристаллографами". Привлечение к исследованию структуры поверхностей, помимо ДМЭ, других методов анализа дало ряд веских аргументов в пользу существования доменов. На той же поверхности Ge (111) с помощью СТМ были обнаружены домены 2×8 с размерами 40 нм, симметричные и антисимметричные по отношению к осям кристалла. Измерения адсорбции атомов водорода и последующий анализ образовавшихся гидридных групп на поверхностях Si (111) и (100) не выявили различий между сверхрешетками 2×1 и 7×7 , что также говорит в пользу доменной гипотезы. Недавно с помощью высокотемпературного наноскопа на поверхности Si (111) были обнаружены устойчивые домены 5×5 .

Много споров вызывает вопрос о происхождении длиннопериодических структур. Например, на золоте Au (100) были обнаружены решетки с периодами 20×5 , 26×68 по данным ДМЭ и 28×5 по данным СТМ. Исследования методом РЭМ под малыми углами падения подтвердили доменную структуру этих поверхностей, причем домены обладали разной сверхструктурой. Ориентация доменов изменялась не только в плоскости X, Y , но и по толщине фазы — оси Z (3D-домены).

Эллипсометрические исследования поверхностей Ge и Si, очищенных ионной бомбардировкой, часто указывают на присутствие тонких слоев ($\approx 0,4$ нм) аморфных модификаций этих элементов. К близким результатам приводят и данные дифракции низкоэнергетичных ($E_0 \approx 10\text{--}100$ мэВ) пучков атомов He (метод ДАМП) на поверхности Si (100) 2×1 . Авторы всех этих исследований отмечают пятнистый характер поверхности.

Несомненно, данные дифракции свидетельствуют о присутствии на атомарно-чистой поверхности периодических структур. Однако, вопрос об их протяженности и топографии атомов, т.е. об адекватности картины, получаемой методом ДМЭ для всей исследуемой поверхности монокристалла остается пока открытым. Сравнение данных ДМЭ и СТМ не всегда дают убедительные доказательства в пользу однородной (монодоменной) структуры, поскольку данные дифракции несут информацию о площадках не менее 1 мкм^2 , а

$СТМ \approx 10^2 - 10^4 \text{ нм}^2$. Следует также помнить, что изображение $СТМ$ получается в условиях высокой напряженности неоднородного электрического поля. Представление об однородной реконструированной поверхности трудно сочетается с недавно полученными данными о плотности таких поверхностей. Оказалось, что плотность реконструированных поверхностей (111) и (100) Au и Pt выше соответствующих плотностей в объеме кристаллов.

Домены со своей сверхструктурой, макроскопические дефекты, нарушения стехиометрии в сложных полупроводниках вносят в поверхность элементы неупорядоченности, причем эта неупорядоченность носит скорее не 2D, а 3D-характер. Согласно пока немногочисленным экспериментальным данным, в ряде случаев доменные области достигают нанометрических размеров. Для них могут проявляться как классические, так и квантовые размерные эффекты. В результате поверхностные (S) и объемные (V) свойства оказываются взаимосвязанными. Такая ситуация пока не обсуждалась в теоретических работах. Не исключено, что для атомарно-чистых поверхностей оптимальной может оказаться полидоменная структура с кластерами нанометрических размеров. Из-за тесной взаимосвязи S и V свойств кластеров, а также "подстройки" их структуры к строению всего кристалла, поверхность некоторых относительно больших участков может оказаться достаточно однородной. К таким поверхностям, с учетом размерных эффектов, может быть применена представленная в гл. 1–3 электронная теория поверхности.

5.1.2. Регибридизация химических связей. Что происходит с разорванными связями при расколе кристалла (или при ионном травлении), как протекает релаксация поверхности после ее образования? Эти центральные для физики поверхности вопросы, естественно, не могут быть разрешены в рамках структурных исследований на отреликсивовавших квазиравновесных поверхностных фазах. Весьма информативными в этом отношении являются спектры $ЭПР$ от незапаренных электронов оборванных связей. Наиболее детально исследованы спектры $ЭПР$ от атомарно-чистых поверхностей Si, Ge и графита. У последнего в sp^2 -гибридизации находятся атомы призматических граней (разорванные σ -связи). Сигналы $ЭПР$ от этих материалов представлены на рис.5.2, а. Сопоставление ширин линий ΔH в ряду C, Ge и Si (табл.5.1) соответствует последовательному изменению констант спин-орбитальной связи для этого ряда и является одним из доказательств того, что это сигналы действительно от атомов данных материалов, а не примесей. Для кремния это подтверждается также обнаруженной сверхтонкой структурой ($СТС$) от изотопов Si^{29} , обладающих ядерным спином.

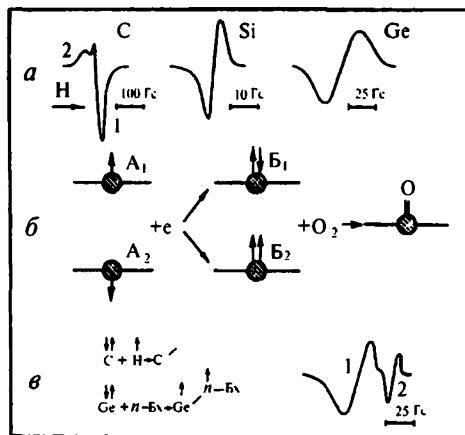


Рис.5.2. *а.* Сигналы ЭПР от атомарно-чистых поверхностей графита, кремния и германия. *б, в.* Схемы регидризации связей при адсорбции. Узкий сигнал от графита вызван π -электронами [Р8]

ция спиновых центров на 2–3 порядка ниже концентрации поверхностных атомов. В случае раскола графита и Ge при 77К на поверхности фиксируется заметная концентрация разорванных связей N_S . Следовательно, концентрация спиновых центров, сохранивших sp^3 -гибридизацию, зависит от условий формирования поверхности.

В процессе рождения новой поверхности при расколе или дроблении кристаллов, помимо сильных деформаций и термических эффектов, наблюдаются сложные электронные явления: эмиссия медленных и быстрых электронов (механоэмиссия), фотонов (люминесценция). Механизм их возникновения нам пока неясен. По-видимому, при низких температурах поверхностная фаза полностью не отрелаксирована и на ней сохраняется исходная sp^3 -гибридизация атомов C и Ge. С ростом температуры процесс релаксации проходит через ряд метастабильных состояний и поверхность достигает некоторого квазиравновесия. В этом состоянии спиновые центры на ней практически отсутствуют. На кремнии концентрация спиновых центров N_S также уменьшается с ростом температуры раскола — табл.5.1. Во всех случаях уменьшение N_S свидетельствует о регидризации по крайней мере части поверхностных атомов на отрелаксированной поверхности.

До 60-х годов атомарно-чистую поверхность представляли состоящей из частотола разорванных химических связей. Первые детальные исследования ЭПР поверхностей спектрально-чистых образцов графита и германия опровергают эти представления (Никитина, Демидович, 1972). Оказалось, что при коэффициенте загрязнения (см. п.4.1.1), достигающем 10^5 см^{-2} , на поверхностях раскола кристаллов при комнатной температуре спиновые центры практически отсутствуют — табл.5.1. При расколе Si, а также многих диэлектриков, при 300К концентрация

Таблица 5.1
Параметры сигналов ЭПР от атомарно-чистых поверхностей
полупроводников и диэлектриков

Материал	Условия получения атомарно-чистой поверхности	N_s , см ⁻²	ΔH , Гс	g-фактор	Температура отжига, К
Графит	Помол при 300 К 77 К	$< 10^7$ 10^{13}	12	2,0270	> 800
Ge	Помол при 300 К 77 К Раскол монокристалла при 300 К	$< 10^9$ 10^{13} $5 \cdot 10^{12}$	- 35 30	2,0240 2,0200	> 550
Si	Помол при 300 К 700 К Раскол монокристалла при 300 К	10^{14} 10^{12} $8 \cdot 10^{13}$	6 6 6	2,0056 2,0056 2,0055	> 700
GaAs	Грубое дробление при 300 К	$5 \cdot 10^{13}$	9-10	2,0038	

Следует отметить, что параметры сигналов ЭПР при расколе монокристалла кремния и при его дроблении до частиц размером ~ нм полностью совпадают, они определяются в основном ближним порядком расположения атомов. Аналогичные сигналы были обнаружены от парамагнитных дефектов аморфного гидрогенизированного кремния α -Si:H и пористого кремния с размерами кристаллитов ~ 10 нм. Все сказанное подтверждает законность использования дисперсных частиц для качественного моделирования многих поверхностных эффектов.

Распространенное до 70-х годов мнение о высокой реакционной способности атомарно-чистых поверхностей полупроводников также не нашло подтверждения. Об этом свидетельствуют имеющиеся в литературе данные по коэффициентам прилипания k_s , а также по адсорбции такого активного газа, как кислород (см. п.7.3.2). Например, при 300К для Si $k_s = 10^{-2}$, Ge — 10^{-3} , GaSb — 10^{-5} и для соединений $A^{II}B^V$ — 10^{-12} . В противоположность этому величина k_s для графита близка к единице, при взаимодействии с кислородом регистрировалось появление сигнала ЭПР от радикальных форм кислорода.

Указанная разница в величине k_s связана, по-видимому, с направлениями орбиталей неспаренного электрона. В случае графита они направлены от поверхности (рис.5.2,б, центр A_1), для Ge и Si — в объем твердого тела (центр A_2). Теоретический анализ, проведенный в предположении сильной связи, показал возможность такой гибридизации. Перевертывание спина (переход $A_1 \rightarrow A_2$) сопровождается разрыхлением электронного облака, уменьшением первого межплоскост-

ного расстояния d_z^{12} и смещением атомов в плоскости X , Y и по нормали к поверхности. Последнее не противоречит данным ДМЭ.

Разорванные связи на поверхности ковалентных кристаллов проявляют акцепторные свойства. Захват электрона на такие центры приводит к образованию двухэлектронных состояний типа Б на рис.5.2,б. Электроны в них могут находиться в синглетном и триплетном состояниях (B_1 , B_2). В случае дисперсных частиц графита прямыми измерениями статического парамагнетизма удалось показать, что на поверхности в основном присутствуют диамагнитные состояния B_1 . "Распаривая" двухэлектронное состояние путем адсорбции атомов Н и D удалось доказать (рис.5.2,в), что на поверхности при этом возникает сигнал ЭПР от π -электронов, локализованных около С-Н (С-D) связей, причем отношение ширин линий ΔH этих сигналов точно соответствует отношению ядерных моментов μ_H протона и дейтрона ($\mu_H/\mu_D = 3,25$). Аналогичное доказательство присутствия на поверхности Ge состояний B_1 было получено "распариванием" спинов при адсорбции акцепторных молекул парабензохинона (n -Бх): наблюдался широкий сигнал от разорванной связи Ge и узкий от радикала n -Бх. В случае Si в пользу образования состояний B_1 говорят данные по адсорбции кислорода (7.3.2).

Переход от состояний А к состояниям Б сопровождается зарядением поверхности. Действительно, на поверхности германия был обнаружен достаточно большой отрицательный заряд $Q_S = 10^{12}$ эл.зар.·см⁻². По косвенным данным, большой отрицательный заряд находится на призматических гранях микрокристаллов графита.

Захват второго электрона на состояние А сопровождается регибридизацией волновых функций. Так например, на стабилизированной границе Si-

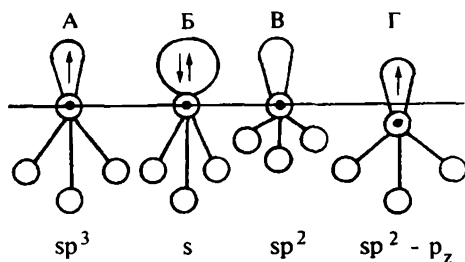


Рис.5.3. Гибридные орбитали атома Si на границе кремний-вакуум [18]

вакуум возможно 3 типа гибридизации — рис.5.3. Тип А — неспаренный электрон находится в sp^3 -гибридизации. Оценки, сделанные на основании анализа спектров СТЭС ЭПР (расщепление на ядрах ^{29}Si) показывают, что гибридная орбиталь на 12 % s- и на 88% p-типа. Б — двукратно заполненные состояния приближаются к s-орбиталям. В-состояния — пустые sp^3 -орбитали. Состав

гибридных орбиталей, как показывают теоретические оценки, очень сильно зависит от расстояния между поверхностным атомом Si и плоскостью, в которой находятся 3 нижележащих атома. Вариации этого расстояния на поверхностях раскола или подвергнутых ионному травлению могут являться одной из причин размытия энергетического спектра ПЭС на атомарно-чистых поверхностях. Переходы из А в Б состояния являются активированными, о чем свидетельствуют температурные зависимости концентрации спиновых центров.

Исследования спиновых центров на атомарно-чистых поверхностях Si и Ge дали полезную информацию о гибридизации поверхностных атомов. К сожалению, они относятся только к поверхностям раскола, т.е. к граням (111). Другие плоскости не изучались. В литературе имеются данные о парамагнитных центрах на поверхностях раскола кристаллических модификаций SiO_2 , где также обнаружена регибридизация связей Si^* . Из-за больших ширин линий с размытой СТС менее информативны данные ЭПР для ряда соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Этим, по-видимому, и исчерпывается на сегодняшний день перечень атомарно-чистых поверхностей полупроводников и диэлектриков, изученных методом ЭПР. Последнее в значительной степени связано с недостаточной высокой чувствительностью метода. По этой причине мало еще изучены температурные зависимости сигналов ЭПР и зависимости параметров линий от концентрации спиновых центров, что, как мы отмечали ранее, дало бы более полные данные о топографии спиновых центров и механизме их заполнения. Метод ЭПР не применим к атомарно-чистым поверхностям металлов, т.к. из-за их высокой электропроводности резко падает добротность резонатора.

5.2. Динамика поверхности

5.2.1. Тепловые колебания поверхностных атомов. Поскольку поверхность является основным дефектом трехмерной кристаллической решетки, ее колебательный спектр должен отличаться от объемного. Еще в 1885 г. Рэлей, рассматривая твердое тело как сплошную среду, предсказал возникновение упругих волн на границе полубесконечного кристалла с вакуумом, быстро затухающих на глубине в 1–2 длины волны (волны Рэрея). Существование поверхностных упругих волн в ультра- и гиперзвуковом диапазоне не только доказано экспериментально, они широко используются в акустоэлектронике.

Бурное развитие экспериментальных исследований структуры атомарно-чистых поверхностей явилось стимулом для разработки динамической теории тепловых колебаний поверхностных атомов. К этому времени уже была создана динамическая теория трехмерных кристаллических решеток и была установлена в гармоническом при-

ближении количественная взаимосвязь между амплитудой колебаний атомов и рассеянием рентгеновских лучей и электронных пучков. По данным ДМЭ удалось оценить среднеквадратичные амплитуды колебаний поверхностных атомов $\langle x^2 \rangle$ и их анизотропию, что несомненно способствовало прогрессу в построении моделей поверхностных решеток. В то же время можно а priori утверждать, что гармоническое приближение для поверхности является достаточно грубым, поскольку благодаря нарушению координации поверхностных атомов амплитуды их колебаний будут существенно больше, чем в объеме. В этих условиях необходимо учитывать эффекты ангармонизма, которые, как мы увидим ниже, играют важную роль в поверхностных фазах.

Поясним сказанное на простейшем примере одномерной решетки. Как известно, зависимость потенциальной энергии от смещения атомов из положения равновесия x при 0 К выражается в виде ряда

$$U(x) = U_0(x) + \frac{1}{2}\beta \cdot x^2 - \frac{1}{3}\gamma \cdot x^3 + \frac{1}{4}\delta \cdot x^4 - \quad (5.1)$$

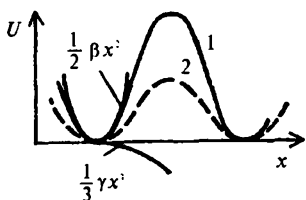


Рис.5.4. Зависимость потенциальной энергии U атомов на поверхности (1) и в объеме (2) кристалла [19]

где $U_0(x)$ — энергия межатомных взаимодействий, второй член характеризует гармонические колебания, третий — учитывает асимметрию потенциала отталкивания соседних атомов и т.д. Минимум $U(x)$ при $x = 0$ хорошо описывает межатомный потенциал Леннард-Джонса. Вклады гармонического и первого ангармонического членов в $U(x)$ для объема кристалла представлены на рис.5.4.

Остановимся несколько подробнее на гармоническом приближении. Используя дебаевскую модель фононного спектра кристалла, среднеквадратичные амплитуды смещений атомов при тепловых колебаниях $\langle x^2 \rangle$ представляются в виде

$$\langle x^2 \rangle = \int_0^{\omega_D} \langle x_q^2 \rangle \cdot n_q \cdot g(\omega_q) d\omega_q, \quad (5.2)$$

где ω_D — предельная частота дебаевского фонона, $\langle x_q^2 \rangle$ — среднеквадратичное смещение атомов для нормальных мод с частотой ω_q и импульсом q ; $n_q = n + 1/2$, $n = [\exp(\hbar\omega_q/kT) - 1]^{-1}$ — число фононов с энергией $\hbar\omega_q$ по статистике Бозе – Эйнштейна и $g(\omega_q)$ — плотность

состояний. Вспомним, что средняя энергия классического осциллятора с частотой ω_q :

$$\hbar\omega_q = M\omega_q^2 \langle x^2 \rangle, \quad (5.3)$$

где M — масса атома; отсюда

$$\langle x_q^2 \rangle = \hbar / M\omega_q, \quad (5.4)$$

При высоких температурах, когда $T > \theta_D$, где $\theta_D = \hbar\omega_D / k$ — температура Дебая, величина $n_q \equiv kT / \hbar\omega_q$.

Интегрирование (5.2) для $T > \theta_D$ приводит к хорошо известной формуле

$$\langle x^2 \rangle = \frac{3kT}{M\omega_q^2} = \frac{3\hbar^2}{Mk\theta_D^2} T \quad (5.5)$$

В гармоническом приближении $\omega^2 = \beta / M$ Поэтому

$$\langle x^2 \rangle = \frac{3kT}{\beta} \quad (5.6)$$

Амплитуды нулевых колебаний атомов при низких ($T < \theta_D$) температурах не зависят от температуры

$$\langle x^2 \rangle = (M\beta)^{-1/2}. \quad (5.7)$$

Интенсивность дифракционных рефлексов в ДМЭ пропорциональна квадрату числа упорядоченных поверхностных атомов. Тепловые колебания разупорядочивают поверхность и ослабляют интенсивность рефлексов. Как показали Дебай и Уолер, при высоких температурах ($T > \theta_D$) для зеркального отражения интенсивность I ослабляется в $\exp\{-\beta \langle x^2 \rangle\}$ раз (фактор Дебая—Уолера). Таким образом

$$I = I_0 \cdot \exp\{-\beta \langle x^2 \rangle\}, \quad \langle x^2 \rangle = \frac{3\hbar^2}{Mk\theta_D^2} T \quad (5.8)$$

Из измерений зависимости интенсивности дифракционных рефлексов от температуры можно оценить значения $\langle x^2 \rangle$ и поверхностную температуру Дебая θ_D^S .

Среднеквадратичное смещение атома на поверхности для разных углов рассеяния может быть разложено на перпендикулярную (s) и тангенциальную (p) компоненты:

$$\langle x^2 \rangle = \langle x_s^2 \rangle \cos^2 \xi + \langle x_p^2 \rangle \sin^2 \xi. \quad (5.9)$$

Напомним, что $\langle x^2 \rangle = \langle A^2 \rangle / 2$, где A — амплитуда колебаний.

В литературе опубликовано достаточно большое число данных по $\langle x_s^2 \rangle$, $\langle x_p^2 \rangle$ и θ_D , рассчитанных с использованием формул

(5.8) для широкого класса монокристаллов металлов и полупроводников. Общий итог этих расчетов таков: величины $\langle x_s^2 \rangle$ в 2–4 раза превышают объемные смещения $\langle x_v^2 \rangle$; $\langle x_p^2 \rangle$ в 1,54 раза больше $\langle x_v^2 \rangle$ и $\theta_D^S \approx 0,5 \theta_D^V$ (величина θ_D^V для алмаза — 1860 К, для Si — 625 К, Ge — 360 К, W — 310 К, Pt — 230 К). Качественно эти результаты указывают на ослабление упругих гармонических сил на поверхности решетки по сравнению с объемом. Наибольшее влияние поверхности проявляется в изменении нормальных компонент. Однако проведенные расчеты плохо отражают динамические закономерности для различных граней одного и того же кристалла и для одинаковых граней разных материалов. Например, для Si(111) $\langle x_s^2 \rangle \approx 6 \langle x_v^2 \rangle$, а $\langle x_p^2 \rangle \approx \langle x_v^2 \rangle$; для той же грани Ge $\langle x_s^2 \rangle \approx \langle x_p^2 \rangle \approx \langle x_v^2 \rangle$.

Причин таких расхождений несколько: исключаются из рассмотрения метастабильные доменные сверхструктуры и их перестройка при измерении зависимостей $I(T)$, не всегда учитываются отмеченные выше слабые стороны метода ДМЭ (многолучевая интерференция, неупругие столкновения и шероховатость поверхности). Теория рассчитывала динамические свойства только идеальных плоскостей раскола, используя, как правило, компоненты динамической матрицы для объема, которые, как мы только что показали, значительно отличаются от значений для поверхности. В последние годы появились динамические расчеты в гармоническом приближении для некоторых сверхструктур, например, димерной, но произвол в выборе упругих констант остается.

Сам факт роста амплитуд колебаний атомов на поверхности указывает на необходимость учета нелинейных ангармонических членов в выражении для потенциальной энергии (соотношение (5.1)). Причем дело здесь не только в количественных поправках, которые по оценкам на 20–30 % увеличивают вычисленные по формулам (5.8) значения $\langle x^2 \rangle$ и θ_D^S . Гораздо важнее хотя бы качественно установить механизм обмена фононами между поверхностной фазой и объемом кристалла, определяющий многие основные электрофизические свойства поверхностей.

Остановимся для простоты на первом ангармоническом члене χ^3 в разложении (5.1). В больцмановском приближении вероятность отклонения атома из узла решетки

$$W(x) = A \cdot \exp(-U/kT). \quad (5.10)$$

Подставляя вместо $U(x)$ первые два члена разложения (5.1), можно оценить среднее отклонение атома из положения равновесия

$$\langle x \rangle = \int_0^{\infty} x W(x) dx \equiv \frac{\gamma k T}{\beta^2}. \quad (5.11)$$

Сравнивая с соотношением (5.5) видим, что на величину $\langle x \rangle$, а следовательно и $\langle x^2 \rangle$ оказывает влияние коэффициент ангармонизма γ .

Ангармонизм колебаний решетки является определяющим в таких явлениях, как тепловое расширение и теплопроводность, которые зависят от времени жизни фононов ($\approx 1-10$ пс) и фонон-фононных взаимодействий. Все это относится и к поверхностным фазам. Согласно формуле (5.11) коэффициент теплового расширения

$$\alpha^S = \frac{\langle x \rangle}{d_0 T} = \frac{\gamma k}{a \beta^2}, \quad (5.12)$$

где d_0 — период решетки. Как следует из (5.12), величина α^S увеличивается с ростом ангармонизма (γ).

Теплопроводность твердых тел определяется вкладом электронной χ_e и решеточной $\chi_{реш}$ составляющих. Для металлов $\chi_e \gg \chi_{реш}$, и χ вычисляется в приближении свободных электронов по формуле Видемана-Франца. Решеточная компонента $\chi_{реш}$ сложным образом зависит от температуры T , проходя через максимум при температуре много ниже температуры Дебая (для Ge при 20 К). Такой ход температурной зависимости обусловлен двумя конкурирующими процессами: при низких температурах теплоемкость растет из-за увеличения концентрации тепловых фононов, при более высоких температурах $\chi_{реш}$ падает в результате неупругих фонон-фононных взаимодействий (процессы переброса). В теории такие процессы описываются ангармоническим членом $\gamma \chi^3$. Расчет показывает, что величина решеточной составляющей теплопроводности зависит не только от упругих констант решетки (β), но и от ангармонизма колебаний поверхностных атомов (γ):

$$\chi_{реш} = \frac{\beta^{7/2}}{\gamma^2 T}. \quad (5.13)$$

Оценки коэффициента теплового расширения (α^S), проведенные на основе измерений интенсивности рефлексов ДМЭ (соотношение (5.8)), показывают, что нормальная компонента α^S в 5–20 раз превосходит соответствующее значение для объема (α^V). Коэффициент теплопроводности в поверхностных фазах $\chi^S_{реш}$ по крайней мере в 2 и более раз меньше объемного. Естественно, что данные об α^S и $\chi^S_{реш}$ представляют собой величины, усредненные по тонкому приповерхностному слою (≈ 1 нм). Величины α^S растут, а $\chi_{реш}$ уменьшаются при приближении к поверхности. Затрудненный обмен колебательной энергией между поверхностью и объемом приводит к на-

коплению энергии в поверхностной фазе, что имеет решающее значение для протекания атомных и электронных процессов, о которых мы поговорим в разделе 8.3.4.

В динамике поверхности ионных кристаллов важную роль играют оптические фононы, приводящие к возникновению осцилляций дипольных моментов, связанных с поляризацией среды. Действительно, методами электронной спектроскопии для некоторых оксидов (например, ZnO) были обнаружены поверхностные оптические фононы с энергией в десятки мэВ. Оптические фононы были обнаружены также и на поверхности ковалентного кристалла Si(111) 2×1 .

Лифшиц и Розенцвейг показали, что зона поверхностных фононов попадает в запрещенную область между акустическими и оптическими ветвями объемных фононов и погружается в них. Образуются резонансные состояния, изменяющие фазу плоских волн нормальных колебаний решетки. Последующие расчеты Марадудина привели к выводу, что локальные моды частично неупорядоченной поверхности слабо связаны с "тепловой фононной баней" кристалла. Теория прямо указывает на возможность появления избытков энергии в поверхностных фазах.

5.2.2. Поверхностное плавление. Реконструкция поверхностной фазы, большие амплитуды колебаний атомов и затрудненный обмен колебательной энергией с объемом создают благоприятные условия для всякого рода структурных перестроек. В 5.1.1 мы уже отмечали подобные необратимые фазовые переходы типа порядок-порядок, приводящие к перестройке сверхрешеток. С ростом температуры может реализоваться и переход порядок-беспорядок, т.е. плавление, которое начинается с поверхности ($T_m^S < T_m^V$, T_m — температура плавления). Для грубой оценки начала подвижности структурных элементов решетки часто используют температуру Таммана $T_T = 0,3-0,5T_m$. На частично разупорядоченной поверхности она может быть только ниже.

В 1910 г. Линдемман высказал предположение, что кристалл начинает плавиться, когда среднеквадратичное смещение его атомов $\langle x^2 \rangle$ достигнет некоторой критической величины: $\sqrt{\langle x^2 \rangle} \approx cd_0$, где коэффициент c , в зависимости от типа решетки, принимает значения от 0,1 до 0,2. В дебаевском приближении согласно (5.5)

$$T_m \equiv (cd_0)^2 \times \frac{Mk\theta_D}{3\hbar^2} \quad (5.14)$$

Как мы отмечали в 5.2.1, температура Дебая поверхностной фазы почти вдвое меньше объемной, поэтому и $T_m^S < T_m^V$. В дальнейшем эта простая формула подвергалась уточнениям, которые, однако, не

меняют заложенный в нее механизм процесса. Плавление начинается с поверхности и фронт расплава движется внутрь кристалла. Наглядное представление о траекториях атомов при таком разупорядочивающем переходе дают численные методы молекулярной динамики, основанной на интегрировании классических уравнений движений атомов-шаров при заданном законе взаимодействия между ними — рис.5.5. Оказалось, что заметное разупорядочение наблюдается только для "рыхлых" граней кристалла. Зависимость толщины расплавленного слоя d от температуры описывается для металлов соотношением

$$d \sim \ln(T_m - T)^{-1}; \quad (5.15)$$

для молекулярных кристаллов

$$d \sim \ln(T_m - T)^{-1/2} \quad (5.16)$$

Тамман и Линдеман связывают понижение T_m на поверхности только с большими амплитудами колебаний атомов и меньшей дебаевской температурой. Ряд исследователей справедливо отмечают несовершенство такого подхода к фазовому переходу. Необходимо рассматривать динамические параметры обеих соприкасающихся фаз — твердое тело-жидкость. К сожалению, методы ДМЭ, РОР и УФС позволяют судить только о структурных изменениях твердого тела и не дают информацию о подвижных разупорядоченных фазах. В этом отношении они уступают методу ЯМР, который четко фиксирует появление подвижной фазы, например, в случае поверхностного плавления льда при $T < T_m$ (см.7.4.2).

5.3. Электронные свойства

5.3.1. Фотоэлектронная спектроскопия. Вследствие высокой плотности ПЭС на атомарно-чистых поверхностях полупроводников, традиционные полевые методы изучения их энергетического спектра становятся мало пригодными. Они совершенно неприменимы к металлам. В этих случаях одним из основных методов исследования энергетического спектра атомарно-чистых поверхностей твердого те-

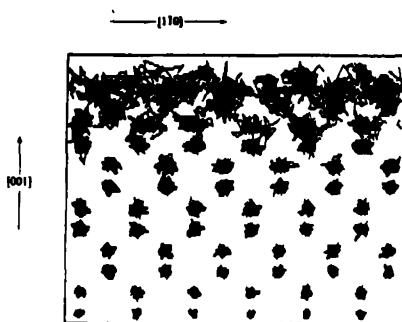


Рис.5.5. Картина начала поверхностного плавления Si (100) согласно данным молекулярно-динамического моделирования [10]

ла является фотоэлектронная спектроскопия. В этом методе на поверхность исследуемого кристалла направляется поток фотонов с энергией $h\nu$ и анализируется энергетическое и угловое распределение эмитированных в вакуум электронов (см. рис.5.6,а). Согласно уравнению Эйнштейна

$$h\nu = q\Phi_T + E_1 + E, \quad (5.17)$$

где E_1 — энергия связи электрона в начальном состоянии, измеренная относительно энергии Ферми, Φ_T — термоэлектронная работа выхода; E — кинетическая энергия эмитированного электрона в вакууме непосредственно у поверхности. Для того, чтобы найти функцию распределения эмитированных электронов по энергиям, между исследуемым кристаллом и коллектором прикладывают тормозящее напряжение V_c . Угловое распределение анализируют, располагая коллектор электронов под разными углами к поверхности.

Процесс фотоэмиссии можно условно разбить на три стадии: а) возбуждение электронов из занятого состояния (1) в незаполненное (2) за счет энергии фотона; б) перенос возбужденных электронов к поверхности; в) выход электронов в вакуум через приповерхност-

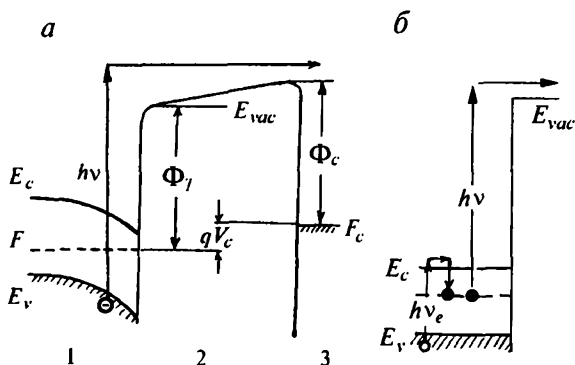


Рис.5.6. а. Принцип фотоэлектронной спектроскопии. 1 — исследуемый полупроводниковый кристалл (эмиттер), 2 — вакуумный промежуток, 3 — металлический коллектор. F , F_c — энергии Ферми в эмиттере и коллекторе; Φ_T и Φ_c — величины термоэлектронной работы выхода из эмиттера и коллектора; V_c — "задерживающее" напряжение между эмиттером и коллектором; E_{vac} — энергия электрона в вакууме у поверхности эмиттера. б. Принцип двухступенчатой фотоэлектронной спектроскопии. Кристалл облучается "тестирующими" квантами с энергией $h\nu$ и мощной возбуждающей "подсветкой" (энергия квантов $h\nu_e < h\nu$)

ный потенциальный барьер. На первой стадии выполняются условия сохранения энергии и квазиимпульса

$$\begin{aligned} h\nu &= E_2 - E_1, \\ \mathbf{k}_2 &= \mathbf{k}_1 + \mathbf{q} \equiv \mathbf{k}_1. \end{aligned} \quad (5.18)$$

где E_2 — энергия конечного состояния; $\mathbf{q}$, $\mathbf{k}_1$ и $\mathbf{k}_2$ — волновые векторы фотона и электрона в начальном и конечном состояниях. Поскольку в фотоэлектронной спектроскопии используются фотоны достаточно низких энергий, импульсом фотона в (5.18) можно пренебречь.

На второй стадии часть электронов из-за неупругого рассеяния теряет энергию. Поэтому информацию об энергетическом спектре электронных состояний несут только те электроны, которые достигли поверхности без соударений с решеткой. На рис.5.7 показан характер универсальной для различных твердых тел зависимости средней длины свободного пробега электрона l_0 от его энергии. Видно, что в области энергий $E = 10\text{--}100$ эВ $l_0 \leq 1$ нм, и, следовательно, энергетическое распределение эмитированных электронов отображает электронную структуру только приповерхностного слоя кристалла. Энергии квантов $h\nu \equiv 10\text{--}100$ эВ соответствуют ультрафиолетовому диапазону, поэтому соответствующий вариант методики называют *ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопией* (УФС), в отличие от *рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии*.

Наиболее полную информацию о характере энергетического спектра поверхности получают из энергетических распределений эмитированных электронов, снятых при разных ориентациях коллектора относительно кристалла — методика *ультрафиолетовой спектроскопии с угловым разрешением* (УФС УР). Пусть коллектором собираются электроны, вышедшие из кристалла под углом θ к нормали. Кинетическая энергия эмитированного электрона E связана с составляющей квазиимпульса, параллельной поверхности, k_p (в данном случае $k_p = k_x$) простым соотношением $E = k_p^2 \hbar^2 / 2m^*$ $\sin^2 \theta$. Поскольку при выходе электрона из твердого тела величина k_p не меняется, это соотношение позволяет, зная кинетическую энергию E и угол θ , вычислять k_p . Измеряя энергетические распределения эмитированных электронов при разных полярных углах θ , можно получить, используя соотношения (5.18), дисперсионное соотношение $E_1(k_p)$. Наконец, если проводить эти измерения при разных азимутальных углах, получится полная двумерная картина дисперсии $E_1(k_p)$.

Существенно, что эмиссия с ПЭС характеризуется тремя признаками, отличающими ее от эмиссии из объемных состояний: а) дисперсионная кривая $E_1(k_p)$ хотя бы частично захватывает область энергий, запрещенных в объеме; б) функция $E_1(k_p)$ не зависит от энергии

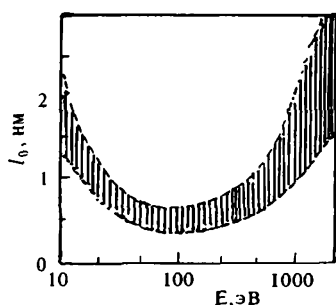


Рис.5.7. Универсальная зависимость средней длины свободного пробега электронов в различных твердых телах от энергии [10]

фотонов $h\nu$ (для объемных состояний это не так, из-за того, что $k_z \neq 0$); в) высокая чувствительность к адсорбционным воздействиям.

Рассмотренный вариант фотоэлектронной спектроскопии пригоден для исследования энергетического спектра заполненных электронных состояний. Информацию об энергетическом спектре незаполненных возбужденных состояний дает методика *двухступенчатой фотоэлектронной спектроскопии* (ДС УФС), принцип которой иллюстрируется рис.5.6,б. От простой фотоэлектронной спектроскопии этот

метод отличается лишь тем, что кристалл подвергается дополнительному воздействию мощного лазерного излучения. Это делается для того, чтобы создать неравновесное заполнение электронами возбужденных состояний. Фотоэмиссия электронов с этих неравновесно заполненных состояний регистрируется как обычно (рис.5.6,а). В результате из зависимости энергии фотоэмиттированных электронов от угла вылета с поверхности получают дисперсионное соотношение, характеризующее возбужденные электронные состояния кристалла. Следует, однако, помнить, что предварительное лазерное облучение может привести на поверхность новые дефекты, тем самым изменив энергетический спектр исходных биографических состояний.

Наиболее информативным для изучения энергетического спектра незаполненных электронных состояний приповерхностной области твердого тела является метод обратной фотоэлектронной спектроскопии (точнее назвать эту методику *электрон-фотонной спектроскопией* — ЭФС). Поверхность кристалла облучают электронами низких энергий (десятки эВ), а регистрируют испускаемые с поверхности фотоны. По существу это разновидность тормозного излучения, которое наблюдалось еще в 30-х годах Лукирским. Физические процессы, протекающие в приповерхностном слое при этом те же, что и в случае УФС, но только идут они в обратном порядке: сначала электроны, обладающие кинетической энергией E , попадают из вакуума на высоколежащие энергетические уровни кристалла E_2 , затем происходит захват электронов на расположенные ниже свободные уровни E_1 . В акте захвата испускается фотон, энергия которого определяется соотношением (5.17). Заметим, что незаполненные электронные состояния характеризуются отрицательными значениями E_1 , так как их энергетические уровни расположены выше уровня Ферми.

Аналогом метода *УФС УР* является метод *электрон-фотонной спектроскопии с угловым разрешением (ЭФС УР)*. В этой методике на поверхность кристалла направляют под разными углами параллельный пучок электронов и, анализируя спектр испускаемых фотонов, получают дисперсионное соотношение $E_1(k_p)$ для незаполненных электронных состояний.

Дополнительные сведения об энергетическом спектре возбужденных состояний извлекают, анализируя энергетическое распределение отраженных от поверхности медленных электронов с энергией ~ 100 эВ (метод *спектроскопии энергетических потерь электронов — СЭПЭ*). Большинство отраженных поверхностью электронов испытывают только одно неупругое рассеяние, в результате которого их энергия понижается на ΔE_i . Величина ΔE_i является характеристикой того электронного перехода, который произошел в твердом теле. Распределение отраженных электронов по энергиям содержит информацию о всех диссипативных процессах, в том числе о переходах между заполненными и незаполненными возбужденными *ПЭС*. Максимумы в спектрах потерь энергии электронов, положение которых зависит от состояния поверхности (химических обработок, адсорбционных воздействий), связаны с поверхностными электронными переходами ($\Delta E_i = E_2 - E_1$).

Несмотря на кажущуюся простоту физических идей, заложенных в эмиссионные методики, расшифровка экспериментальных кривых по энергетическому распределению эмитированных электронов (фотонов), а также построение достоверной картины энергетического спектра *ПЭС* сопряжены с определенными трудностями. Остановимся на двух наиболее важных.

1. Гетерогенность исследуемых атомарно-чистых поверхностей. В случае поверхностей, полученных методом раскола кристалла в вакууме (п.4.1.2), высокая концентрация на них ступенек, узлов и выходов дислокаций доказаны многочисленными микроскопическими исследованиями. Метод ионного травления также не вызывает особого оптимизма, если иметь в виду рис.1,а введения. Хотя многократные термические отжиги, несомненно, существенно сглаживают сложный рельеф поверхности, вряд ли можно добиться идеальной ее гладкости на больших площадях. Кроме того, при отжигах поверхность обогащается примесями, диффундирующими из объема. Концентрация последних даже на "оже-чистой" поверхности может приближаться к числу *ПЭС*. С развитием технологии подготовки поверхности, в частности, метода лучевой эпитаксии, по-видимому, удастся в ряде случаев получить макроскопические элементы поверхности, близкие к однородным. Но для них часто непригодны корректные методы изучения спектра *ПЭС*. Сканирующие электронные микро-

скопы и спектроскопы дают информацию о топографии и спектре в условиях сильных неоднородных полей, а расшифровка сканограмм требует дополнительных модельных предположений.

Эмиссионные методы мало применимы к исследованию влияния адсорбции на энергетический спектр ПЭС. При используемых энергиях квантов детектирующих пучков наблюдаемая картина эмиссии может быть осложнена электростимулированными химическими процессами (см. гл.8).

2. Заряжение поверхности при воздействии на нее фотонов или электронов. Если этот эффект не проявляется в экспериментах с металлами, то в случае высокоомных полупроводников и диэлектриков он может привести к существенному и часто неконтролируемому изменению энергии эмиттированных с поверхности частиц.

К сожалению, в случае металлов отсутствуют независимые методы исследования спектра ПЭС. В случае полупроводников ценную информацию о природе ПЭС дают данные ЭПР, однако они относятся только к парамагнитным состояниям, а не ко всему спектру ПЭС.

5.3.2. Экспериментальные данные и модель энергетического спектра ПЭС. Рассмотрим сначала атомарно-чистую поверхность кремния. Оборванные связи — состояния А на поверхности Si(111) (рис.5.2 и 5.3) создают достаточно глубокие уровни в запрещенной зоне. Электроны в sp^3 -орбиталях оборванных связей находятся в вырожденном состоянии. В таких состояниях может проявиться эффект Яна–Теллера — снятие вырождения и распад sp^3 -гибридизации на исходные s и p орбитали, сопровождающиеся деформацией ближайшего окружения атома. Прямое подтверждение ян–теллеровских смещений дали эксперименты по лазерному воздействию на атомарно-чистую поверхность Si(111). При сильном возбуждении электронной подсистемы Si импульсами неодимового лазера наблюдалось резкое уменьшение амплитуды сигнала от центров А (рис.5.3) и появление нового сигнала с g-фактором 2,0043 (вместо 2,0055). Сдвиг соответствует деформации Яна–Теллера — опусканию поверхностного атома Si на 0,03 нм, — гибрилизация изменяется в сторону sp^2-p_z .

При локализации двух электронов в одной потенциальной яме, помимо кулоновского отталкивания, имеет место эффект корреляции, связанный, в частности, с деформацией решетки в области локализации захватываемого электрона. Как известно, вызванная захватом электрона поляризация решетки ответственна за сдвиг Стокса в люминесценции; на конфигурационной диаграмме (см. рис.8.9 в п.8.2.1) ему соответствует сдвиг обобщенной координаты Q . Другими словами, энергия корреляции (E_{cor}) — это энергия нижнего состояния электронного газа за вычетом кинетической энергии электронов и энергии их обменных взаимодействий. Качественные оценки пока-

зывают, что для двухэлектронного состояния Б кристаллического кремния (рис.5.3) энергия корреляции положительна и составляет 0,65 эВ, а расстояние между уровнями А и Б в зонной диаграмме — 0,6 эВ. Для аморфного кремния (a-Si:H) $E_{cor} \approx 0,3$ эВ. Основной вклад в изменение потенциальной энергии при переходе А → Б дает энергия регибридизации связей. Преобладание притяжения над отталкиванием электронов является прямым следствием электрон-фононных взаимодействий, как и упомянутый выше эффект Яна-Теллера. Регибридизация оборванных связей и перезаселение возникающих при образовании поверхности орбиталей являются факторами, ответственными за перестройку поверхности. Поиск теоретических моделей тех или иных сверхструктур неразрывно связан с минимизацией поверхностной энергии, включающей не только атомную, но и электронную подсистемы.

Для наглядности рассмотрим низкопериодические структуры (111) 2×1 Si и Ge. Ряд исследователей видит основную причину реконструкции поверхности в проявлении деформаций Яна-Теллера — модель гофрированной поверхности (впервые предложенная в 1961 г. Ханеманом). Благодаря снятию вырождения, атомы в s-состоянии (состояния Б на рис.5.2 и 5.3) поднимаются вверх и образуют заполненную подзону ПЭС, атомы с пустыми р-состояниями (состояния А) опускаются вниз, образуя зону незаполненных состояний — рис.5.8,а. Такая модель плохо согласуется с фотоэлектронными спектрами (УФС) и электрофизическими измерениями. Позднее Пенди (1982 г.) предложил альтернативную модель — рис.5.8,б. Согласно этой модели в поверхностном слое возникают чередующиеся 5- и 7-членные кольца, при этом разорванные p_z -связи образуют между собой π -связи, как и в кремнийорганических соединениях. Вдоль цепочек атомов чередуются димеры с малой длиной связи. Модель получила название димерной или π -связанной.

Она приводит к большему снижению полной поверхностной энергии, чем модель Ханемана, и к большей дисперсии ПЭС.

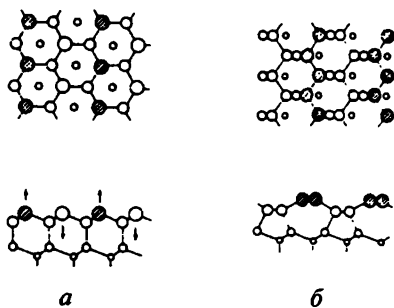


Рис.5.8. Модели реконструкции 2×1 поверхностей (111) Ge и Si а — модель гофрированной поверхности Ханемана; б — модель π -связанных атомных цепочек Пенди. Верхние схемы — вид сверху, нижние — сбоку. Заштрихованы “приподнятые” атомы

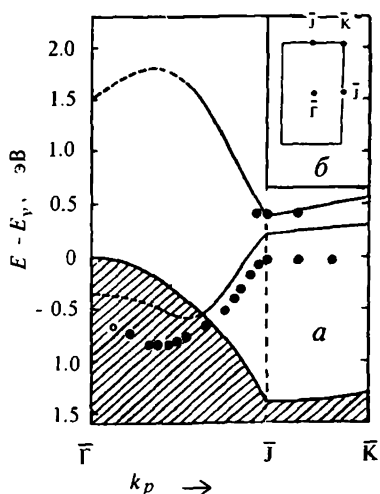


Рис.5.9. *а.* Дисперсионные соотношения для $\Pi\mathcal{C}$ на реконструированных поверхностях Si (111) 2×1 . Точки — экспериментальные данные; сплошные линии — результаты теоретических расчетов в приближении локальной плотности для модели π -связанных атомных цепочек; пунктир — поверхностные резонансы. Заштрихованная область — проекция валентной зоны на поверхность (111). *б.* Поверхностная зона Бриллюэна [20]

В качестве примера на рис.5.9 сопоставлены результаты теоретического расчета энергетического спектра $\Pi\mathcal{C}$ на поверхности Si(111) 2×1 для модели π -связанной цепочки атомов с экспериментальными данными, полученными методами УФС УР и ЭФС УР. Дисперсионные кривые $\Pi\mathcal{C}$ частично перекрываются с разрешенными зонами, при этом возникают поверхностные резонансы (см. п.3.1). Между заполненной и пустой подзонами $\Pi\mathcal{C}$ имеется запрещенный энергетический промежуток в 0,4–0,5 эВ. Однако данные об энергетическом спектре $\Pi\mathcal{C}$, хорошо согласующиеся с данными УФС для поверхности Si(111) 2×1 , существенно расходятся с данными для тех же сверхрешеток в Ge. Эти расхождения исправлялись в последующих кластерных расчетах, учитывающих как ян-теллеровские деформации, так и π -связывание. Основное отличие энергетического спектра поверхности Ge (111) 2×1 от Si(111) 2×1 состоит в

том, что дно верхней зоны $\Pi\mathcal{C}$ для германия находится очень близко к потолку валентной зоны, поэтому уровень Ферми, независимо от его положения в объеме, на поверхности всегда закреплен вблизи потолка валентной зоны из-за высокой плотности $\Pi\mathcal{C}$ (pinning уровня Ферми). По этой причине на атомарно-чистой поверхности n -германия всегда образуется инверсионный p -канал — рис.5.10, *а*. Для кремния расстояние между нижней границей пустых $\Pi\mathcal{C}$ и потолком валентной зоны существенно больше ($\approx 0,4$ эВ), поэтому на поверхности Si без несобственных $\Pi\mathcal{C}$ уровень Ферми располагается ближе к середине запрещенной зоны (рис.5.10).

Как мы уже отмечали, при повышенных температурах структуры 2×1 необратимо перестраиваются в более устойчивые длинно-периодические структуры: для Si при $T \geq 500\text{K}$ в 7×7 и для Ge при

$T > 600\text{K}$ в 2×8 . При этом необратимо изменяются и энергетические спектры поверхности этих полупроводников. Модельные расчеты таких структур, когда в ячейке содержится 49 атомов и одна разорванная связь, весьма трудоемки и требуют многих дополнительных предположений. Достаточно непротиворечивые теоретические модели таких сверхструктур пока еще не созданы.

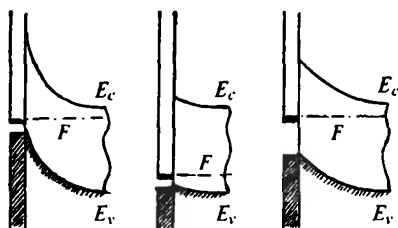


Рис.5.10. Закрепление уровня Ферми на атомарно-чистой поверхности $n\text{-Ge}$ (а), $p\text{-Ge}$ (б) и $n\text{-Si}$ (в). Заштрихованы заполненные ПЭС

Заметим, что часто ПЭС на атомарно-чистой поверхности $\text{Si}(111)$ отождествляют только с шошлиевскими состояниями (разорванными связями) и сопоставляют данные электронной спектроскопии (несущей информацию о всех ПЭС) с данными ЭПР от парамагнитных незаполненных спиновых центров А. Однако явная корреляция между этими группами состояний отсутствует. Мы неоднократно подчеркивали, что парамагнитные состояния составляют лишь незначительную часть всех ПЭС, которые определяют электрофизические параметры поверхности. Обе группы состояний обладают разными зависимостями заселенности от температуры.

Атомарно-чистые поверхности полупроводниковых соединений изучены гораздо меньше. Наибольшее внимание уделялось соединениям $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ (в особенности GaAs), которые представляют значительный интерес для опто- и микроэлектроники.

Кристаллическая структура материалов $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ — типа цинковой обманки — по существу такая же, как полупроводников IV группы, с той только разницей, что элементы кристаллической решетки $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ — тетраэдры — составлены из атомов двух типов. Каждый атом A^{III} окружен четырьмя ближайшими соседями — атомами B^{V} , и наоборот. Из четырех ковалентных связей атома A^{III} или B^{V} одна является координационной — она образуется за счет неподеленной пары электронов атома B^{V} . Ввиду того, что электроотрицательность элементов V группы больше, чем металлов III группы, электронные оболочки несколько смещены к атомам B^{V} , поэтому связь в $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ носит частично ионный характер $[(\text{A}^{\text{III}})^{+\delta}(\text{B}^{\text{V}})^{-\delta}]$, где $\delta \ll 1$.

Обычно при исследовании атомарно-чистых поверхностей соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ предпочтение отдается грани естественного скола кристалла (110). На ней в равных количествах присутствуют атомы A^{III} и B^{V} . Данные ДМЭ указывают, что на этой грани отсутствует ре-

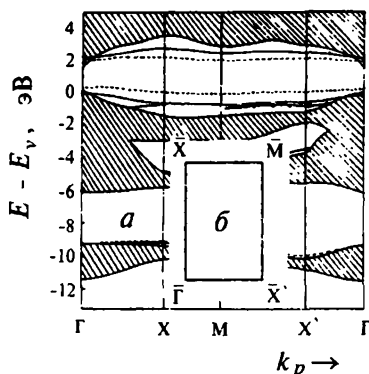


Рис.5.11. Результаты теоретических расчетов (сплошные и пунктирные линии) и экспериментальных исследований (точки) энергетического спектра $\Pi ЭС$ на поверхности (110) InP . Пунктир — идеальная, сплошные линии — релаксированная поверхность. Заштрихованные области соответствуют разрешенным состояниям в объеме. б. Поверхностная зона Бриллюэна [21]

ности $\Pi ЭС$ от энергии накладываются на разрешенные энергетические зоны в объеме. Этот вывод теории подтверждается многочисленными экспериментальными исследованиями атомарно-чистых поверхностей (110) соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$.

Наибольший интерес с точки зрения практических приложений представляет поверхность GaAs (100) — на базе этой поверхности изготавливают, в частности, гетеропереходы GaAs-AlGaAs . В направлениях [100] и [111] кристаллы $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ представляют собой последовательность чередующихся монослоев элементов A^{III} и B^{V} . При идеальном делении кристалла по плоскостям (100) или (111) одна половина кристалла должна заканчиваться атомами A^{III} , а другая — B^{V} . Поскольку связи в соединениях $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ частично ионные, поверхности (100) и (111) являются полярными. Информация об их электронной структуре, а также об атомном строении, значительно более скудная, чем о поверхности (110). Исследования полярных граней соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, как экспериментальные, так и теоретические, осложняются отсутствием надежных методов управления стехиометрией таких поверхностей. Отношение концентраций атомов A^{III} и B^{V} на полярных поверхностях может изменяться в очень широких пределах,

конструкция (период решетки вдоль поверхности такой же, как в объеме), структура таких поверхностей обозначается символом 1×1 . Однако атомы A^{III} и B^{V} в верхнем кристаллическом слое смешиваются в разные стороны от геометрической поверхности — A^{III} в сторону объема, а B^{V} — в сторону вакуума (релаксация поверхности). Достигается это почти исключительно за счет поворота верхней связи $\text{A}^{\text{III}}\text{—B}^{\text{V}}$ на некоторый угол при сохранении длин связей.

Теоретические расчеты энергетического спектра поверхности (110) $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ указывают на то, что на идеальной поверхности должны существовать $\Pi ЭС$, энергетические уровни которых частично попадают в запрещенную зону объемных состояний — см. рис.5.11. Релаксация поверхности приводит к смещению зон $\Pi ЭС$ к краям запрещенной зоны, так что зависимости интегральной плот-

при этом происходят разнообразные структурные перестройки поверхностного слоя кристалла.

Еще в меньшей степени изучены атомарно-чистые поверхности полупроводниковых соединений $A^{III}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$. Немногочисленные экспериментальные данные свидетельствуют в пользу того, что для таких материалов, как $CdTe$, $ZnSe$, ZnO , PbS , как и для соединений $A^{III}B^V$, энергетические уровни собственных $PЭС$ расположены вне запрещенной зоны объемных состояний.

Те же теоретические методы (метод сильной связи и кластерные) были применены и к расчетам энергетического спектра $PЭС$ металлов. В простых металлах с широкими s и p -зонами расчеты, проведенные методом *ЛКАО* (*линейные комбинации атомных орбиталей*) предсказывают появление зоны шоклиевских $PЭС$ вблизи поверхности Ферми. Следует отметить, что имеется хорошее согласие между расчетами в приближении *ЛКАО* и моделью желе (см. п. 1.1.1). Дискретность ионного остова мало влияет на спектр $PЭС$.

Другая ситуация имеет место в переходных металлах, свойства которых в основном определяются узкими d -зонами. За формирование электронного спектра поверхности ответственны как локализованные на d (f)-орбиталях электроны, так и свободные электроны. Симметрия локализованных электронных состояний на поверхности иная, чем в объеме. Общее представление об их симметрии дает теория кристаллического поля — см. п. 4.4.5. и рис. 4.16. Свободные электроны экранируют заряды этих состояний и оказывают влияние на заселенность связывающих и антисвязывающих орбиталей. В спектрах $УФС$ $УР$ иногда обнаруживается несколько подзон $PЭС$, в числе которых зоны, происходящие от объемных состояний, и почти невозмущенные атомные d -орбитали, направленные в вакуум. Последние играют важнейшую роль в химических свойствах атомарно-чистых поверхностей переходных металлов.

В ряде случаев по своему виду интегральный энергетический спектр $PЭС$ (см., например, спектр с атомарно-чистой поверхности $Si(111)$) удивительно напоминает квазинепрерывные спектры $PЭС$ на реальных неупорядоченных поверхностях Ge и Si — на них также наблюдаются размытые экстремумы дефектов, свойственные неупорядоченной системе. Мысль, что атомарно-чистая поверхность в той или иной степени разупорядочена, подтверждается и рядом рассмотренных выше независимых данных (о ее многодоменности см. п.5.1.1). С этой точки зрения весьма спорной является привязка спектра собственных $PЭС$ (например, на рис. 5.12) к зонам Бриллюэна кристалла и его поверхности — рис.5.13. Образование последних целиком связано с симметрией волновых функций, которая нарушена (или полностью отсутствует) на частично неупорядоченной поверх-

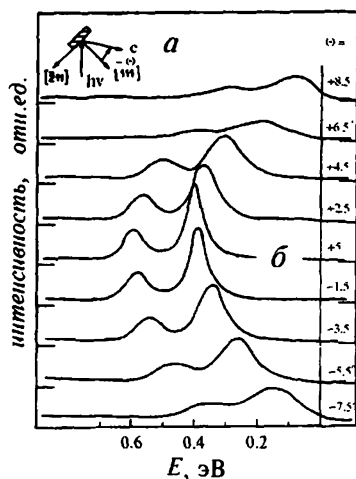


Рис.5.12. *а.* Геометрия проведения эксперимента методом УФС УР. *б.* Экспериментальные кривые распределения фотоэмитированных электронов по энергиям связи для поверхности Cu(111) при различных углах регистрации θ . Правый пик связан с собственными ПЭС, левый — с несобственными, созданными при очистке поверхности ионами аргона. Энергия квантов 11,8 эВ [22]

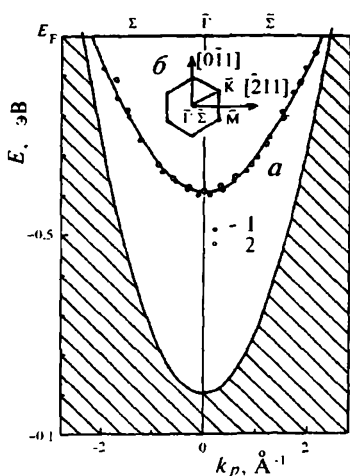


Рис.5.13. *а.* Дисперсионное соотношение для ПЭС на поверхности Cu(111). Сплошная линия — параболическая аппроксимация; заштрихованная область — проекция объемных разрешенных зон на поверхность. *б.* Поверхностная зона Бриллюэна для Cu(111) с характерными точками и кристаллографическими направлениями [22]

ности. По видимому, рис.5.13 отражает взаимосвязь ПЭС с некоторыми "реликтами" бриллюэновской зонной структуры в самой глубине анализируемого слоя кристалла (≈ 1 нм), где еще сохраняется порядок, свойственный объему. Те же соображения относятся и к вводимым теоретиками понятиям о 2D-зонах, о которых мы упоминали в п.3.1.1, собственных (а иногда их относят и к несобственным) ПЭС. В условиях разупорядоченной поверхности и нарушения симметрии волновых функций реальность образования двумерных зон вызывает определенные сомнения. Однако, несмотря на условность расчета дисперсионных кривых $E(k_p)$ (например, рис.5.13) эти оценки качественно правильно подтверждают идею Шокли о рождении локализованных состояний на поверхности кристалла из его объемных разрешенных зон.

Вышесказанное относится к макроскопическим поверхностям, исследуемым фотоэмиссионными методами. Нет сомнения, что

на отдельных элементах поверхности, например, в силу самоорганизации отдельных доменов могут возникать кластеры с периодической структурой. Об этом прямо говорит сам факт дифракции. Ряд исследователей наблюдали интерференционные полосы на нанометрических фрагментах поверхности полупроводников и металлов (см., например, рис.5.14).

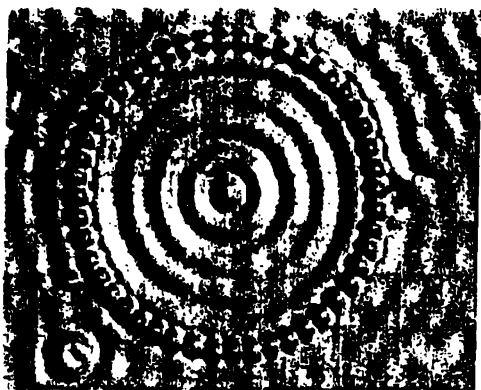


Рис. 5.14. Картина интерференции электронных волн на атомарно-чистой поверхности Cu, вызванной рассеянием электронов ПЭС на системе из 48 атомов Fe, расположенных по кругу диаметром 14,26 нм. Среднее расстояние между атомами 1 нм [23]

Таким образом, несмотря на кажущуюся простоту объекта, исследования атомарно-чистых поверхностей пока дают значительно меньше информации о природе ПЭС и их взаимодействии с носителями заряда полупроводника (металла) и с атомами и молекулами окружающей среды, чем эксперименты с реальными поверхностями, плотность ПЭС на которых ниже и имеются широкие возможности управлять их параметрами.

Теоретические расчеты энергетического спектра атомарно-чистых поверхностей, естественно, проводятся для однородной идеальной монокристаллической структуры и содержат ряд допущений модельного характера. Критерием правомерности тех или иных схем расчета обычно считают согласие с данными фотоэлектронной спектроскопии. При этом часто не учитывают двух основных осложнений, которые возникают при интерпретации экспериментальных данных, типичных для этой методики. В первую очередь это касается вопроса об однородности исследуемых поверхностей. Идеально однородной поверхности с моноэнергетическими уровнями ПЭС должен соответствовать узкий пик эмитированных с этих уровней электронов. В подавляющем большинстве измерений эмиссии на самых различных материалах мы наблюдаем либо квазинепрерывное энергетическое распределение, либо достаточно размытые по энергии всплески эмиссии — см., например, рис.5.12. Правые пики на этом рисунке связывают с собственными ПЭС, но причиной подобных всплесков тока фотоэмиссии может являться и наличие макроскопических де-

фектов. Оценки показывают, что термоэлектронная работа выхода на ступеньках атомного размера понижается более, чем на 0,5 эВ. По существу, с геометрически неоднородных участков поверхности может вытекать "электронный ветер" (а в случае рельефа, представленного на рис.1 введения, даже "ураган"). Отсутствие одновременных исследований эмиссии и качества поверхности катода (в пределах пятна возбуждающего потока квантов света) пока не позволяет однозначно ответить на вопрос об источниках эмиссии.

Мало что дают и эксперименты с внесением хемосорбированных примесей. Они создают свою систему размытых пиков, но слабо влияют на пики собственных состояний. Помимо прямого влияния на параметры ПЭС, новые примесные состояния образуют систему флуктуационных локальных электрических полей, которые должны влиять на параметры собственных состояний (см. гл.8).

Глава 6

Природа реальных поверхностей
и межфазных границ

6.1. Оксидные пленки на поверхности

6.1.1. Структура пленок. Ранее уже отмечалось, что под реальной поверхностью обычно понимают слоистую структуру твердого тела (металла (М) или полупроводника (П)), покрытого пленкой собственного окисла — диэлектрика (Д). В зависимости от электрических характеристик последнего рассматриваются структуры МД, МП, ДП, ПП и, наконец, МДП. Электронные и оптические свойства таких слоистых структур определяются не только входящими в них материалами, но и свойствами свободных и межфазных границ. Атомные, ионные и электронные процессы, разыгрывающиеся в граничных фазах при внешних воздействиях — деформации, приложении электромагнитных полей, адсорбции и др., во многих случаях определяют функционирование перечисленных структур в различных системах микро-, опто- и акустоэлектроники.

Для того, чтобы в общих чертах раскрыть взаимосвязи между различными процессами, следует обратиться к наиболее простым и хорошо изученным структурам. Такими модельными системами являются структуры Si-SiO₂ и Ge-GeO₂.

Основу всех кристаллических и аморфных модификаций SiO₂ составляют кремний-кислородные тетраэдры SiO₄^{*}), длины связей которых d и валентные углы φ практически не изменяются при переходе от одной модификации к другой ($d = 0,160\text{--}0,163$ нм, $\varphi = 109^\circ$). Изменяются только углы θ между тетраэдрами SiO₄. В аморфных пленках ближний порядок сохраняется, а углы изменяются в широких пределах — от 120 до 180° с максимумом распределения при $\theta_{\max} = (147 \pm 17)^\circ$, что близко к распределению для кварцевого стекла ($\theta_{\max} = 152^\circ$).

Столь сильные вариации углов между тетраэдрами SiO₄ обусловлены спецификой гибридизации —Si-O-Si— связей — рис.6.1. Помимо σ -связей, образующихся в результате перекрывания sp^3 -орбиталей кремния и $2p$ -орбиталей кислорода, в кремний-кислородных мостиках происходит дополнительное связывание вследствие частичного перекрывания $3d$ -орбиталей кремния и p -орбиталей не участвующих в валентных связях (неподеленных) пар

^{*}) Исключение составляет синтезируемый при высоких давлениях и температурах стishовит, имеющий октаэдрическое строение, sp^3d^2 - гибридизацию.

электронов кислорода ($\pi d-\pi s$ -связи) — рис.6.1. Связи $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ имеют частично ионный характер: около 40 % ионности и 30 % ковалентности в σ -связях и около 30 % ковалентности в $\pi d-\pi s$ -связях.

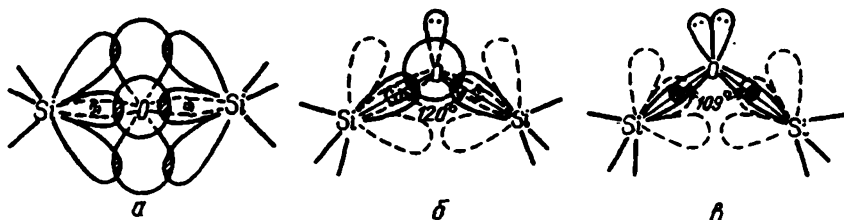


Рис.6.1. Схема строения кремний-кислородного мостика при различных гибридизациях орбиталей атомов кремния: sp (а), sp^2 (б), sp^3 (в) [24]

Оксидные пленки GeO_2 на германии, образующиеся после его химического травления, в основном также имеют тетраэдрическое строение — гексагональная модификация GeO_2 . Эта модификация достаточно нестабильна и растворяется в воде. $\text{Ge}-\text{O}$ связи в германо-кислородных тетраэдрах более длинные, чем в SiO_4 , поэтому тетраэдры GeO_4 легче деформируются. Структуры $\text{Ge}-\text{GeO}_2$ оказались удобными модельными объектами для изучения электронных свойств ДП-структур, но мало пригодными для целей микроэлектроники ввиду плохих электрических параметров пленки GeO_2 и ее химической нестойкости. Попытки использовать в качестве диэлектрика более высокотемпературную нерастворимую в воде тетрагональную модификацию GeO_2 пока не привели к получению качественных диэлектрических пленок. Для развития германиевой микроэлектроники приходится наносить на полупроводник другие диэлектрические соединения (Ge_3N_4 , SiO_2 и др.). Тот же прием используется при создании структур ДП на соединениях $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. При этом возникают дополнительные межфазные границы, что усложняет и без того непростую картину физических процессов в структурах.

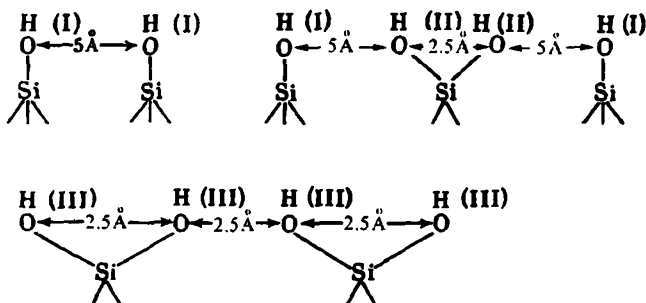
6.1.2. Свободные поверхности оксидов. Контактирующие с атмосферой свободные поверхности всех оксидов всегда гидратированы, т.е. содержат в своем составе молекулы воды и гидроксильные группы. В случае достаточно развитых поверхностей, когда поверхностная концентрация этих группировок велика, они могут быть идентифицированы методами ИК и ЯМР спектроскопии. В области валентных колебаний OH -групп (~ 3 мкм) часто трудно разделить полосы ИК спектра, принадлежащие молекулам H_2O и структурным OH -группам. В этом случае обращаются к деформационным колебаниям (~ 6 мкм), частота которых ($1610-1649 \text{ см}^{-1}$) характерна только для молекул H_2O . В низкотемпературных спектрах протонного резо-

нанса (ЯМР) протоны, принадлежащие OH и H₂O разделяются по параметрам линии поглощения.

Рассмотрим в качестве примера такую идентификацию линий поглощения в ИК и ЯМР спектрах для наноструктур аморфного SiO₂ — рис.4.13 и 4.15.

Молекулы H₂O. Присутствуют два типа молекул: 1) молекулы H₂O, связанные с поверхностью слабыми водородными связями, которые полностью разрушаются при термовакуумных обработках в области $T_g = 350\text{--}450\text{K}$; им соответствует широкая полоса поглощения в ИК спектре с максимумом в области $\nu_B \approx 3400\text{--}3450\text{ см}^{-1}$ рис.4.13, а и в; 2) молекулы (H₂O)_к, связанные с атомами Si прочными координационными связями, удаляются в вакууме при температуре $T_g = 500\text{--}600\text{K}$. Им соответствует полоса $\nu_{\text{vib}}^K = 3550\text{ см}^{-1}$ (рис.4.13, в).

Гидроксильный покров поверхности SiO₂ крайне неоднороден и, согласно ИК и ЯМР спектрам, состоит из кластеров по крайней мере 3 различных типов OH-групп:



(6.1)

Одиночным группам OH(I) отвечает полоса $\nu_{\text{OH}}'' \approx 3750\text{ см}^{-1}$. Она начинает заметно уменьшаться при $T_g > 1000\text{K}$. Группам OH(II) и OH(III) соответствует низкочастотный хвост валентных колебаний с плохо выраженным максимумом в области $\nu_{\text{OH}}'' \approx 3660\text{ см}^{-1}$. Наиболее естественно эта асимметрия полосы объясняется неупорядоченностью поверхности SiO₂.

Тетраэдрические структуры SiO₄ устойчивы, когда соседние тетраэдры имеют только общие вершины — рис.6.2, а и б. При деформации поверхности и уменьшении равновесного угла θ между тетраэдрами за счет регибридизации связей происходит изменение длин и углов связей в самих тетраэдрах. Предельные углы перехода от одной к другой гибридизации видны на рис.6.1. При этом изменяются эффективные заряды атомов кремния $q_{\text{эф}}$. Заметим, что за счет гидратации поверхности величины $q_{\text{эф}}$ отличны от соответствующих величин в объеме SiO₂. Деформации тетраэдров не только изменяют

$q_{\text{эф}}$, но и влияют на силовые константы связей Si—OH и Si:H₂O. Самая высокочастотная полоса ν_{OH}' , вероятнее всего, относится к неискаженным тетраэдрам (рис.6.2,а). Интенсивности полос ν_{OH}'' и ν_{vib}^k при деформации изменяются. Последнее показывает, что геометрическая неоднородность поля деформаций, а также химическая заря-

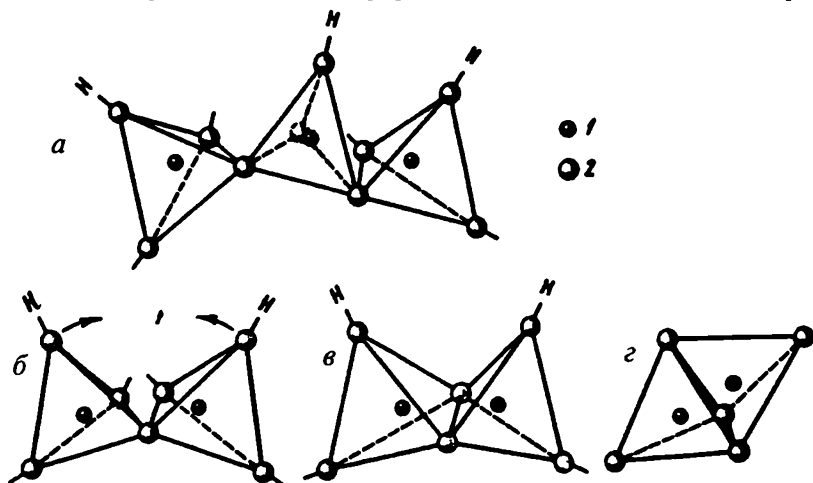
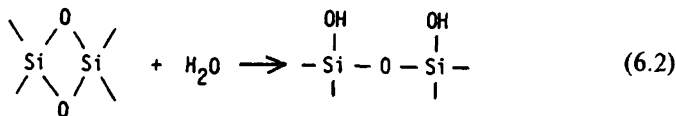


Рис.6.2. Схемы расположения тетраэдров SiO₄ на поверхности SiO₂.
1 — атомы Si, 2 — атомы кислорода

довая неоднородность взаимосвязаны. Конфигурации, когда соседние тетраэдры будут иметь общие ребра (рис.6.2,б) или грани (рис.6.2,в), являются крайне неустойчивыми из-за возрастающих сил отталкивания между атомами Si. При соприкосновении таких перенапряженных силиконовых мостиков с молекулами воды происходит частичное восстановление гидроксильного покрова



Сходный характер искажения поверхностных элементарных ячеек при гидратации поверхности наблюдался в оксидных пленках GeO₂ на германии, а также в некоторых оксидах металлов (TiO₂, Al₂O₃). Атомы в центрах деформированных и гидратированных ("дефектных") ячеек, обладающие наибольшими положительными значениями $q_{\text{эф}}$, могут образовывать координационные связи с моле-

кулами воды $(\text{H}_2\text{O})_k$. Эти молекулы существенно протонизированы и выполняют функций *протонодонорных центров адсорбции* (ПД-центры), как мы покажем в гл. 7 и 8, играющих важнейшую роль в адсорбционных и электронных процессах, протекающих на реальных поверхностях.

При более высоких температурах термовакuumных обработок, а также при воздействии на поверхность высокоэнергетического облучения, помимо дегидратации поверхности, начинаются процессы декомпозиции приповерхностного слоя, приводящие к нарушению его стехиометрии и возникновению системы точечных дефектов. При высоких T_g из-за большей подвижности поверхностных атомов будут протекать реакции аннигиляции дефектов и их сегрегация. Обратимся для определенности к уже рассмотренной реальной поверхности оксидов и оксидных пленок.

В случае дегидратации весьма чистого SiO_2 основным продуктом поверхностной реакции является вода, что подтверждается данными масс-спектроскопии. Дегидратация осуществляется за счет взаимодействия гидроксильных типа II и III (6.1), при этом образуются силоксановые перенапряженные мостики — (6.2). При $T_g > 1000$ К реакция удаления гидроксильных становится практически полностью необратимой. На поверхности возникают новые активные центры, способные необратимо хемосорбировать кислород. Скорее всего, это трехкоординированные атомы кремния $\geq \text{Si}^\cdot$ возникающие при удалении с поверхности

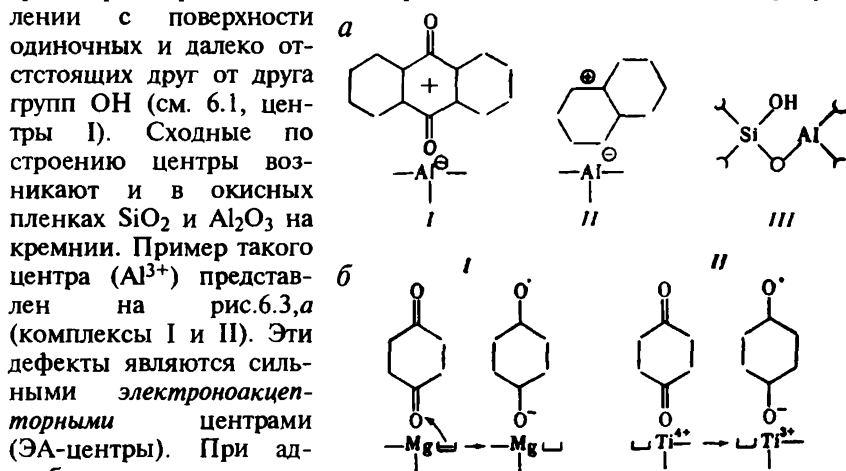


Рис.6.3. Схемы электроно-акцепторных (а) и электроно-донорных (б) центров на поверхностях оксидов

лы, которые можно идентифицировать либо по электронным спектрам, либо методом ЭПР. Например, молекулы хинонов (рис.6.3,а, комплексы I и II) дают характерный сигнал ЭПР с СТС от ядер Al (спин ядра 5/2). Такие молекулы-зонды часто применяются для обнаружения ЭА-центров на свободных поверхностях.

Кислородные вакансии в поверхностных слоях оксидов часто выполняют функции доноров электронов — электронодонорные центры (ЭД). В качестве молекул-зондов для этих центров используют молекулы с высоким сродством к электрону, например, парабензохинон (*p*-Бх) или кислород. При захвате электрона, локализованного на вакансии, такие молекулы становятся анион-радикалами — рис.6.3,б (комплекс I). Если атом, соседний с кислородной вакансией, обладает низким окислительно-восстановительным потенциалом, то может измениться зарядовое состояние этого атома. Например, в TiO_2 , $\text{Ti}^{4+} + e \rightarrow \text{Ti}^{3+}$. Ион Ti^{3+} парамагнитен и дает характерный сигнал ЭПР. Исследования ЭПР ионов Ti^{3+} в объемной фазе, а также аннигиляции позитронов на кислородных вакансиях, показывают, что электронная плотность неспаренного электрона равномерно размазана между ионом и вакансией. Схема образования анион-радикала бензохинона на таких центрах показана на рис.6.3,б (II). Весьма точно направление переноса электрона в комплексе центр — молекула можно оценить из значений энергий ионизации (I) и сродства к электрону (ξ).

6.1.3. Межфазные границы. Электронные процессы, разыгрывающиеся на реальных поверхностях полупроводников и в структурах ДП, в значительной мере определяются строением межфазной границы полупроводника с его оксидной пленкой. Мы, как и прежде, ограничимся системами Si-SiO₂ и Ge-GeO₂. Трудно представить возможность образования достаточно упорядоченной границы двух различающихся по своей структуре твердых фаз (полупроводник и его оксид), контактирующих с помощью строго направленных химических связей. Такое сочленение должно привести к появлению дислокаций "несоответствия" и деформации валентных углов и длин связей в переходной области. Неизбежные при окислении флуктуации диффузионных потоков реагирующих веществ, присутствие в них воды и связанные с этим процессы гидратации будут способствовать образованию структурно и химически неоднородной межфазной области.

Обратимся к реальной поверхности кремния, сформировавшейся после химического травления кристалла. Адсорбция кислорода приводит к отрицательному заряджению поверхности Si. Поскольку кислород не взаимодействует с SiO₂, приходится допустить, что на поверхности имеются недоокисленные участки самого кремния, т.е. реальная поверхность "пятниста". Последнее может быть связано с

низким коэффициентом прилипания кислорода на кремнии ($k_s \approx 10^{-3} - 10^{-2}$) и с присутствием на поверхности участков с тупиковыми силоксеновыми связями $\text{Si}=\text{O}$, а после травления во фторсодержащем травителе — фторными ($\text{Si}-\text{F}$) и оксифторидными ($\text{Si}-\text{OF}_2$) группами, блокирующими часть активных центров окисления кремния. Наличие таких группировок, оставшихся после травления, подтверждено прямыми данными ИК спектроскопии. Образование силоксеновых комплексов также следует из экспериментов по окислению атомарно-чистой поверхности кремния [P10].

В литературе по микроэлектронике широко распространено мнение, что вблизи границы с кремнием присутствует монооксид кремния SiO , либо комплексы SiO_x , где $x < 2$. Такой вывод ничем не подтвержден. Существование устойчивой твердой формы SiO невозможно, поскольку гибридные связи в ней — π - и σ -связи, как в молекуле CO . Комплексы SiO_x нестабильны и при комнатных температурах распадаются на Si и SiO_2 .

Структурная и химическая неоднородность реальной поверхности оказывает заметное влияние на процессы термического (или анодного) окисления кремния и свойства его оксидных слоев, в которых появляются значительные внутренние напряжения. В тонких пленках (до ~ 100 нм) возникающие деформации в основном определяются напряжениями в приповерхностном слое самого кремния, в толстых оксидных слоях термически окисленного кремния (> 500 нм) — разностью коэффициентов термического расширения Si и SiO_2 . Иногда энергия деформации связей достигает $0,1 - 0,15$ эВ и сильно зависит от температуры окисления и темпа охлаждения образца, а также от кристаллографической ориентации поверхности окисляемого кристалла.

Для изучения неоднородности в направлении нормали к поверхности, т.е. профилограмм пленки, обычно используется послойное травление. Однако при травлении изменяется как структура, так и химический состав следующих, лежащих ниже слоев. Такие профилограммы дают лишь весьма качественные сведения о неоднородности пленок.

Ажурная структура кристаллических и аморфных модификаций SiO_2 построена из колец, состоящих из кремний-кислородных тетраэдров. В α -кварце это шестичленные кольца, в аморфном кварцевом стекле число звеньев в кольцах может существенно изменяться — рис.6.4. Предполагается, что в пленках SiO_2 кольцеобразные структуры ориентируются преимущественно параллельно поверхности кремния. При этом окна этих колец образуют субмикроскопические ($0,5 - 1$ нм) каналы, которые ответственны за транспорт небольших по размерам атомов (H , He) и ионов (Li^+ , Na^+) через пленку. Не исключено, что эти каналы играют важную роль и при окислении кремния.

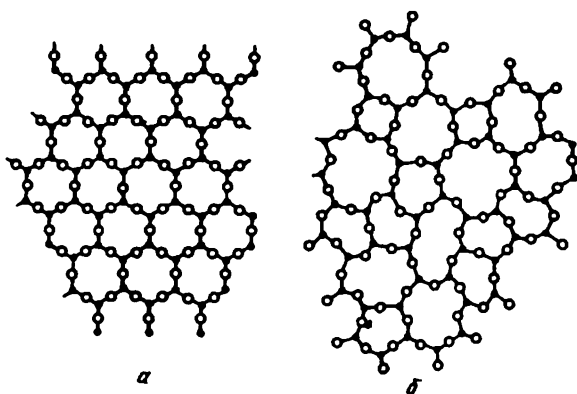


Рис. 6.4. Схема строения кристалла кварца (а) и аморфного кварцевого стекла (б)

Оценки показывают, что плотность каналов в пленке термически окисленного кремния достигает 10^8 – 10^9 см⁻². Деформации в пленке оказывают сильное влияние на параметры пористой структуры.

К интересным результатам приводят измерения профилограмм химических сдвигов ($\Delta E_{хим}$) Si_{2p} и Si_{1s} в рентгеновских фотоэлектронных спектрах (см. п.4.4.1).

При переходе от кремния к его окислу пик Si_{2p} сдвигается на ~ 4 эВ. Теоретически анализировались изменения $\Delta E_{хим}$ при вариации углов между кремний-кислородными тетраэдрами ($Si-O-Si$) и образовании n -членных кольцевых структур (рис.6.4), а также соответствующий относительный перенос электронной плотности Δn с Si на O, в расчете на одну связь — рис.6.5. Как мы указывали в п.6.1.1, максимум распределения углов в пленках SiO_2 лежит в области $\theta_{max} = (147 \pm 17)^\circ$. Из рис.6.5 видны существенные изменения $\Delta E_{хим}$ и Δn при отклонении θ от этого значения. Вариации Δn соответствуют значительным колебаниям величин эффективных зарядов на

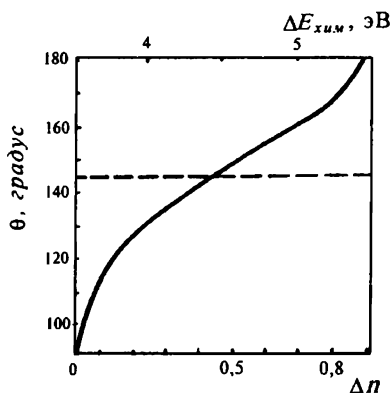


Рис. 6.5. Изменения химического сдвига $\Delta E_{хим}$ линии Si_{2p} в спектре РФЭС и относительного переноса электронной плотности с кремния на кислород (в расчете на одну связь) Δn при вариации угла θ между кремний-кислородными тетраэдрами [25]

атомах Si и O, что указывает на зарядовую гетерогенность межфазной области. Предполагается, что в пределах 3 нм переходного слоя окисной пленки существует случайная сетка из 4, 6, 7 и 8-членных колец тетраэдров SiO_4 . Подобные кольца присутствуют в ряде силикатов: $\theta = 144^\circ$ и $n = 6$ для α -кварца, $\theta = 120^\circ$ и $n = 4$ для коэзита, $\theta = 154^\circ$ и $n = 5,7$ и 8 для ксатита, $\theta = 165^\circ$ и $n = 7, 8$ и 9 для β -кристобаллита. Другими словами, допускается присутствие вблизи поверхности кремния оксидов типа Si_2O_3 , SiO и Si_2O , объясняющих дефицит кислорода. К таким же идеям приходят и исследователи профиля валентных колебаний Si—O—Si связей в ИК спектрах (МНПВО) [P17].

Последние квантовохимические расчеты показывают, что аморфная пленка SiO_2 не является чисто хаотическим равномерным распределением тетраэдров SiO_4 , а представляет собой случайное распределение деформированных кластеров полиморфных кристаллических модификаций диоксида кремния (α -кварца, кристобаллита и тридимита). Расчеты бинарной функции распределения (соотношение (4.10)), полученной из спектров дифракции рентгеновского излучения, нейтронов и электронов, качественно подтверждают такое кластерное строение. Интересно отметить обнаруженные аномалии в поверхностных и объемных свойствах пленок SiO_2 при температурах, близких к фазовым переходам $\alpha \leftrightarrow \beta$ -кристобаллита (500–600 К). Последнее лучше объясняется кластерной структурой. Размеры кластеров существенно зависят от условий окисления: от 10 нм для толстых пленок на термически окисленном кремнии до $\approx 0,1$ нм для тонких пленок. Не исключено, что присутствие в структуре аморфной SiO_2 кластеров кристаллических модификаций ответственно за слабые электрострикционные и пьезоэлектрические эффекты в толстых пленках SiO_2 .

Для определения химического состава переходного слоя и его структуры привлекались практически все описанные в гл.4 методы диагностики поверхности. Исследования оже-спектров (ЭОС) в сочетании с ионным послойным стравливанием поверхности указывают на избыточное, по сравнению со стехиометрическим составом SiO_2 , содержание атомов кремния в межфазной области, которое достигает величины $(0,5\text{--}2) \cdot 10^{-2} \text{ м}^{-2}$.

Пока еще преждевременно строить детальную количественную модель межфазной границы Si— SiO_2 (Ge— GeO_2). Даже средние размеры этой области по данным разных методов колеблются в весьма широких пределах — от 0,3 до 3–5 нм. Они зависят от выбора физического параметра, по которому измерялся профиль. Можно только в общих чертах представить межфазную область как непрерывный переход от дефектной внешней поверхности монокристалла кремния к сильно неупорядоченному и разрушенному слою, содержащему фрагменты кремний (германо)-кислородных тетраэдров с различной координацией атомов кислорода, скопления атомов самого

кремния (германия), кислородные вакансии, а также примесные атомы. Этот слой по мере удаления от границы постепенно переходит в структуру разупорядоченного стехиометрического SiO_2 (GeO_2). Концентрация примесных и собственных дефектов убывает в этом же направлении.

Благодаря развитым полям деформаций в переходной области последняя, по-видимому, является стоком подвижных дефектов как из полупроводника, так и из его оксида. Вакансионные дефекты снижают напряжения на межфазной границе, упругие взаимодействия стимулируют реакции между дефектами и их ассоциацию в более сложные комплексы (Литовченко, Смирнов).

Значительно менее подробно изучены межфазные границы с металлом в слоистых структурах МДП и барьерах Шоттки (МП). Обычно в качестве металлического затвора в МДП-электронике используется алюминий. Еще Вернадский показал, что атомы Al могут изоморфно замещать атомы Si, образуя широкий класс алюмосиликатов, с составом $(\text{SiO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$. Действительно, с помощью ЭОС и РФЭС на межфазной границе Al– SiO_2 были зарегистрированы фаза $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ или, в зависимости от условий напыления металла, фазы алюмосиликатов толщиной от 10 до 70 нм. Методами масс-спектропии вторичных ионов было доказано проникновение отдельных атомов Al на глубину до 100 нм в оксидную пленку SiO_2 . Атомы Al снимают частично или полностью *дл-по*-взаимодействия в силоксановых мостиках (рис.6.1). В трехкоординированном состоянии, как мы уже отмечали, эти атомы представляют мощные ЭА-центры (рис.6.3,а комплекс III). Также изоморфно замещают кремний в SiO_2 и атомы B, P, Sb и др. Ряд элементов переходной группы образуют с кремнием весьма устойчивые и прочные силициды. Они стали широко применяться в качестве тонких диэлектрических прослоек в контактах Шоттки.

6.2. Электронная структура слоистых систем полупроводник–оксид

Будем придерживаться той же последовательности изложения, как и в предыдущем разделе, и рассмотрим электронную структуру оксидной пленки в модельной системе Si– SiO_2 . Поскольку все многообразие свойств кристаллических и аморфных модификаций SiO_2 в основном определяется широкой вариацией углов θ между кремний-кислородными тетраэдрами при малых изменениях параметров самих тетраэдров, для теоретического построения их зонной диаграммы широко применялся метод сильной связи с короткодействующим потенциалом взаимодействия. Такие расчеты для α -кварца показали, что его валентная зона состоит из трех подзон: самая нижняя (шириной 1,5–3 эВ) в основном образована 2s орбиталями кислорода с небольшой примесью 2p состояний и 3s состояний Si; средняя

подзона — связывающими $2p$ орбиталями кислорода (ширина 5–8 эВ) и верхняя заполненная подзона (шириной 2–4 эВ) — $2p$ несвязывающими орбиталями кислорода. Зона проводимости в основном сформирована s и p состояниями Si, а ее ширина определяется вкладом $2s$ орбиталей кислорода. Ширина запрещенной зоны E_g для непрямых переходов в α -кварце по данным разных авторов составляет $\approx 8,7$ – $9,2$ эВ; для прямых оптических переходов в точке Γ зоны Бриллюэна $E_g = 11,65$ эВ, что хорошо согласуется с экспериментом ($E_g = 11,67$ эВ).

Широкий диапазон вариаций углов θ приводит к флуктуациям эффективных зарядов атомов кремния $q_{эф}$ в аморфных пленках SiO_2 и на их межфазных границах. Кооперативные случайные поля, созданные этими зарядами, согласно теории неупорядоченных систем вызывают отщепление от границ разрешенных зон плотных хвостов локализованных состояний (рис.2.16). Наиболее яркие максимумы плотности локализованных состояний в запрещенных зонах SiO_2 и Si возникают при стехиометрических нарушениях в SiO_2 и при разрыве связей в кремнии.

Существуют два простых способа определения высоты энергетических порогов, отделяющих полупроводник от диэлектрика в ДП-структурах.

1. Метод оптического заряжения ловушек диэлектрика (ЛД) путем фотоинжекции свободных носителей заряда из полупроводника — рис.6.6,а. Надбарьерные переходы электронов из валентной зоны Si сопровождаются отрицательным зарядением электронных ловушек диэлектрика (ЛД⁻), инжекция дырок приводит к положительному за-

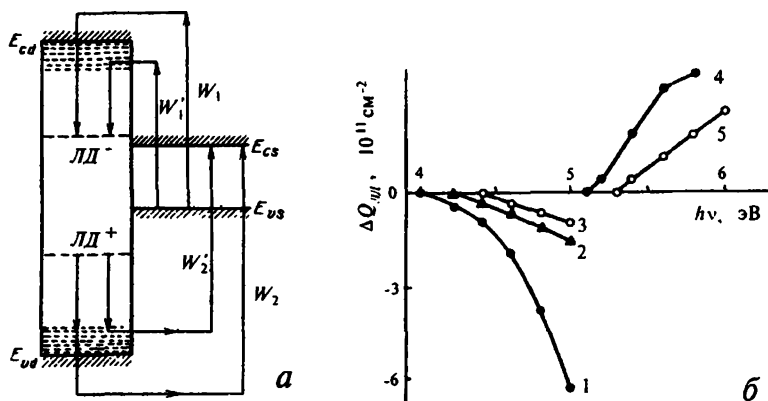


Рис.6.6. а) Зонная схема структуры Si-SiO₂. Потолок валентной зоны полупроводника E_{vs} и диэлектрика E_{vd} и, соответственно, дно зоны проводимости (E_{cs} и E_{cd}). Пунктиром показаны "хвосты" локализованных состояний в запрещенной зоне SiO₂. б) Спектры оптического заряжения поверхности образцов Si-470 (1-3) и Si-570 (4 и 5) при температуре измерений (T , К): 370 (1), 290 (2), 210 (3), 400 (4) и 300 (5) [26]

ряжению ловушек для дырок (ЛД^+), что адекватно переходам электронов из ЛД^+ в полупроводник.

Оказалось, что пороги перехода носителей заряда из полупроводника в диэлектрик зависят от температуры. Проиллюстрируем это на примере отрицательного заряжения ЛД^- — рис. 6.6,б (кривые 1–3). С понижением T пороги отрицательного заряжения растут. Аналогичное повышение порога можно было достичь, уменьшая время освещения образца. На основании детальных измерений оптического заряжения ЛД и кинетики заряжения было показано, что низкоэнергетические пороги W_1' соответствуют заряжению через хвосты состояний — пункт на рис. 6.6,а. Характер температурной зависимости объясняется прыжковым механизмом переноса заряда (см. 2.7.3) $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E_H/kT)$, где ΔE_H — энергия активации перескока. Теория показывает, что внешние электрические поля влияют на константу переноса электронов по прыжковому механизму. При низких температурах, когда $E_H \gg kT$, транспорт электронов протекает по зоне проводимости оксида кремния. Порог $W_1 = 4,5$ эВ характеризует границу зоны проводимости оксида. Аналогично, порог дырочных переходов W_2 соответствует потолку валентной зоны оксида.

Зная пороги W_2 и W_1 , а также величину E_g кремния, легко определить ширину запрещенной зоны SiO_2 . Она оказалась близкой к значению 8,8 эВ. Подобные оценки для системы Ge-GeO_2 привели к величине $E_g = 5,7$ эВ, что согласуется с данными для гексагональной модификации GeO_2 .

Протяженности хвостов $\Delta W_c = W_1 - W_1'$ и $\Delta W_v = W_2 - W_2'$ являются косвенным отражением степени разупорядоченности оксидных пленок. Для реальных (травленных) поверхностей с естественным окислом длина хвоста для GeO_2 ($\Delta W_c^{\text{Ge}} = 0,5\text{--}1$ эВ) меньше, чем для SiO_2 ($\Delta W_c^{\text{Si}} = 1,5\text{--}1,8$ эВ).

Протяженность хвостов существенно изменяется в процессах гидратации и дегидратации оксидных пленок, а также при их легировании путем ионной имплантации или термодиффузии ионов. Причиной этого, скорее всего, являются изменения амплитуд локальных электрических полей $E_{\text{лок}}$ а также их распределения в пленке.

2. Метод фотоинжекционных токов также широко используется для построения энергетической диаграммы гетеропереходов. Величина сквозного тока I_ϕ фотоинжектированных носителей заряда через МДП структуру при постоянном потоке квантов света в первом приближении равна

$$I_\phi \cong A(h\nu - W)\rho, \text{ где } W = W_0 - aV^{1/2}. \quad (6.3)$$

Здесь A — коэффициент, слабо зависящий от $h\nu$, W — высота потенциального барьера, преодолеваемого носителями заряда при

(Ge) в случае вакуумных прогревов структур при высоких температурах, при воздействии на них рентгеновского и γ -облучения, ионной имплантации и электронной бомбардировки (энергия электронов больше 30 кэВ). В результате таких воздействий происходят разрывы напряженных в аморфной структуре кислородных мостиков Si—O—Si — рис.6.8,а.

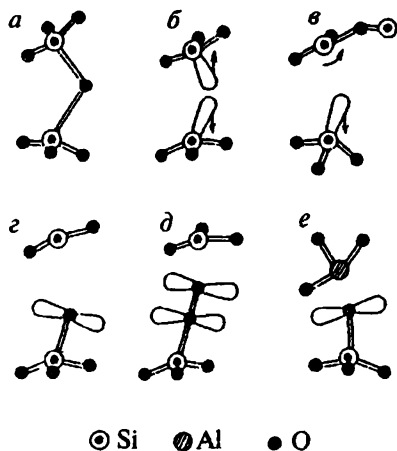


Рис.6.8. Основные дефекты в SiO_2

модельствием с изотопами Si^{29} , обладающими ядерным магнитным моментом.

Наиболее устойчива конфигурация E' -центра, когда орбиталь одного из неспаренных электронов Si сдвинута в сторону плоскости орбиталей кислорода — рис.6.8,в. Таким образом, возможны два состояния центров: E_1' и E_2' , различающиеся по энергии всего на 0,1 эВ. Допускается, что E_2' -центр возникает при переходе атома кислорода в междоузлие, а для E_1' -центра возможно слабое связывание неспаренного электрона с помощью π -связи с атомом кислорода. Для оксида кремния параметры ассиметричного сигнала ЭПР — $g_1 = 2,0017$, $g_2 = 2,0005$, $g_3 = 2,0003$ и $\Delta H = 0,2-0,3$ мТл, для оксида германия $g = 0,0025$ и $\Delta H = 0,3-0,4$ Тл. Поскольку g -тензор неспаренного электрона E' -центра слабо зависит от ближайшего окружения, на параметры сигнала ЭПР мало влияет вид облучения или условия термовакuumных обработок. Профилограммы E' -центров, определенные по данным ЭПР, оптическим спектрам и ЭОС показывают, что, в зависимости от условий образования ДП-структур, центриод распределения этих ловушек лежит на расстоянии 3–5 нм от поверхности Si (Ge) — рис.6.7.

имплантации и электронной бомбардировки (энергия электронов больше 30 кэВ). В результате таких воздействий происходят разрывы напряженных в аморфной структуре кислородных мостиков Si—O—Si — рис.6.8,а. Неспаренные электроны этих связей находятся на sp^3 -гибридных орбиталях атомов Si (рис.6.8,б), а освободившийся атом кислорода уходит в решетку. В однократно ионизованном состоянии такой центр становится парамагнитным. Прямое доказательство такого строения центра дает анализ СТС спектров ЭПР от неспаренного электрона, обусловленной его взаи-

E' -центры являются центрами захвата инжектированных из полупроводника дырок, т.е. ловушками LD^+ . При захвате дырки "распаривается" электронная пара на E' -центре (рис.6.8,б) и возникает сигнал ЭПР от неспаренного электрона. Имеется хорошая корреляция между величиной положительного заряда Q_{LD^+} и интенсивностью сигнала ЭПР.

б) Протононосодержащие дефекты. Данные ИК спектроскопии (МНПВО, рис.4.14) указывают на присутствие в оксидных пленках кремния гидроксильных $Si-OH$ и гидридных $Si-H$ группировок. Концентрация первых достигает $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$, вторых 10^{20} см^{-3} . Эти группировки были зафиксированы в спектрах вторичных ионов (МСВИ) при использовании ядерных реакций (изотопное замещение ^{17}O на ^{18}O). Во всех случаях их концентрация возрастала при приближении к межфазной границе.

В слоях SiO_2 , полученных окислением во влажном кислороде, были замечены сигналы ЭПР с $g_1 = 2,0010$, $g_2 = 2,0095$, $g_3 = 2,0780$ и $\Delta H = 0,2 \text{ мТл}$, приписываемые POH -центрам, включающим в себя радикал кислорода и соседнюю OH -группу $3OSiO^{\bullet} \dots HOSi^{\bullet}$ — рис.6.8,г. При окислении кремния в сухом кислороде часто наблюдался сигнал ЭПР с параметрами $g_1 = 2,0014$, $g_2 = 2,0074$, $g_3 = 2,0057$ и $\Delta H = 0,2 \text{ мТл}$, приписываемый перекисному POO -центру типа $2OSiO \dots O \dots Si^{\bullet}$ (рис.6.8,д), который легко гидратируется.

Часть всех этих протононосодержащих группировок выполняет функции центров захвата инжектированных электронов — LD^- . Действительно, дегидратация уменьшает их концентрацию, регидратация частично восстанавливает. В литературе эти центры часто отождествляются с $Si-OH$ группами, что не вполне подтверждается совместными измерениями изменений заряда Q_{LD^-} , ИК и ЭПР-спектров. По-видимому, структура LD^- более сложная. Заметим, что адсорбция молекул с сильным сродством к электрону (например, O_2 , NO , NO_2 , $n\text{-}Bx$) также приводит к росту концентрации LD^- .

Поскольку LD обмениваются зарядами с полупроводником, мы их относим к ПЭС структуры полупроводник-диэлектрик, подчеркивая трехмерный характер распределения поверхностных состояний. По отношению к полупроводнику LD обладают аномально малыми сечениями захвата, $c_{n,p} = 10^{-28} - 10^{-27} \text{ см}^2$. Характерные времена релаксации заряда для них часто превышают $\tau \approx 10^3 - 10^4 \text{ с}$. Вероятности захвата зависят от высоты барьера (W_1 , W_2) и механизма транспорта носителей заряда в оксиде. По отношению к оксиду, при возбуждении его электронной подсистемы жесткими квантами, LD могут являться быстрыми состояниями.

Помимо электронно-дырочных ловушек $LD^{\pm}$, в окисной пленке присутствует значительное количество различных ионов, по-

павших в нее в процессах окисления и травления. В случае МДП-структур источником ионов является металлический электрод. Согласно данным ЭОС, МСВИ и РОР наиболее распространенным типом ионов в кремниевых структурах являются ионы Na^+ , обладающие достаточно высокой подвижностью. Большая часть ионов находится в связанном состоянии, образуя ионные соединения с мостиковым кислородом (рис.6.8,а) типа $\text{Na}^+ \text{O}^- \text{--Si} \leq$. Распределение таких ионов имеет максимумы у внешней свободной поверхности и на межфазной границе (Литовченко, Романова, 1978). Примесные атомы трехкоординированного Al^+ изоморфно замещают атомы Si — рис.6.8,е. Примесные связанные ионы изменяют пороги оптического заряжения структур диэлектрик–полупроводник и даже меняют его знак.

Другая часть ионов, особенно легких (H^+ , Li^+ , Na^+) сохраняет свою подвижность в оксиде. Они вносят определенный вклад в перенос заряда при функционировании приборов на основе МДП-структур, в частности, в гистерезисные явления.

6.3.2. Медленные электронные состояния межфазной границы (МСГ). Эта группа состояний наиболее типична для реальных поверхностей полупроводников, находящихся в контакте с атмосферой. В присутствии адсорбированных молекул концентрация МСГ (N_{SS}) может достигать 10^{13} – 10^{14} см^{-2} , что на несколько порядков выше концентрации быстрых состояний (БС). При отсутствии заметного заряда в окисной пленке заряд МСГ часто определяет суммарный заряд поверхности Q_S . Как уже упоминалось в п.2.4.2, характеристическое время релаксации заряда в МСГ колеблется от секунд до часов и сильно зависит от природы и концентрации адсорбированных молекул. Многочисленные эксперименты по заряджению различных полупроводников при адсорбции широкого круга донорных и акцепторных молекул показывают, что по крайней мере значительная часть МСГ имеет адсорбционное происхождение (АПЭС).

Большие времена релаксации МСГ τ_s делают практически невозможным исследование их энергетического спектра методом равновесного эффекта поля, поэтому для определения электрофизических параметров МСГ используют исключительно кинетические методы. С этой целью система МСГ каким-либо способом — например, приложением поперечного электрического поля — выводится из равновесия и исследуется кинетика их перезарядки.

Уже первые эксперименты показали, что релаксация избыточного заряда МСГ ΔQ_{SS} после снятия возмущения неэкспоненциальна даже при малых отклонениях от равновесия и может быть описана эмпирической формулой Коца

$$\Delta Q_{SS}(t) = \Delta Q_{SS}(0) \cdot \exp\left[-(t/\tau_s)^a\right], \quad (6.4)$$

Параметр a обычно (для Ge и Si) принимает значения от 0,3 до 0,6. Постоянная времени τ_s уменьшается с ростом температуры по закону:

$$\tau_s = \tau_{s0} \cdot \exp(\Delta E_\tau / kT). \quad (6.5)$$

Эффективная энергия активации ΔE_τ как правило находится в пределах 0,3–0,6 эВ. Сильная зависимость темпа перезарядки МСГ от температуры и большие величины τ_s свидетельствуют о том, что при изменении зарядового состояния медленной ловушки преодолевается потенциальный барьер. Оставим пока в стороне вопрос о природе этого барьера.

На однородных участках поверхности кинетика релаксации заряда МСГ при небольших отклонениях от равновесия экспоненциальна

$$\Delta q(t, \tau) = \Delta q_0(\tau) \cdot \exp(-t/\tau), \quad (6.6)$$

где $\Delta q_0(\tau)$ и $\Delta q_0(t, \tau)$ — избыточный заряд МСГ на однородном участке поверхности в начальный и произвольный моменты времени. При туннельном или надбарьерном механизме переноса носителей заряда через барьер $\tau = \tau_0 \exp U$, где τ_0 — константа (τ_0^{-1} — т.н. “частотный фактор”), $U = W/kT$ или d/d_0 при активационном и туннельном переносе; W и d — высота и ширина потенциального барьера, соответственно. Для барьера прямоугольной формы $d_0 = \hbar / \sqrt{8m^*W}$; $\hbar$ — постоянная Планка, m^* — эффективная масса электрона.

На неоднородной поверхности высота и ширина барьера могут флуктуировать. Предположим, что реализуется гауссово распределение барьеров по U (рис.6.9,а):

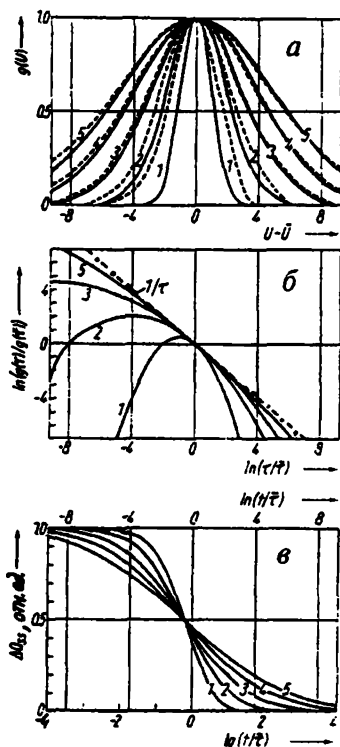


Рис.6.9. а. Гауссовские распределения $g(U)$; б. соответствующие функции $g(t)$; в. кинетические кривые медленной релаксации заряда. Числа на графике указывают величину параметра β в соотношении (6.7). Пунктирные линии (а) — распределения $g'(U)$, полученные графическим дифференцированием кинетических кривых (в) [27]

$$g(U) = \frac{1}{\beta\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(U - \bar{U})^2}{2\beta^2}\right]. \quad (6.7)$$

Здесь $\bar{U}$ — средняя величина U , β — стандартное отклонение U . Из соотношения (6.7) следует, что функция распределения по временам релаксации имеет вид

$$g(\tau) = g(U) \left| dU/d\tau \right| = \frac{1}{\beta\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\ln(\tau/\bar{\tau})^2}{2\beta^2}\right] \frac{1}{\tau}, \quad (6.8)$$

где $\bar{\tau} = \tau_0 \exp \bar{U}$. Кинетика изменения величины избыточного заряда МСГ на неоднородной поверхности $\Delta Q_{SS}(t)$ может быть получена суммированием “элементарных” релаксационных кривых

$$\Delta Q_{SS}(t) \sim \int_0^{\infty} \exp(-t/\tau) g(\tau) d\tau. \quad (6.9)$$

Вид функций $g(\tau)$ и $\Delta Q_{SS}(t)$, соответствующих разным значениям параметра β , показан на рис.6.9, б и в. Видно, что чем более неоднородной является поверхность (т.е., чем больше β), тем в более широком интервале τ спектр времен релаксации может быть аппроксимирован функцией $g(\tau) \approx 1/\tau$ *).

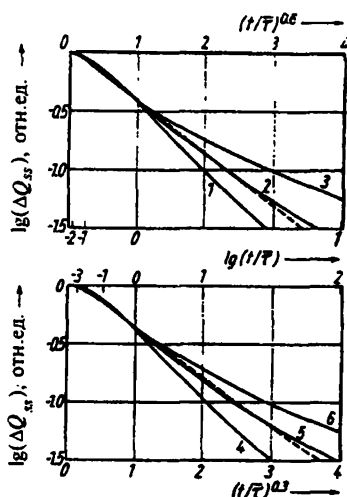


Рис.6.10. Кинетические кривые медленной релаксации, соответствующие гауссовскому распределению $g(U)$. Величина параметра β в соотношении (6.7): 0,71 (1); 1 (2); 1,41 (3); 2 (4); 2,5 (5); 3 (6) [27]

Показанные на рис.6.9, в кинетические кривые в широком диапазоне времени аппроксимируются формулой Коца (6.4), причем величина параметра a тем больше, чем менее однородной является поверхность: для $\beta = 1-1,5$ наилучшая аппроксимация достигается при $a = 0,5-0,6$; для $\beta = 2,5-3$ — при $a = 0,3$ (см. рис.6.10). Поскольку $\tau_s \approx \bar{\tau}$, параметр τ_s имеет физический смысл среднего времени релаксации заряда МСГ на неоднородной поверхности. Для иллюстрации на рис.6.11 представлены кинетики перезарядки МСГ при разных температурах (от 250 до 300K) для типичных значений параметров:

*) Эта функция замечательна тем, что хорошо описывает низкочастотные (типа $1/f$) шумы в полупроводниковых приборах (см. также п. 8.3.4).

$\bar{W} = 0,5$ эВ и $\bar{\tau}(300\text{K}) = 100$ с. Видно, что в диапазоне времени 1 с – 17 мин зависимости $\Delta Q_{SS}(t)$ спрямляются в координатах $\lg \Delta Q_{SS}$ и $t^{0.3}$; причем во всем температурном интервале $\tau_s \equiv \bar{\tau}$. Следовательно, величина ΔE_τ в соотношении (6.5) по физическому смыслу не что иное, как средняя энергия активации процесса перезарядки МСГ ($\Delta E_\tau = \bar{W}$).

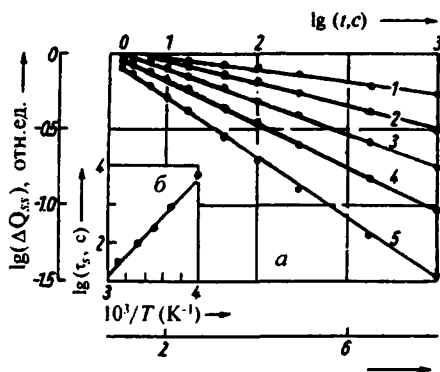


Рис.6.11. а. Кинетика медленной релаксации при температурах: 250 (1), 270 (2), 280 (3), 300 (4), 320 К (5); б. Зависимость от температуры параметров τ_s (точки) и $\bar{\tau}$ (сплошная линия) [27]

Детальный анализ показывает, что описание экспериментальных кинетик медленной релаксации в рамках параметров эмпирического соотношения (6.4) не позволяет получить информацию о функции распределения $g(U)$ потенциальных барьеров по высоте W или толщине d . Вид функции распределения $\Delta q_0(U)$ может быть получен дифференцированием кинетической кривой $Q_{SS}(\ln t)$

$$\Delta q_0(U) \sim |dQ_{SS}(t')/d(\ln t')|. \quad (6.10)$$

Здесь величины U' и t' связаны соотношением: $U' = \bar{U} + (\ln t' - \ln \bar{t})$. Для определения $\bar{\tau}$ не обязательно представлять кинетику медленной релаксации в координатах Коца: из рис.6.9,в следует, что половина избыточного заряда МСГ стекает за время $\tau_{1/2} \approx 0,6 \bar{\tau}$. Соответственно, средняя величина энергии активации $\bar{W}$ может быть найдена из температурной зависимости $\tau_{1/2}$.

Формула (6.10) справедлива, если ширина распределения $\Delta q_0(U)$ существенно больше $\Delta U \approx 5$. Для иллюстрации возможных погрешностей на рис.6.9,а пунктиром показаны функции распределения $g'(U)$, получающиеся графическим дифференцированием кинетических кривых, представленных на рис.6.9,в. Видно, что удовлетворительное согласие с истинными гауссовскими функциями распределения $g(U)$ достигается для $\beta \geq 2,5$. В случае более "узких" распределений целесообразно непосредственно сравнивать экспериментальные кинетики медленной релаксации с теоретическими кривыми.

Анализ типичной кривой релаксации заряда МСГ на реальной поверхности кремния при адсорбции паров воды будет проведен в гл. 8 (рис.8.7). Такой же характер релаксации наблюдается и на

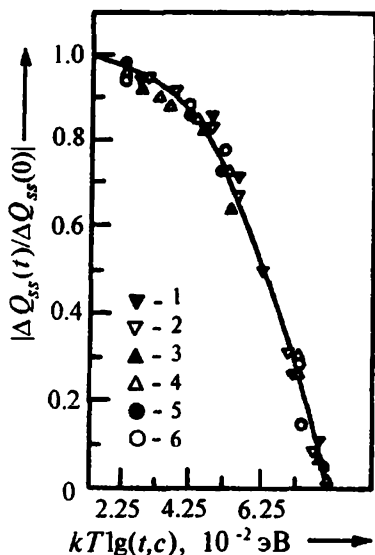


Рис.6.12. Инвариантность кинетических кривых медленной релаксации. Температура измерений: 252 (1), 265 (2), 273 (3), 296 (4), 300 (5), 310 К (6) [28]

Средняя высота потенциального барьера, преодолеваемого носителями заряда при захвате на МСГ вычисляется из температурной зависимости времени стекания половины избыточного заряда МСГ ($\Delta E_t \approx 0,7$ эВ).

Реакция системы МСГ на внешние воздействия определяется не только кинетическими параметрами, но также их энергетическим спектром. Теоретический анализ показывает, что при небольших отклонениях от равновесия ($\Delta Y_S < 1$) перезарядка МСГ после включения поперечного электрического поля должна происходить по тому же закону, что и после его выключения, но к новому равновесному состоянию — см. рис.6.13. Действительно, при большой концентрации МСГ кривые релаксации заряда к исходному значению $Q_{SS}^{(0)}$ после включения и выключения поля идентичны, поскольку практически весь индуцированный полем на поверхности заряд локализуется на МСГ. При меньших концентрациях МСГ новое равновесное значение $Q_{SS}^{(1)}$ может существенно отличаться от исходного $Q_{SS}^{(0)}$. В этом

германии. При этом в начальной стадии заполнения поверхности адсорбированными молекулами форма кривых релаксации не изменяется. Это означает, что вид функции распределения $g(U)$ при изменении величины адсорбции при малых заполнениях сохраняется. Сопоставление с теоретическими кривыми релаксации как для Si, так и для Ge показывает, что наилучшее согласие с экспериментом достигается в предположении гауссовского распределения с параметром $\beta = 1/\sqrt{2}$.

Инвариантность кинетических кривых, снятых при разных температурах, в координатах ΔQ_{SS} и $kT \lg t$ (см. рис.6.12) свидетельствует, что главной причиной неэкспоненциальности медленной релаксации в данном случае является распределение потенциальных барьеров по высоте.

случае кинетические кривые релаксации $\Delta Q_{SS}(t)$ относительно $Q_{SS}^{(0)}$ после включения и выключения поля различаются. В то же время кривые перезарядки МСГ при включении поля $\Delta Q'_{SS}(t) = Q_{SS}(t) - Q_{SS}^{(1)}$ и после его выключения $\Delta Q''_{SS}(t) = Q_{SS}(t) - Q_{SS}^{(0)}$ должны быть абсолютно идентичны — рис.6.13,а.

Обычно непосредственное измерение величины $Q_{SS}^{(1)}$ невозможно из-за длительности процессов медленной релаксации. К тому же при длительном выдерживании поверхности "под полем" могут протекать необратимые процессы электроадсорбции, дрейфа ионов и протонов. Можно, однако, довольно точно

определить $Q_{SS}^{(1)}$, используя идентичность функциональных зависимостей $\Delta Q'_{SS}(t)$ и $\Delta Q''_{SS}(t)$ — рис.6.13,б. Зная соответствующие изменения поверхностного потенциала, можно вычислить концентрацию заряженных медленных состояний N^*_{SS} . Если провести такие измерения при нескольких температурах, то по зависимости $\lg N^*_{SS}$ от $1/T$ можно определить положение эффективного энергетического уровня МСГ E_r^{ϕ} в зонной схеме поверхности кристалла и соответствующую полную их концентрацию — N_{SS} (рис.6.14). Величина N_{SS} , как уже отмечалось, может достигать значений 10^{13} – 10^{14} см $^{-2}$. При таких концентрациях средние расстояния между МСГ много меньше длины дебаевского экранирования, кулоновские поля заряженных МСГ перекрываются и их спектр носит типичный для неупо-

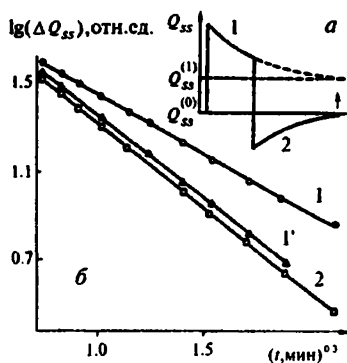


Рис.6.13. Кинетика медленной релаксации после включения (1) и выключения (2) поперечного электрического поля в обычных (а) и "спрямленных" (б) координатах. Прямая 1' — релаксация после включения поля к новому равновесному заряду $Q_{SS}^{(1)}$ [29]

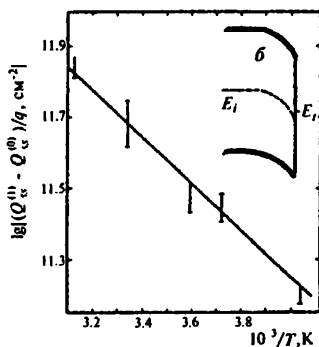


Рис.6.14. а. Зависимость количества заряженных МСГ от температуры на поверхности германия в парах аммиака ($P = 2,2 \cdot 10^2$ Па). б. Положение соответствующего эффективного уровня МСГ в зонной схеме [29]

рядоченных систем кооперативный характер. Эффективный уровень $E_{\text{эф}}$, согласно теории, характеризует захват на некоторый локальный уровень, адекватно отражающий захват на определенный участок непрерывного спектра МСГ. Поскольку в дальнейшем мы будем иметь дело в основном с неупорядоченными поверхностями, именно такой смысл мы будем придавать энергетическим уровням и опускать индекс "эф".

Проиллюстрируем все сказанное данными по релаксации заряда МСГ на реальной поверхности германия с прочно координационно-адсорбированными на ней молекулами воды $(\text{H}_2\text{O})_k$. Полная концентрация МСГ $N_{\text{SS}} = 10^{14} \text{ см}^{-2}$, заряженных МСГ $N^*_{\text{SS}} = 2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, энергетическое положение эффективного уровня МСГ, созданного молекулами $(\text{H}_2\text{O})_k$, относительно середины запрещенной зоны $E_i - E_t = -1 \text{ кТ/}q$ и минимальные значения $c_{n,p} = 10^{-28} - 10^{-27} \text{ см}^2$. Практически такие же параметры характерны для МСГ, созданных координационно связанными молекулами аммиака (NH_3) . Таким образом положение эффективного энергетического уровня МСГ E_t прямо не отражает индивидуальное строение адсорбированных молекул. С другой стороны, параметры МСГ весьма чувствительны к химическому окружению центров адсорбции. Так, дегидратация поверхности изменяет $E_i - E_t$ от -1 до $-5 \text{ кТ/}q$. К тем же результатам приводит химическое модифицирование поверхности, например, замена ОН-групп на фторидные или гидридные группы.

Наибольшей загадкой для исследователей долгое время являлись весьма малые сечения захвата $c_{n,p}$ этой группы состояний, не свойственные дефектам в объеме твердого тела. Многие связывали это с наличием буферного слоя, отделяющего МСГ от полупроводника. Предполагалось даже, что МСГ находятся на внешней поверхности структуры полупроводник-оксид. Измерения методом эффекта поля не подтвердили эту точку зрения: кинетика медленной релаксации при включении поперечного электрического поля и при адсорбции (когда поле отсутствует) оказалась одинаковой. Медленная релаксация наблюдалась не только в полупроводниках с оксидными пленками (Ge, Si, GaAs и др.), но и в чистых оксидах и сульфидах (CuO, ZnO и CdS), где МСГ располагаются в нарушенном поверхностном слое. Все эти особенности МСГ мы подробно обсудим в гл. 8 при рассмотрении механизма захвата на адсорбционные состояния.

6.3.3. Быстрые электронные состояния (БС). Эта группа состояний располагается в частично разупорядоченном слое самого полупроводника — рис.6.7. Поэтому она находится в хорошем электрическом контакте с его разрешенными зонами; характеристические времена обмена зарядами составляют при комнатной температуре $\tau_{fs} \approx 10^{-7} - 10^{-5} \text{ с}$. БС в значительной мере определяют параметры эле-

ментов микроэлектроники. По этой причине к исследованию энергетического спектра БС был привлечен практически весь арсенал современных электрофизических методов диагностики поверхностей и межфазных границ.

Первые же детальные исследования захвата носителей заряда на БС реальной поверхности германия в зависимости от поверхностного потенциала методом эффекта поля показали, что кривые захвата $\Delta Q_{fs}(Y_s)$ являются плавными, не содержащими каких-либо особенностей, указывающих на присутствие дискретных энергетических уровней БС (рис.3.19). Рассчитанные из этих кривых захвата энергетические спектры БС имеют монотонный U -образный вид — рис.6.15. Минимум плотности БС находится вблизи середины запрещенной зоны Ge. Доминирование непрерывного спектра БС наблюдалось на реальных поверхностях и многих других полупроводников: A^{IV} , $A^{III}BV$ и $A^{II}VI$. На рис.6.16 представлены данные многочисленных экспериментов для кремния. Не вдаваясь в сколь-нибудь подробный анализ этих зависимостей, отметим, что самые различные активные воздействия на поверхность, существенно изменяя интегральную плотность БС, в основном сохраняют монотонный U -образный характер их энергетического спектра. К таким воздействиям относятся: окисление поверхности, ее химическое модифицирование путем термовакуумных обработок, фторирование и гидратация, замена собственного окисла на другие диэлектрики (например, GeO_2 на Ge_3N_4 , SiO_2 на Si_3N_4), адсорбция различных акцепторных и донорных молекул и, наконец, ионизирующее облучение поверхности, воздействие сильных поперечных электрических полей при повышенных температурах (термополевые обработки). Эксперименты с германием показали, что монотонный характер спектра БС сохраняется и при низких температурах (Ржанов, 1970).

Сохранение монотонности энергетического спектра при столь различных воздействиях на поверхность полупроводника невозможно объяснить в рамках модели однородной поверхности, для которой характерно присутствие дискретных уровней ПЭС. В то же время объяснение можно найти с позиции электронной теории неупорядоченных систем. Энергетические спектры БС качественно на-

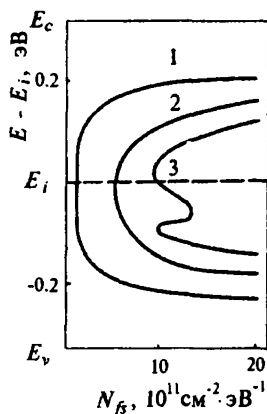


Рис.6.15. Энергетический спектр быстрых ПЭС на реальной поверхности германия после травления (1), вакуумирования при 500K (2) и легирования поверхности золотом (3)

поминают спектры неупорядоченных систем. Из рис.6.16, например, видно, что спектры БС для кристалла кремния (*c*-Si) мало чем отличаются от спектра аморфного гидрированного кремния (*a*-Si:H). Непрерывный характер спектра БС дополнительно свидетельствует о разупорядоченности межфазной границы полупроводник-диэлектрик и о высокой плотности на ней случайных флуктуационных полей. В настоящее время концепция энергетического спектра поверхности как неупорядоченной системы приобретает все большее распространение в физике твердого тела.

Доминирование в запрещенной зоне непрерывного спектра, естественно, не исключает возможность появления дискретных уровней. Теория показывает (п.2.7.3), что при высокой плотности флуктуационных полей эти уровни будут уширяться (рис.2.16,а). Действительно, такие размытые пики проявляются в окисленном *c*-Si и *a*-Si:H — рис. 6.16,а и г. Для иллюстрации на рис.6.16 приведены узкие пики плотности состояний (1 и 2) от упорядоченных цепочек спиновых p_b -центров в дислокациях кремния. Уширенные пики наблюдались при легировании золотом германия (рис.6.15) и при ионной имплантации. Однако, не всегда есть полная уверенность, что эти пики не связаны с дефектами в упорядоченной приграничной области кристалла, т.е. в ОПЗ. Размытые экстремумы в энергетическом спектре БС наблюдались и для других полупроводников, например GaAs, InP и др.

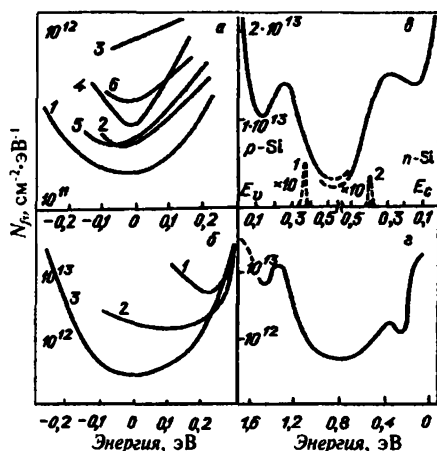


Рис.6.16. Энергетический спектр быстрых электронных состояний на реальной (а и б), термически окисленной (в) поверхностях монокристаллов кремния и в аморфном кремнии (г). Цифры у кривых соответствуют на рис. а) использованию разных травителей и температур вакуумирования; на рис. б) химическому модифицированию поверхности. Пунктирные пики (в) — плотность состояний от дислокаций в объеме кремния [26,30]

Уже давно в качестве потенциальных центров быстрого захвата назывались парамагнитные разорванные связи кремния на границе раздела Si-SiO₂. Пионером в их исследовании на межфазной границе был Ниши. Помимо E' -центров в граничной фазе, им были обнаружены сигналы ЭПР от разорванных связей самого кремния, получивших название p_b -центров. Сигналы от них характеризуются

такими же параметрами как и сигналы от разорванных связей $\geq \text{Si}^*$ на атомарно-чистых поверхностях (центры А на рис.5.2 и 5.3). Однако последующие детальные измерения угловых зависимостей сигналов ЭПР от p_b -центров для разных кристаллографических плоскостей, температурных зависимостей и вариаций их параметров при разных режимах окисления кремния показали, что существует две разновидности p_b -центров: а) p_{b0} — атомы кремния, связанные с тремя соседними атомами Si ($3\text{Si}-\text{Si}$) и б) p_{b1} — трехкоординированные атомы Si , связанные с соседними атомами кислорода (рис.6.17). Подробные измерения спектров ЭПР от этих центров в X и K диапазонах (см. п.4.4.5) при гелиевых температурах позволили установить распределение по углам гибридной волновой функции неспаренных электронов и точные значения их g -факторов. Оказалось, что все эти характеристики весьма чувствительны к окружению центров, поэтому становится понятным сильное влияние режимов окисления и последующих обработок поверхности на сигналы ЭПР от p_b -центров.

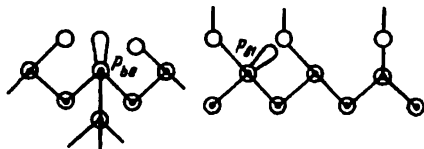


Рис.6.17. Разорванные связи на границе кремний-оксид. Черные точки — атомы Si , кружки — кислорода [31]

Существенный прогресс в раскрытии природы БС был достигнут в середине 80-х годов при совместных исследованиях плотности БС и сигналов ЭПР от p_b -центров. Оказалось, что кривая уменьшения плотности БС в области размытого пика при $E_i + 0,3$ эВ практически совпадает с кривой отжига сигнала от p_b -центров — рис.6.18.

Следующая серия экспериментов проводилась с МДП структурами. На металлический электрод подавалось смещение V_g , изменяющее положение уровня Ферми и тем самым перезаряжающее p_b -центры. Как уже отмечалось (рис.5.3), при перезарядке парамагнитный центр в состоянии А может захватить электрон и перейти в непарамагнитное заряженное двухэлектронное состояние Б или потерять электрон и перейти в состояние В. Изменение концен-

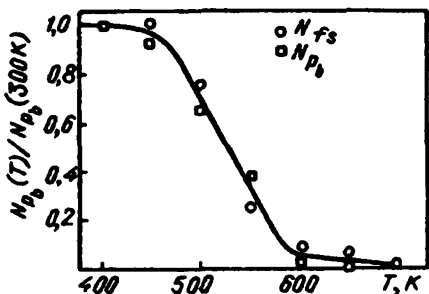


Рис.6.18. Сравнение данных по изохронному отжигу сигнала ЭПР от p_b -центров и плотности быстрых состояний N_{fs} (в области $E_i + 0,3$ эВ на рис.6.16,б) [31]

трации парамагнитных p_b -центров (A на рис.5.3), в результате их перезарядки при изменении положения уровня Ферми, представлены на рис.6.19,а. Указанное на рис. изменение концентрации p_b -центров при их переходе от состояния B к A соответствует заполнению состояний, определяемых пиком $E_v + 0,26$ эВ (на рис.6.16,в), а переходы от однозарядного состояния A к двухзарядному B — заполнению состояний

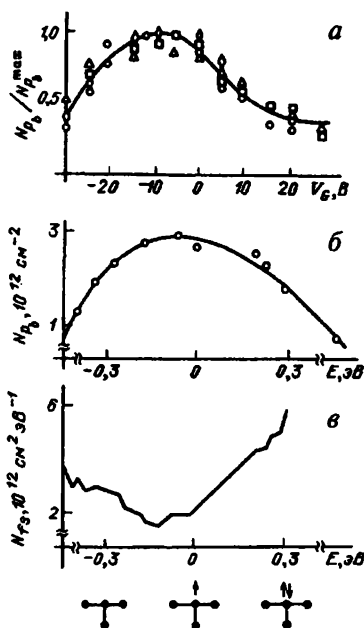


Рис.6.19. Зависимости плотности p_b -центров в кремниевой МДП структуре от напряжения на затворе (а); от положения их уровней в запрещенной зоне кремния (б); энергетический спектр быстрых состояний этих структур, подвергнутых воздействию γ -излучения (в). Внизу — схема изменения заряда спиновых центров [32]

вблизи пика $E_c - 0,3$ эВ на том же рисунке. Плотность БС в пиках $N_{fs} \approx (0,6 \pm 0,2) \cdot 10^{13} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$, а концентрация спиновых центров $N_{pb} \approx 1,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$.

Сходный результат был получен при изучении структур Si-SiO_2 , подвергнутых воздействию γ -излучения — рис.6.19,б. Изменение потенциала поверхности достигалось адсорбцией ионов из коронного разряда. Как видно из рис. 6.19,в, в результате перезарядки p_b -центров U -образная кривая $N_{pb}(E)$ представляет собой перевернутую кривую $N_{fs}(E)$, измеренную методом РСГУ (см. п.3.5.4) *).

Таким образом, проведенные эксперименты однозначно показали, что по крайней мере часть БС связана с парамагнитными p_b -центрами — оборванными связями на границе Si-SiO_2 . Энергия корреляции для этих центров существенно зависит от условий синтеза структуры, в некоторых ситуациях она приближается к случаю атомарно-чистых поверхностей ($\approx 0,6$ эВ). Согласно рис.6.17, на межфазной границе присутствуют и p_b -центры типа (OSi-Si^*) , обладающие другими константами ян-теллеровской

*) Заметим, что установленные на рис. 6.18 и 6.19 корреляции между N_{fs} и концентрациями p_b -центров касаются только части БС, обладающих парамагнетизмом и перезаряжающихся при движении уровня Ферми. Пока мы не имеем информации о природе и параметрах остальной части непарамагнитных БС, ответственных за захват носителей в рассматриваемом диапазоне времен.

перестройки и электрон — электронных взаимодействий, определяющих положение соответствующих уровней в энергетическом спектре ПЭС. Последнее является одной из причин размытия энергетического спектра БС.

Для межфазной границы характерна высокая концентрация случайных полей, приводящих к уширению пиков плотности одно-кратно и двукратно заполненных БС. На зарядовую гетерогенность межфазной границы указывают и оптические измерения дисперсии отраженного света. Потенциально возможными источниками случайных полей на межфазной границе могут являться:

1. Мелкомасштабные флуктуации эффективных зарядов кремния $q_{эф}$ в сильно деформированных кремний-кислородных тетраэдрах — SiO_xN_y (п.6.1.3).

2. Заряженные медленные состояния АПЭС границы раздела. Однако зарядение этой группы состояний существенно не сказывалось на спектре БС. Не исключено, что это связано с дипольной природой этих состояний.

3. Заряженные ловушки диэлектрика ЛД $^\pm$. Эксперименты с Ge и Si показали, что оптическое зарядение ЛД, независимо от знака заряда, всегда приводит к росту плотности БС — рис.6.20. Аналогичный рост плотности БС наблюдается и при накоплении на межфазной границе протонов. Эффект искажения энергетического спектра БС при зарядении ЛД характерен как для реальных, так и для окисленных поверхностей.

4. Ионы вблизи границы раздела. Интересно, что максимальное влияние внешнего поля на энергетический спектр БС наблюдалось при наибольшей абсолютной величине наведенного в диэлектрике заряда. Так, максимальный сдвиг спектра, как видно из рис.6.20, имел место, когда заряд электронных ловушек был специально скомпенсирован зарядом дырочных ловушек или протонов. В обоих случаях интегральный заряд поверхности $Q_s = 0$. Модель однородной поверхности с постоянным макроскопи-

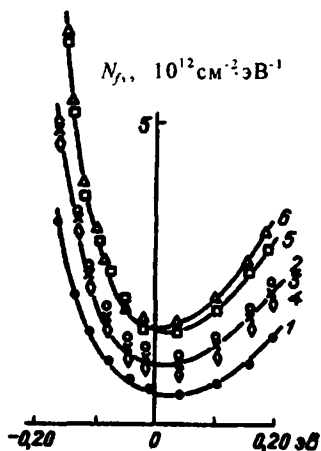


Рис.6.20. Энергетический спектр быстрых электронных состояний на окисленной поверхности германия: 1 — исходное состояние поверхности; 2 — после накопления протонов; 3, 4 — после оптического зарядения ловушек окисной пленки ЛД $^-$ и ЛД $^+$ соответственно; 5 — после одновременного зарядения ЛД $^-$ и ЛД $^+$; 6 — после совместного действия накопления протонов и оптического зарядения ЛД $^-$ [26]

ческим полем $\epsilon_{\text{мак}} = \epsilon_s$ не в состоянии объяснить наблюдаемые явления. Скорее всего, изменения N_f (рис.6.20) связаны с воздействием флуктуационных локальных полей $\epsilon_{\text{лок}}$ (и деформаций — см. ниже) на параметры БС.

До сих пор дискуссионным является механизм воздействия флуктуационных полей заряженных ловушек диэлектрической пленки и ионов на спектр БС. Высказывается крайняя точка зрения, что кластеры зарядов в неупорядоченном диэлектрике могут создавать достаточно глубокие потенциальные ямы в полупроводнике, которые и выполняют функции БС (Сурис, Гергель). Все исследователи сходятся на том, что такая модель реальна для мелких уровней у краев разрешенных зон, но высказывают сомнения о возможности образования достаточно глубоких потенциальных ям в середине запрещенной зоны. Для этого необходимы большие амплитуды флуктуаций и, следовательно, наличие кластеров зарядов, образование которых считается маловероятным из-за отталкивания одноименных зарядов. Однако при этом забывают о корреляционных эффектах и предистории образования структуры.

В сильно неравновесных условиях формирования структуры возникновение метастабильных нанометрических заряженных кластеров может оказаться вполне реальным процессом. В ряде случаев генезис поверхности протекает при сильном нарушении термодинамического равновесия, как между полупроводником и окружающей средой, так и между формирующейся поверхностной фазой и объемом кристалла. Эти процессы часто протекают при высоких температурах и значительных градиентах концентрации реагирующих веществ. В этой ситуации часть дефектов в силу синергетических принципов может самоорганизовываться в ассоциаты и метастабильные кластеры. При быстрой стабилизации системы — резком охлаждении, затвердевании и т.д. часть дефектов "замораживается" и, находясь в достаточно глубоких потенциальных ямах, обладает малой подвижностью в охлажденной матрице. Они могут длительное время существовать как метастабильные состояния, в том числе и в заряженной форме. Такие дефекты часто называют "закалочными". Это могут быть кластеры гидроксильных групп на поверхностях оксидов, нанометрических фрагментов Si и SiO₂ на межфазной границе Si-SiO₂, а также примесных атомов и др. Ранее (см. п.4.4.5) уже упоминались метастабильные кластеры ионов Ti³⁺ на поверхности восстановленного рутила. Таким образом, в принципе нельзя исключить полевое воздействие протяженных заряженных кластеров на спектр БС. Случайные поля этих кластеров могут создать новые достаточно глубокие потенциальные ямы, выполняющие функции быстрых ло-

вушек, или изменить параметры уже существующих дефектов (r_b -центров), в частности, стимулируя перестройку их окружения и переход из однозарядного в двухзарядное состояние.

В ряде случаев может реализоваться альтернативный механизм. Локальные поля зарядов диэлектрика $\epsilon_{\text{лок}}$ могут вызвать электрострикционные деформации ближайшего окружения. Напомним, что в изотропной среде объемная деформация $\Delta V/V \equiv A \cdot \epsilon^2$, а в пьезоэлектриках (обратный пьезоэффект) $\Delta V/V \equiv A' \cdot \epsilon$. Передаваясь по эстафете к границе раздела с полупроводником, эти деформации могут привести к появлению флексозлектрических полей и изменению параметров существующих БС. Заметим, что в пленках диоксида кремния существуют кластеры кристаллических модификаций SiO_2 , обладающих слабыми пьезоэлектрическими свойствами (п.6.1.1).

Проведенные Эдвардсом кластерные расчеты энергетических положений r_b -центров в запрещенной зоне кремния E_f для всех трех видов зарядового состояния (A , B и C на рис.5.3), показали, что величина E_f зависит от гидростатического давления на образец ($-1,7$ мэВ·кбар $^{-1}$). Измерения энергетического спектра БС, проведенные Джонсоном с сотр. методом РСГУ, подтвердили это предсказание. С ростом давления (30–80 кбар) уровни r_b -центров опускались к потолку валентной зоны кремния. При высоких давлениях теория предсказывает зависимость темпа захвата на БС от поляризации спина электронов — спин-зависящий сигнал РСГУ. Для некоторых поверхностей соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ следует ожидать обратной зависимости E_f от давления — смещение уровней к дну зоны проводимости. Совершенно не исключено, что отмеченные, например, на рис. 6.15 и 6.16 плавные сдвиги в спектрах БС при термообработках, адсорбции и других воздействиях в какой-то мере связаны с изменением поля деформаций на межфаз-

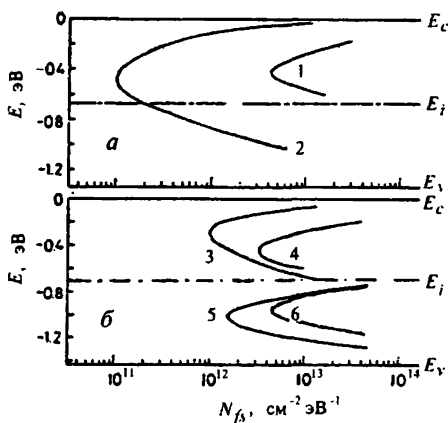


Рис.6.21. Зависимости плотности быстрых ЛЭС на границе полупроводник-окисел от энергии для соединений: InP (а), $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (б). Типы окислов: собственный (1,5), собственный + Al_2O_3 (2–4); собственный + SiO_2 (6). Величина параметра x : 0,53 (3); 0,25 (4); 0 (5,6) [33]

ных границах. Последнее, естественно, не исключает и полевого механизма воздействия на спектр БС. Благодаря электрострикционным явлениям оба механизма могут оказаться для ряда полупроводников взаимосвязанными.

В последние годы большое количество работ посвящено экспериментальному исследованию реальных поверхностей соединений $A^{III}B^V$. Установлено, что при окислении атомарно-чистых поверхностей этих соединений наблюдается эффект, прямо противоположный тому, что происходит на полупроводниках IV группы — первоначально свободная от ПЭС запрещенная зона "заполняется" электронными состояниями. Плотность возникающих ПЭС настолько велика, что уровень Ферми жестко закрепляется в середине запрещенной зоны (pinning) и его положение слабо управляется внешним электрическим полем. В качестве примера на рис.6.21 представлены энергетические спектры БС некоторых полупроводниковых соединений. Как и в случае Ge и Si, спектры имеют плавный U -образный характер, свойственный неупорядоченной системе. Изменение стехиометрического состава (x) и замена собственной оксидной пленки на другой оксид (Al_2O_3) влияют на плотность состояний, но не изменяют характер спектра. Минимальная плотность ПЭС на границе $A^{III}B^V$ — оксид обычно значительно выше, чем на границах германий—оксид и, особенно, кремний—оксид ($N_{FS} \geq 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$). Это обстоятельство пока существенно ограничивает использование соединений $A^{III}B^V$ в микроэлектронике.

6.3.4. Рекомбинационные состояния (РС). Часть БС с близкими сечениями захвата электрона и дырки (для Ge и Si $c_p/c_n \sim 10\text{--}100$) выполняют функции центров поверхностной рекомбинации носителей заряда. Как уже говорилось в п.3.7.2, достаточно часто зависимости эффективной скорости поверхностной рекомбинации от потенциала $S(Y_S)$ представляют собой кривые с максимумом — рис.3.16. Форма и параметры кривой весьма чувствительны к условиям травления образца, качеству вакуума, термовакуумным обработкам и адсорбции. В ранних исследованиях на германии (Ржанов, Новотоцкий-Власов, 1970), выполненных в невысоком вакууме ($\sim 10^{-4}$ Па) кривые разбивались на две компоненты: колоколообразную S_K и монотонную S_M ("пьедестал" на рис.3.16). Предполагалось, что первая связана с рекомбинацией через дискретные акцептороподобные моноэнергетические уровни дефектов, связанных с дипольными адсорбированными молекулами, компонента S_M — с рекомбинацией через квазинепрерывный спектр быстрых состояний. Дальнейшие исследования, однако, показали что форма кривой $S(Y_S)$ существенно зависит от качества вакуума, при котором производились измерения. Так, при вакууме лучше, чем 10^{-9} Па, форма кривой имеет далеко не элементарный вид и без сильных натяжек не может быть разбита на компоненты S_K и

S_m — рис.6.22. Форма кривой и ее параметры существенно зависят от типа травителя, адсорбции и предокисления поверхности. Отсутствует какая-либо корреляция между величиной S и дипольными моментами адсорбированных молекул. Все эти особенности лучше объясняются рекомбинацией через непрерывную систему уровней, типичную для неупорядоченной поверхности, чем концепцией дипольного моноуровня на однородной поверхности. Эта система уровней может отличаться от спектра БС распределением по сечениям захвата.

Шкловским и Сурисом была предложена модель низкотемпературной рекомбинации через случайно расположенные на неупорядоченной поверхности флуктуационные потенциальные ямы, каждая из которых может локализовать один электрон. Такой каскад уровней облегчает диссипацию энергии, выделяющейся в актах рекомбинации носителей заряда.

Мы еще мало знаем о строении дефектов, ответственных за поверхностную рекомбинацию. Определенную ясность внесло открытие спин-зависящей поверхностной рекомбинации, проявившейся в спектрах фотопроводимости (Лепинь, 1972) и ЭПР (Курылев, Карягин, 1974). Эти эксперименты показали, что по крайней мере часть РС представляет собой парамагнитные r_b -центры. Оказалось, что вероятность рекомбинационного акта зависит от взаимного направления спинов рекомбинирующего носителя заряда и неспаренного электрона рекомбинационного r_b -центра. Основой по крайней мере части рекомбинационных центров являются разорванные связи кремния $\geq Si^*$. Один из возможных механизмов такой рекомбинации может быть связан с присутствием на поверхности системы рядом расположенных потенциальных ям (двухямные потенциальные кривые). Возможность существования таких ям предсказывает электронная теория неупорядоченных систем (Бонч-Бруевич, Звягин, 1981). В них на малом расстоянии находятся в стабильном состоянии два r_b -центра, например, состояния А и В на рис.5.3. После захвата но-

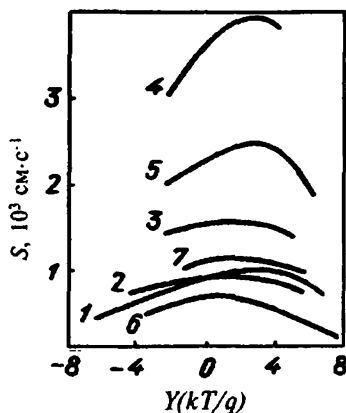


Рис.6.22. Зависимость эффективной скорости поверхностной рекомбинации от поверхностного потенциала для кремния, травленного в CP-4 (1-5) и пиргалловом травителе (6,7) после вакуумирования при $P \sim 10^{-6}$ Па и $T_s = 370$ (1 и 6), 670 (2), 700 (3,7) 850 К (4) и после адсорбции атомов водорода (5)

сителей заряда и перестройки ближайшего окружения центров A^+ и B^- , происходит туннелирование электрона из B^- центра в A^+ центр и рекомбинация. Вероятность таких межямных рекомбинационных переходов должна существенно изменяться в присутствии случайных кулоновских полей. Интересно отметить, что при ян-теллеровской перестройке r_b -центров в результате лазерного облучения кремния часть A -центров переходит в возбужденное состояние Γ (рис.5.3), а спин-зависящий канал рекомбинации исчезает. Исследования угловой анизотропии g -фактора r_b -центров, ответственных за эту часть рекомбинации, указывает на существенную разупорядоченность приповерхностной области монокристалла кремния.

Глава 7

Взаимодействие поверхности с газами и парами

7.1. Адсорбционные взаимодействия

7.1.1. Физическая и химическая адсорбция. Традиционно адсорбцию принято разделять на слабую *физическую адсорбцию* (энергия связи не превышает 10 мэВ) и более прочную химическую (*хемосорбцию*, с энергией связи до 10 эВ). При физической адсорбции молекулы адсорбата сохраняют свою индивидуальность, а силы, ответственные за адсорбцию, аналогичны ван-дер-ваальсовым силам в реальных газах. При химической адсорбции молекулы образуют химические соединения с атомами поверхности. При этом могут возникать обменные, ионные или координационные связи. Различным видам взаимодействия соответствуют разные потенциальные кривые на рис.7.1. Кривая с минимумом *A* на самом большом расстоянии $r_{1,0}$ соответствует физической адсорбции, при которой твердое тело (адсорбент) и адсорбируемую молекулу рассматривают как две независимые квантовомеханические системы. Более глубокий минимум *B* соответствует химической адсорбции, $r_{2,0} < r_{1,0}$. В данном случае молекулу и адсорбент следует трактовать как единую систему. Пересечение кривых 1 и 2 приводит к образованию потенциального барьера, высота которого характеризует энергию активации при переходе от одной формы адсорбции к другой. Иногда состояние хемосорбированной молекулы определяется двумя минимумами, соответствующими адсорбции недиссоциированных (*B*) и диссоциированных (*B*) молекул; обе кривые 2 и 3 отделены дополнительным потенциальным барьером.

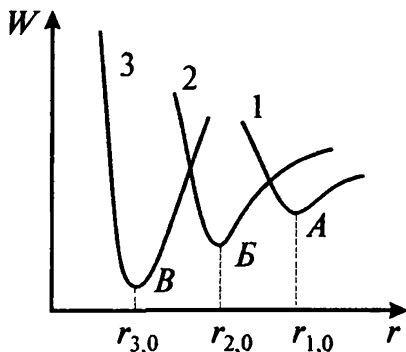


Рис.7.1. Потенциальные кривые адсорбционного взаимодействия

7.1.2. Энергия физической адсорбции. Расчеты энергии физической адсорбции $W_{адс}$ основываются на применении теории ван-дер-ваальсовых сил, развитой для газов, к заведомо конденсированной системе: твердое тело — адсорбированные молекулы. Величина $W_{адс}$ определяется как сумма энергий парных взаимодействий $w_{i,j}$ i -й газовой молекулы с j -м атомом поверхности, т.е.

$$W_{адс} = \sum_i \sum_j w_{i,j}(r_{i,j}) \quad (7.1)$$

В качестве $w_{i,j}$ используется либо потенциал Леннард-Джонса

$$w_{i,j} = -\frac{C}{r_{i,j}^n} + \frac{A}{r_{i,j}^m}, \quad (7.2)$$

где n обычно полагается равным 6, а $m = 12$ {потенциал (6,12)}, либо потенциал Бакингема {потенциал (6, exp)}

$$w_{i,j} = -\frac{C}{r_{i,j}^6} + A \cdot \exp(-br_{i,j}) \quad (7.3)$$

Константы репульсивного (отталкивающего) потенциала $\frac{A}{r_{i,j}^m}$

или $A \exp(-br_{i,j})$ вычисляются либо из условия минимума парных взаимодействий ($dw_{i,j}/dr_{i,j} = 0$) $_{r_{i,j}=r_0}$, где равновесное расстояние r_0

определяется как сумма ван-дер-ваальсовых (или ионных) радиусов взаимодействующих частиц, либо после проведения суммирования из условий ($dW_{адс}/dr = 0$) $_{r=r_0}$. Константа притяжения C оценивается из известных формул теории межмолекулярных сил.

Первые расчеты $W_{адс}$ для случая адсорбции дипольных молекул на идеальной поверхности ионного кристалла были проведены профессором МГУ Ильиным (1924). Энергия ион-дипольного взаимодействия вычислялась по известной формуле электростатики $w_{i,j} = \mu_i \epsilon_{мак} \cdot \cos\theta$, где μ_i — дипольный момент адсорбирующейся молекулы, θ — угол между осью диполя и поверхностью и $\epsilon_{мак}$ — средняя макроскопическая напряженность электрического поля на ней. Для большинства чисто ионных кристаллов $\epsilon_{мак} \approx 10^7$ В/см. Величина $W_{адс}$ (7.1) вычислялась суммированием по углам и расстояниям в пределах небольшого кластера поверхности. Делались попытки использовать такой же электростатический подход и к адсорбции неполярных молекул ($\mu_i = 0$), которые в поле $\epsilon_{мак}$ приобретают наведенный (индуцированный) момент $\mu_i = \alpha \epsilon_{мак}$, где α — поляризуемость молекулы. Однако энергия таких поляризационных взаимодействий мала, и ею обычно пренебрегают. Решение вопроса об адсорбции неполярных молекул стало возможным только после создания квантовой механики.

Эту задачу в 1927 г. решил Лондон, используя разработанную им для газов теорию дисперсионных взаимодействий. Физические предпосылки теории заключаются в следующем. В системе газовых молекул всегда возможно спонтанное возбуждение i -й молекулы и переход ее в возбужденное состояние с энергией E_i . Обратный переход в стационарное нижнее состояние E_0 сопровождается испусканием фотона с энергией $E_{0i} = E_i - E_0$. Этот фотон поглощает-

ся соседней молекулой, которая также переходит в возбужденное состояние E_j с последующим испусканием фотона $E_{0j} = E_j - E_0$. Виртуальный обмен фотонами между флуктуирующими диполями возбужденных молекул приводит к понижению энергии их взаимодействия, т.е. к их притяжению. Энергия этого парного взаимодействия вычисляется в рамках второго приближения теории возмущений квантовой механики. В этом приближении энергия взаимодействия $E^{(2)}$ рассматривается как слабое возмущение, когда $E^{(2)} \ll E_0$ — собственной энергии изолированных частиц. Волновые функции их электронов не перекрываются. Напомним, что первое приближение теории возмущений $E^{(1)}$ соответствует перекрыванию волновых функций и образованию прочной химической ковалентной связи. Энергия во втором приближении

$$E^{(2)} = \sum_{i,j} \frac{|V_{00ij}|^2}{E_{0i} + E_{0j}}, \quad (7.4)$$

где $|V_{00ij}|$ — матричные элементы оператора возмущения, которые могут быть выражены через "силы осцилляторов" — термин, применяемый в квантовой теории дисперсии света. По этой причине силы называют дисперсионными. Далее делается грубое допущение — замена входящих в (7.4) величин энергий переходов E_{0i} и E_{0j} на заведомо большие величины — энергии ионизации взаимодействующих частиц I_i и I_j . В результате формула Лондона для диполь — дипольных дисперсионных адсорбционных взаимодействий имеет вид

$$w_{i,j} = -\frac{C_1}{r_{i,j}^6}, \text{ где } C_1 = 3/2 \frac{I_i I_j}{I_i + I_j} \cdot \alpha_i \alpha_j. \quad (7.5)$$

Эта формула достаточно правильно передает зависимость от расстояния, $(\sim r_{ij}^{-6})^*$, но абсолютные значения энергии в лучшем случае правильны только по порядку величины. Несколько лучшее согласие с экспериментом дает формула Кирквуда–Мюллера, выведенная вариационным методом

$$C_1 = 6mc^2 \frac{\alpha_i \alpha_j}{\alpha_i / \chi_i + \alpha_j / \chi_j}, \quad (7.6)$$

*) Позднее Казимир показал, что для больших молекул полимеров следует учитывать электромагнитное запаздывание, т.е. разницу фаз электромагнитной волны, взаимодействующей с различными фрагментами молекулы. В этом случае зависимость от расстояния — r_{ij}^{-7} .

где χ_i и χ_j — диамагнитные восприимчивости взаимодействующих частиц.

В общем случае для расчета $w_{i,j}$ необходимо учесть и вклад мультиполь — мультипольных взаимодействий, так что $w_{i,j}$ представляется в виде ряда

$$w_{i,j} = -\frac{C_1}{r_{i,j}^6} - \frac{C_2}{r_{i,j}^8} - \frac{C_3}{r_{i,j}^{10}} - \dots \quad (7.7)$$

Оценки показывают, что вклад диполь—квадрупольных взаимодействий (C_2) составляет $\approx 10-20\%$, а квадруполь—квадрупольных (C_3) $\approx 1-5\%$ от величины диполь — дипольного члена (C_1).

При малых расстояниях между адсорбированной молекулой и центром адсорбции ($r_{i,j} < r_{i0}$) начинают превалировать силы отталкивания. Соответствующий репульсивный потенциал состоит из двух членов

$$w_r = \frac{Z_i Z_j}{r_{i,j}} + u(r_{i,j}). \quad (7.8)$$

Первый член отражает кулоновское отталкивание положительно заряженных ядер взаимодействующих частиц, имеющих соответственно ядерные заряды Z_i и Z_j . Эти взаимодействия превалируют при малых расстояниях $r_{i,j}$. В области минимума A потенциальной кривой на рис.7.1 большой вклад в w_r дает второй член, характеризующий отталкивание электронов в результате антисимметричности их волновых функций. Расчет $u(r_{i,j})$ для многоэлектронной системы сопряжен с необходимостью учета электронных корреляций и возможен только для простейших частиц — H, H₂ и He. Численные расчеты для этих частиц показывают, что зависимость u от расстояния для парных взаимодействий близка к экспоненте. Последнее учитывается в эмпирической формуле (7.3).

До сих пор мы говорили об адсорбции на диэлектриках. В случае физической адсорбции на металлах рассматривается обмен виртуальными фотонами флуктуирующих диполей в газовой фазе и их зеркальных изображений в металле, идеализированном в рамках модели "желе". Часто потенциал изображения описывается моделью возбужденного поверхностного плазмона в металле при воздействии на него электромагнитной волны. Во всех случаях энергия взаимодействия

$$w_{i,j}^M \sim -\frac{C_M}{r_{i,j}^3}, \quad (7.9)$$

где константа C_M определяется поляризуемостью молекулы α и концентрацией электронов в металле n .

Формальный перенос теории межмолекулярных взаимодействий в газах на конденсированные системы приводит к ряду неопределенностей. В случае малых межчастичных расстояний r_{ij} , с которым мы имеем дело в адсорбции, все указанные выше расчеты энергии электростатических и дисперсионных взаимодействий некорректны. Основная неопределенность связана с положением минимума A потенциальной кривой на рис.7.1. Правая ветвь этой кривой, соответствующая притяжению частиц, вычисляется в предположении отсутствия перекрытия волновых функций (второе приближение теории возмущений), левая же ветвь как раз связана с их перекрытием. Таким образом, определение положения равновесного минимума $(W_{adc}(r))_{r_0}$ кривой, построенной на взаимно исклю-

чающих друг друга допущениях, некорректно. Область минимума при $r_{1,0}$ — это *terra incognita*, в которой невозможен строгий расчет w_{ij} .

7.1.3. Энергия химической адсорбции. Все многообразие химических связей в объемных соединениях сохраняется и на поверхности. Однако специфика ее электронной структуры может существенно повлиять и на характер связи и распределение электронов как в адсорбированной молекуле, так и в поверхностной фазе твердого тела. Как мы уже говорили, адсорбированная частица и твердое тело должны рассматриваться как единая квантовая система. Теория хемосорбционной связи развивается в двух направлениях. Одно из них преследует задачу конкретизировать распределение электронов в образовавшемся адсорбционном комплексе, другое — ограничивается описанием общих свойств системы адсорбированная молекула–твердое тело, сосредоточивая основное внимание на изменениях энергетического спектра поверхности в рамках зонного приближения.

В работах первого направления крен делается на вычисление эффективных зарядов q_{ϕ} поверхностных атомов и теплот адсорбции. При этом не учитываются возможные изменения структуры поверхности и ее электронной подсистемы. Как крайние случаи рассматривались классические ковалентные и ионные связи, связи с многоцентровыми делокализованными орбиталями, донорно — акцепторные координационные связи, а также слабые водородные связи. Для описания первого типа связей широко используется метод сильной связи (*МО ЛКАО*), в котором в одноэлектронном приближении рассматривается независимое движение электронов в усредненном поле остальных электронов и ядер. Волновая функция многоэлектронной системы, характеризующая *молекулярную орбиталь (МО)*, представляется как *линейная комбинация атомных орбиталей (ЛКАО)*. Поскольку в реальных молекулах такие расчеты сопряжены

с вычислением огромного числа матричных элементов, прибегают к полумэмпирическим методам. Из таких методов наибольшее распространение получил метод X_α , предложенный Слэтером и Джонсоном, в котором суммарная самосогласованная волновая функция комплекса сшивается из приближенных решений, полученных отдельно для областей вблизи и на удалении от ядер, предполагая некоторое усредненное распределение электронов в каждой из них.

При рассмотрении диссоциативной хемосорбции (рис.7.1, кривая θ) часто используют эмпирический потенциал Морзе

$$W = W_d \cdot \{1 - \exp[a(r - r_{3,0})]\}^2 \quad (7.10)$$

где W_d — энергия диссоциации молекулы и a — константа для данной молекулы. Этот потенциал учитывает ангармонизм колебательных мод адсорбированных молекул, приводящий к их диссоциации.

Следующий важный тип хемосорбции — образование химической связи с молекулами, обладающими сопряженными связями, включающими в себя делокализованные π -электроны (двойные и тройные связи). Возьмем для примера молекулу бензола. Помимо локализованных σ -связей, образованных sp^3 -гибридными орбиталями атомов углерода, в образовании связи принимают участие p_z -орбитали, ориентированные нормально к плоскости молекулы (π -связи). Благодаря делокализации π -электронов, расчеты их взаимодействий с адсорбционным центром требуют многоэлектронного подхода.

Делокализация электронов возможна не только в пределах одной молекулы, но и между молекулами и атомами поверхности. При этом в образовании связи совершенно не обязательно участие неспаренных электронов, как при образовании ковалентной связи. Милликен показал, что если электрон с верхней заполненной молекулярной орбитали молекулы Д (донора) частично или полностью перейдет на нижнюю орбиталь молекулы А (акцептора) или при адсорбции на поверхностный атом М, то образуется комплекс с так называемой *донорно-акцепторной связью* (ДАС). Примером могут служить комплексы $\text{NH}_3^{\delta} \text{Al}^{-\delta}$. В этом случае ДАС образуется за счет неподеленной пары электронов, не участвующих во внутримолекулярных связях атома азота и свободной sp -орбитали атома Al. Символ δ указывает на долю перенесенной плотности электронного облака. В случае поверхностного центра, например Al, мы должны учесть отличие величины его эффективного заряда от соответствующих значений для стехиометрического объемного соединения, т.е.

формула комплекса $\text{NH}_3^{\delta} \text{Al}^{q_{\text{ф}} - \delta}$ При адсорбции акцепторной молекулы А на донорном центре адсорбции М: $\text{A}^{-\delta} \text{M}^{q_{\text{ф}} + \delta}$

В зависимости от расстояния r_{ij} и величины δ возможны все промежуточные виды взаимодействия, от слабых ионно-дипольных до частично ковалентных и ионных. В возбужденном состоянии адсорбированной молекулы возможен полный перенос электрона с молекулы Д (А) на центр адсорбции М, т.е. образование комплекса с переносом заряда (КПЗ, $\delta = 1$) и возникновение катион-радикала. В случае акцепторной молекулы А — анион-радикала. Такие радикалы были действительно обнаружены в случае адсорбции молекул с низкой энергией ионизации I или большой энергией сродства к электрону ξ . Эти переходы можно схематически представить в виде ряда



Координационные связи, которые типичны для атомов переходных элементов, имеют то же происхождение, что и ДАС, но в образовании связей участвуют локализованные внутренние d и f орбитали атома, благодаря чему число координированных вокруг адсорбционного центра атомов (молекул)–лигандов превосходит число обычных валентных связей. Делокализация электронов связей охватывает весь комплекс и носит трехмерный характер. Поэтому такие связи уже не могут быть описаны с помощью локализованных атомных орбиталей комплекса. Полезные сведения о строении таких поверхностных комплексов могут быть получены методами теории кристаллического поля или поля лигандов (см. п.4.4.5). Спектры ЭПР и оптические спектры в области УФ дают важную информацию о расщеплении $d(f)$ -уровней атома поверхности М в поле адсорбированной молекулы–лиганда — рис.4.16. Используя эти экспериментальные данные, а также спектры УФС УР для атомарно – чистых поверхностей диэлектриков и металлов удалось построить разумные, не противоречащие эксперименту, модели поверхностных орбиталей и возникающих при адсорбции молекулярных комплексов.

Диапазон энергий химических связей крайне велик. При адсорбции атомов, в случае диссоциативной адсорбции, энергия связей достигает 5–10 эВ, при молекулярной (недиссоциативной) адсорбции с образованием ДАС — 1–2 эВ. Для поверхностных фаз типичен еще один тип химических связей — ДАС с участием атомов водорода. Это водородные связи с энергией 0,2–0,4 эВ, представляющие собой цепочки из трех атомов А—Н.....Д. Несмотря на то,

что энергия таких связей приближается к энергии физической адсорбции, их следует рассматривать как химические взаимодействия, поскольку происходит перекрывание волновых функций взаимодействующих частиц.

Естественно, что даже абстрагируясь от электронной подсистемы твердого тела, квантово-химические расчеты для модели одиночной адсорбции на изолированном регулярном атоме поверхности далеки от действительности. Адсорбция на центре M изменяет параметры связей этого атома с окружающими его поверхностными атомами и распределение электронов в соседних связях. Развитие вычислительной техники позволило перейти к следующему этапу расчетов хемосорбционных взаимодействий — к кластерным моделям. Полубесконечный кристалл в этих методах аппроксимируется кластером из небольшого числа регулярных атомов. Оптимальный размер кластера зависит не только от возможностей ЭВМ, но и определяется теми параметрами твердого тела, которые предполагается рассчитать. Так, для расчетов теплот адсорбции и эффективных зарядов $q_{\text{эф}}$ можно использовать достаточно малые кластеры из десятка атомов, поскольку зависимости этих величин от размеров кластеров быстро приходят к насыщению. Наоборот, для расчета электронной структуры кластера и ее изменения при адсорбции, а также для привязки энергетического спектра кластера к зонной структуре твердого тела необходимо использовать большие кластеры. При этом значительные проблемы возникают с выбором краевых условий на границах кластера с кристаллом.

Как показывает анализ многочисленных экспериментальных данных, изложенных в последующих разделах, основную роль в электронике играют хемосорбционные взаимодействия не с регулярными атомами, а с дефектами поверхности. В большинстве случаев мы имеем еще слишком мало информации об их электронном строении, необходимой для строгих теоретических расчетов. Поэтому при анализе механизма взаимодействия дефектов с электронами поверхностной фазы, в дальнейшем нам часто придется прибегать к качественным моделям и аналогиям с физико-химическим строением объемных фаз.

Другое направление изучения хемосорбционных взаимодействий основное внимание концентрирует на выяснении индуцированных адсорбцией изменений в электронной подсистеме твердого тела. Адсорбированная частица рассматривается формально как некая "примесь". В лучшем случае свойства этой "примеси" характеризуются макроскопическими свойствами газовых молекул — энергией ионизации I и сродства к электрону ξ , которые заведомо иные, чем для свободных молекул. Такой подход будет подробно обсуждаться в гл. 8.

7.2. Статистико-термодинамическое описание адсорбционного равновесия

7.2.1. Термодинамика адсорбции. Метод Гиббса и метод конечного слоя. В наиболее общем и строгом виде термодинамика поверхностных фаз, разделяющих две (или больше) однородных объемных фаз, была разработана Гиббсом. Рассмотрим профиль изменений любых термодинамических параметров, характеризующих свойства системы при переходе от одной однородной фазы α к другой — β (рис.7.2). В этот профиль может быть включена любая, в том числе и искривленная, область раздела фаз. Границы объемных фаз обозначены нормальми AA' и BB' .

В самом общем виде фундаментальное уравнение для изменения внутренней энергии E двухфазной системы запишется в следующем виде

$$dE = Td\eta - P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \gamma ds + s \frac{d\gamma}{dr} dr + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (7.12)$$

где η — энтропия всей системы, P и V — давление и объем однородных фаз α и β , γ — поверхностное натяжение, r — радиус кривизны поверхностной фазы, s — ее площадь, μ_i — химический потенциал i -го компонента, а n_i — его концентрация. При рассмотрении неоднородной поверхностной фазы, а это относится, по существу, ко всем интересующим нас системам, возникают серьезные трудности, связанные с нахождением ее границ с объемными однородными фазами α и β . Гиббс обходит эту трудность, вводя некоторую гипотетическую границу раздела $\Gamma\Gamma'$ — рис.7.2. При этом предполагается, что фазы α и β однородны до поверхности $\Gamma\Gamma'$, а все избыточные экстенсивные (пропорциональные объему или массе термодинамической системы) свойства реальных поверхностных фаз AA' и BB' относятся к этой поверхности $\Gamma\Gamma'$

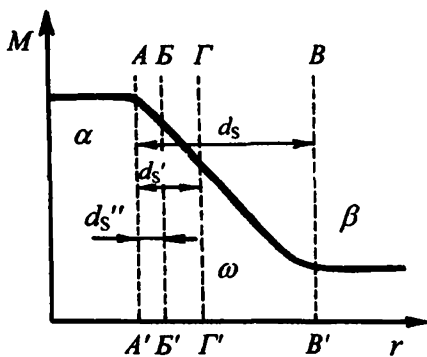


Рис.7.2. Схема поверхностной фазы

Например, такие экстенсивные избыточные параметры как молярная концентрация i -го компонента $\bar{n}_i$, избыточная внутренняя энергия $\bar{E}$ и энтропия $\bar{\eta}$

$$\bar{n}_i = n_i - (n_i^\alpha + n_i^\beta); \quad \bar{n}_i/s = \Gamma_i \quad (7.13)$$

$$\bar{E} = E - (E^\alpha V^\alpha + E^\beta V^\beta), \quad (7.14)$$

$$\bar{\eta} = \eta - (\eta^\alpha V^\alpha + \eta^\beta V^\beta) \quad (7.15)$$

относятся к $\Gamma\Gamma'$). Если относить поверхностное натяжение тоже к поверхности $\Gamma\Gamma'$, то уравнение (7.12) для избыточных величин запишется в виде

$$d\bar{E} = Td\bar{\eta} + \gamma ds + \sum_i \mu_i d\bar{n}_i. \quad (7.16)$$

После интегрирования уравнения (7.16) по факторам экстенсивности и последующего дифференцирования по факторам интенсивности (параметрам, не зависящим от массы вещества системы), получается известное уравнение Гиббса

$$d\gamma = -\frac{\bar{\eta}}{s} dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i. \quad (7.17)$$

При всей своей общности метод Гиббса обладает двумя существенными неудобствами: 1) при замене реального поверхностного слоя на гипотетическую границу $\Gamma\Gamma'$ полностью теряется представление о толщине слоя и его физических свойствах; 2) избыточные величины, фигурирующие в уравнении Гиббса, зависят от положения границы раздела $\Gamma\Gamma'$. Как мы увидим ниже, строгое определение положения этой границы связано, как правило, с введением ряда допущений.

Более физически наглядным, хотя и менее строгим, является метод поверхностного слоя конечной толщины d_s , разработанный Гуттенгеймом, Хиллом, Русановым и др. В этом методе все изменения термодинамических параметров при адсорбции относят к этому слою, лежащему между AA' и BB' на рис.7.2. Весь вопрос заключается в том, как определить толщину этого слоя d_s , которая будет разной для тех или иных физических свойств, и как описать неоднородность этого слоя в поперечном к нему направлении. Пока, для простоты, свойства поверхности в плоскости X, Y будем считать однородными.

Обратимся к некоторой идеализированной модели физической адсорбции на совершенно инертном и нелетучем адсорбенте. В этом случае, согласно рис.7.2, поверхность Гиббса $\Gamma\Gamma'$ совпадает с AA' , а величина адсорбции компоненты i (адсорбат) $a_i = \Gamma_i + d_s \bar{n}_i^\beta$

*) Напомним, что тот же прием введения избыточных величин (избытков электронов и дырок) использовался в теории Гаррета и Брэттена (1.1).

Если принять, что поверхность плоская, то уравнение (7.12) упрощается

$$dE^\omega = Td\eta^\omega + P_N dV^\omega + \gamma ds + \sum_i \mu_i dn_i^\omega, \quad (7.18)$$

где P_N — нормальная составляющая тензора давления в пленке, в случае однородной пленки равная P . Индекс ω подчеркивает, что все параметры относятся к слою толщиной d_s .

Интегрирование уравнения Гиббса для такого слоя при $r \gg d_s$ приводит к выражению для аналога поверхностного давления π

$$\pi = \gamma - \gamma_0 = - \int a d\mu = -RT \int a d(\ln P). \quad (7.19)$$

Здесь $\gamma - \gamma_0$ характеризует изменение поверхностного натяжения в пленке, вызванное адсорбцией a . Это справедливо при $r \gg d_s$.

Для удобства термодинамических расчетов вводят дифференциальные молярные величины $\frac{d\Delta E^\omega}{da}$, $\frac{d\Delta F^\omega}{da}$, и др. С помощью простых термодинамических соотношений легко получить выражение для изостерической (при постоянной адсорбции) теплоты адсорбции (q_{st}), равной изменению полной внутренней энергии ΔE , которое аналогично известному уравнению Клаузиуса–Клапейрона

$$q_{st} = - \frac{d\Delta E^\omega}{da} = RT^2 \left[\frac{\partial(\ln P)}{\partial T} \right]_a \quad (7.20)$$

а также выражения для дифференциальных молярных величин свободной энергии и энтропии

$$\frac{d\Delta F^\omega}{da} = -RT \ln P/P_s, \quad (7.21)$$

$$\frac{d\Delta \eta^\omega}{da} = \frac{d\Delta E^\omega/da - d\Delta F^\omega/da}{T}. \quad (7.22)$$

Таким образом, измеряя изотермы адсорбции при разных температурах, можно определить основные дифференциальные молярные термодинамические параметры фазы адсорбированных молекул q_{st} , F^ω и η^ω . При небольших заполнениях поверхности адсорбированными молекулами θ , где $\theta = a/a_m$ (a_m — емкость мономолекулярного слоя), изостерическая теплота адсорбции q_{st} отличается от изотермической q_d , измеренной в калориметре при $T = \text{const}$, на величину RT

$$q_d = q_{st} - RT. \quad (7.23)$$

Следует особо подчеркнуть, что все приведенные выше соотношения справедливы только для чисто физической обратимой адсорбции на инертном твердом теле с достаточно малой кривизной ($r \gg d_s$), когда сечение Гиббса $\Gamma\Gamma'$ на рис.7.2 совпадает с AA' (т.е.

$d_s' = 0$). Использование этих формул для расчета теплоты и других параметров хемосорбции, как это иногда делается, является некорректным. Следует помнить, что хемосорбция изменяет параметры поверхностной фазы твердого тела (слоя d_s'' между нормальными AA' и BB'). Изменения термодинамических свойств этого слоя не могут быть получены из адсорбционных измерений. Мы еще вернемся к этому вопросу в пп. 7.2.3 и 7.2.4.

7.2.2. Методы статистической механики. Основываясь на определенной модели адсорбционной системы и общих законах взаимодействия частиц, статистическая механика, в принципе, позволяет рассчитать все термодинамические функции этой системы. Используется известная связь свободной энергии F системы из N частиц со статистическим интегралом Ω_N (в квантовом пределе — суммой)

$$F = -kT \ln \Omega_N. \quad (7.24)$$

В классическом случае канонического распределения частиц при высоких температурах

$$\Omega_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp \left[\frac{H(q, p)}{kT} \right] dq^{3N} dp^{3N} \quad (7.25)$$

Интегрирование ведется в фазовом пространстве координат q и импульсов p . Гамильтониан системы H представляет собой сумму потенциальной $W(q_i)$ и кинетической ($p_i^2/2m$) энергий

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^N \left[p_i^2/2m + W(q_i) \right] \quad (7.26)$$

Подавляющее число расчетов Ω_N проведено для случая физической адсорбции на однородных и инертных поверхностях. Предполагается, что потенциальная энергия адсорбированных молекул аддитивно складывается из их взаимодействий с поверхностью $w(r_i)$ и парных латеральных взаимодействий молекул друг с другом $w(r_{k,l})$, которые оцениваются по формулам раздела 7.1.2.

$$W = \sum_i w(r_i) + \sum_{k,l} w(r_{k,l}). \quad (7.27)$$

Последнее допущение выполняется только в разреженных слоях. С ростом адсорбции резко возрастают многочастичные взаимодействия; при этом, как мы отмечали в п.7.1.2, изменяется и закон взаимодействия.

Для описания равновесного состояния молекулярных систем обычно используется большой канонический ансамбль Гиббса. Для однокомпонентной системы из N частиц большая статистическая сумма для такого ансамбля

$$\Xi(T, V, \lambda) = \sum_N \Omega_N(T, V, N) \cdot \lambda^N \quad (7.28)$$

где отклонения газа от идеального выражаются через активности $\lambda = \exp(\mu/kT)$, а Ω_N — статистические суммы канонического распределения. Для наиболее простого случая классического одноатомного газа

$$\Omega_N = \frac{Z}{N! \Lambda^{3N}}, \quad (7.29)$$

где

$$\Lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{1/2} \quad \text{а} \quad Z = \int_V e^{-W/kT} dq \quad (7.30)$$

— конфигурационный интеграл, в котором потенциальная энергия W выражается соотношением (7.27).

Обозначим большую статистическую сумму системы газ-твердое тело до адсорбции через Ξ^0 , а после адсорбции через Ξ , тогда статсумма адсорбированной фазы, отнесенная к поверхности Гиббса $\Gamma\Gamma'$ (рис.7.2): $\ln \Xi = \ln(\Xi/\Xi^0)$. Зная величину Ξ^0 , можно, в принципе, вычислить избыточные (7.13–7.15) величины $\bar{n}_i$, $\bar{E}$ и $\bar{\eta}$.

Например,
$$\bar{E} = kT^2 \left[\frac{\partial (\ln \Xi)}{\partial T} \right]_{\lambda, V}$$

В терминах модели конечного слоя (п.7.2.1) параметры слоя на инертном адсорбенте могут быть выражены через его канонические суммы $Q_{n^\omega}^\omega$. На начальной стадии адсорбции газовую фазу (β на рис.7.2) еще можно рассматривать как идеальный газ, для которого $\lambda / \Lambda = P / kT$. Тогда при адсорбционном равновесии, $\mu^\omega = \mu^0$, величины $\Omega_{n^\omega}^\omega$ для слоя конечной толщины с объемом V^ω

$$\Omega_{n^\omega}^\omega = \frac{Z^\omega}{n^\omega! \Lambda^{3n^\omega}} \quad (7.31)$$

Если адсорбция мономолекулярная, то $\Omega_{n^\omega}^\omega = \frac{Z^\omega}{n^\omega \Lambda^{2n^\omega}}$ и интеграл Z^ω в (7.30) берется по поверхности.

В этом случае термодинамические параметры конечного слоя выражаются, например, так

$$E^\omega = kT^2 \left[\frac{\partial (\ln \Omega_{n^\omega}^\omega)}{\partial T} \right]_{V^\omega, n^\omega} \quad (7.32)$$

$$\eta^\omega = kT \left[\frac{\partial (\ln \Omega_{n^\omega}^\omega)}{\partial T} \right]_{V^\omega, n^\omega} + k \ln (\Omega_{n^\omega}^\omega) \quad (7.33)$$

Основным камнем преткновения для расчета статистических функций в молекулярной физике как трехмерных, так и двумерных систем является вычисление конфигурационного интеграла Z (7.30). В реальных газах и, тем более, в конденсированных системах ряд (7.7), отражающий потенциальную энергию межмолекулярных мультиполь – мультипольных взаимодействий частиц как с поверхностью $w(r)$, так и между собой $w(r_{k,l})$ — см. (7.27) — на малых расстояниях является расходящимся. При подстановке в выражение для Z (7.30) соответствующих потенциалов взаимодействия (п.7.1.2) интеграл Z не может быть вычислен с нужной точностью. Строгие расчеты статистических сумм (Ξ и Ω_N) возможны только при отсутствии межмолекулярных взаимодействий ($w(r_{k,l}) = 0$), т.е. для идеальных 3D и 2D-систем. В первом случае все расчеты приведут к уравнению Клаузиуса–Клапейрона, в 2D-системах — к уравнению Гиббса (7.17). Поэтому прибегают к приближенным методам. По существу, все три основных в статистической физике приближенных метода — методы вириальных разложений (Урселла–Майера), корреляционных интегралов (Грин, Боголюбов) и решеточных сумм, были использованы для описания поверхностных фаз. Хотя есть определенные успехи в применении этих методов для сильно идеализированных поверхностных фаз, проблема малых расстояний в адсорбционной фазе остается открытой.

Для упрощения расчетов адсорбционного потенциала и сравнения их с экспериментом большинство исследователей рассматривает начальные стадии адсорбции, предполагая, что объемная газовая фаза (β) и адсорбционная (ω) столь разрежены, что в выражении (7.27) можно пренебречь латеральными взаимодействиями $w(r_{k,l})$. На этой стадии адсорбции выполняется эмпирический закон Генри

$$a = k_G P = \frac{PV}{RT} \cdot \frac{\Omega_1}{\Omega_0}; \quad n_a = a N_a, \quad (7.34)$$

где a и n_a^* — адсорбция, выраженная в единицах моль·см⁻² и молекул·см⁻², Ω_1 и Ω_0 — статистические суммы изолированных адсорбированной и газовой молекул соответственно. Подавляющее большинство теоретических расчетов адсорбционных взаимодействий проведены именно в этом приближении (в области Генри).

В идеализированных моделях адсорбции различают два предельных случая: подвижная и локализованная адсорбция. В первом

*) В дальнейшем мы будем, в основном, иметь дело с мономолекулярной адсорбцией и вместо n^ω будем пользоваться обозначением n_a .

случае кинетическая энергия адсорбированных частиц превышает потенциальные барьеры на поверхности и за ними сохраняется некоторая трансляционная подвижность. Во втором случае частицы прочно локализованы на центрах адсорбции и обладают только вращательными и колебательными степенями свободы. Нас будет интересовать только второй тип адсорбции. Для неактивированной локализованной адсорбции на однородной поверхности скорость адсорбции v_a зависит от числа ударяющихся о поверхность молекул (см. соотношение (4.1)) и равна

$$v_a = \frac{dn_a}{dt} = k_s \cdot (1 - \theta) \cdot n_c \cdot p \cdot (2\pi mkT)^{-1/2}, \quad (7.35)$$

где k_s — коэффициент прилипания, равный отношению числа адсорбированных частиц к общему числу частиц, ударяющихся о поверхность, $(1 - \theta) n_c$ — число пустых центров адсорбции, θ — степень заполнения. Если адсорбция активированная, то $k_s = k_0 \exp(-E_a/kT)$, где E_a — энергия активации адсорбции.

Исходя из этих простых кинетических представлений, можно вычислить константу Генри k_G . Для неактивированной адсорбции мы получим известное уравнение изотермы адсорбции Де Бюра

$$a = \frac{N_A \cdot \tau_0 \exp(q/RT)}{(2\pi MRT)^{1/2}} p \quad (7.36)$$

Здесь M — молекулярный вес адсорбата, q — начальная дифференциальная теплота адсорбции и τ_0 — период колебаний адсорбированной молекулы по нормали к поверхности ($\tau_0 \sim 0,01$ – $0,1$ пс). Это уравнение очень удобно для качественной оценки величин адсорбции на ранних стадиях.

В приближении решеточных сумм (иногда называется методом Изинга–Онсагера) статистическая сумма для локализованной адсорбции

$$\Omega_{n_a}^{\omega}(n_a, n_c, T) = \Omega_1^{n_a}(T) \sum_i e^{-W_i/kT} \quad (7.37)$$

где Ω_1 — статистическая сумма для изолированной молекулы, Σ — сумма энергий взаимодействия между всеми конфигурациями пар молекул. С помощью такого выражения можно определить величину адсорбции a или степень заполнения поверхности θ . Полагая $W_i = 0$, получим известное уравнение изотермы Лэнгмюра

$$\theta = b(T) \cdot \frac{P}{1 + b(T)P}; \quad b(T) = b_0 \cdot \exp(q/RT). \quad (7.38)$$

Зависимость $\theta(P)$ является кривой с насыщением. Начало выхода на насыщение характеризует полное заселение центров адсорбции (n_c) и, следовательно, емкость монослоя a_m .

С ростом заполнения значительную роль начинают играть латеральные силы взаимодействия между адсорбированными молекулами. Они влияют на форму изотермы адсорбции $a(P)_T$ и теплоты адсорбции $q_d(a)_T$. При высокой концентрации центров адсорбции эти взаимодействия учитываются введением в уравнение (7.37) множителя $\exp\left(\sum_{k,l} w_{kl}/RT\right)$ — уравнение Фрумкина–Фаулера–Гуттенгейма. При малом числе центров адсорбции (n_c) изотерма становится вогнутой (см. п.7.3.3). Изотермы такого вида описываются уравнением Дубинина–Серпинского

$$a = b \cdot n_c \cdot \frac{h}{1 - bh}, \quad (7.39)$$

где $h = P/P_s$, а b — константа. Предполагается, что при адсорбции образуются двумерные кластеры адсорбированных молекул вокруг редких центров адсорбции.

Для упрощения во всех выражениях статистических сумм мы рассматривали случай адсорбции одноатомных частиц. При переходе к многоатомным молекулам в выражениях гамильтониана (7.26) и всех статистических сумм необходимо учесть вклад не только поступательных (tr) степеней свободы адсорбированных частиц, но также и вращательных (rot), колебательных (vib) степеней свободы молекул и изменений их электронных свойств (e). Часто полагают

$$\Omega^\omega = \Omega_{tr} \cdot \Omega_{rot} \cdot \Omega_{vib} \cdot \Omega_e, \quad (7.40)$$

где Ω_{rot} и Ω_{vib} вычисляются по известным формулам статистической механики для жесткого ротатора и вибратора. Вклад Ω_e , к сожалению, обычно не учитывается. Само по себе такое представление для Ω^ω связано с рядом модельных допущений о природе и величине потенциальных барьеров на поверхности.

7.2.3. Поверхностная энергия твердого тела. До сих пор мы, в основном, обсуждали термодинамические свойства адсорбционных слоев. Обратимся теперь к термодинамическим свойствам самого твердого тела. Следует сразу заметить, что информация об этих свойствах крайне скудна, несмотря на большие успехи в развитии экспериментальных методов изучения поверхности.

Для наглядности рассмотрим атомарно-чистую идеальную поверхность раскола решетки на границе с вакуумом. Еще Гиббс отметил, что понятие *поверхностное натяжение* для жидкости, отнесенное к разделяющей поверхности $\Gamma\Gamma'$ (рис.7.2) не адекватно сво-

бодной энергии твердого тела. В первом случае поверхность свободно изменяет свои размеры из-за высокой подвижности молекул жидкости, другими словами, величина γ не зависит от малых деформаций, возникающих в системе. В случае твердого тела из-за малой подвижности атомов структура поверхностной фазы перестраивается даже при бесконечно малых деформациях. В рамках линейной теории упругости характеристикой поверхности теперь будет поверхностное напряжение σ

$$\sigma_{i,k} = \gamma \cdot \delta_{i,k} + s \frac{d\gamma}{d\epsilon_{i,k}} \bigg|_T \quad (7.41)$$

где $\sigma_{i,k}$ — компоненты тензора поверхностного напряжения, $\epsilon_{i,k}$ — соответствующих деформаций и $\delta_{i,k}$ — символ Кронекера. Для изотропного тела

$$\sigma = \gamma + s \frac{d\gamma}{ds} \bigg|_T = Sp(\hat{\sigma}/2). \quad (7.42)$$

Другими словами, поверхностное напряжение равно полусумме диагональных членов матрицы напряжений (Sp — шпур матрицы). В соответствии с уравнением (7.41) величина поверхностного напряжения является избыточной свободной энергией поверхностной фазы твердого тела, отнесенная к единице поверхности. Знак производной $d\gamma/d\epsilon_{i,k}$ определяет характер деформации поверхностной фазы d_s'' на рис.7.2. При $d\gamma/d\epsilon_{i,k} < 0$ часто возникают дислокации и упругие продольные деформации.

В случае плоских поверхностей величина σ зависит от кристаллографической ориентации образца. Незначительные отклонения при расколе кристалла от соответствующих кристаллографических направлений приводят к образованию ступенчатой (вицинальной) поверхности, где высота ступенек имеет атомные размеры, а террасы (рис.6.1) зависят от числа ступенек и постоянной решетки.

Даже слабая физическая адсорбция изменяет $\sigma(\gamma)$ и упругие константы поверхности — эффект Ребиндера. Используя адсорбцию поверхностно — активных веществ, удастся существенно снизить затраты энергии при разрушении твердых тел. С учетом деформаций уравнение адсорбции Гиббса (7.17) примет следующий вид

$$d\gamma = -\frac{\bar{n}}{s} dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i - \sum_{i,k} (\gamma \delta_{ik} - \sigma_{ik}) d\epsilon_{ik} \quad (7.43)$$

Еще в 60-х годах, используя интерферометрическую методику, Йетс обнаружил заметное обратимое расширение пористого стекла (SiO_2) в цикле адсорбция — десорбция инертного газа. Еще

большие деформации наблюдались при адсорбции воды и аммиака, причем на начальной стадии адсорбции они соответствовали расширению, которое с ростом заполнения сменялось сжатием. Сравнение этих экспериментов с последующими спектроскопическими данными (п.7.3.3) показывает, что за расширение ответственны координационные связи, а за сжатие — водородные.

Деформации резко возрастают при переходе к химической адсорбции, когда на поверхности образуются новые химические соединения и происходит регбридизация связей решетки (п.5.1.2). Поверхностный слой твердого тела (d_s'' на рис.7.2) далеко не инертен, как предполагалось в некоторых теоретических расчетах. Структура и физические характеристики этого "живого" слоя изменяются как при физической, так и при химической адсорбции. В последние годы методами ЭПР, ЯМР, комбинационного рассеяния света, мессбауэровской и рентгеновской спектроскопии были зарегистрированы заметные макроскопические изменения межплоскостных расстояний и валентных углов при адсорбции.

7.2.4. Критерии физической и химической адсорбции. Теоретические критерии были сформулированы в п.7.1.1. Однако ряд серьезных допущений, сделанных при расчетах адсорбционного потенциала и термодинамических параметров адсорбционной системы, требуют определенного пересмотра указанных критериев на основе анализа экспериментальных данных.

Рассмотрим некоторые из принятых в литературе критериев:

1. Диапазон теплот адсорбции. Физическая адсорбция малых молекул — 4–20 мЭВ, больших 80–100 мЭВ; химическая адсорбция — от 1 до 100 эВ и более. Теплота химической адсорбции, однако, может быть очень мала, если она сопровождается диссоциацией молекулы, энергия связи которой достаточно велика.

2. Наличие у химической адсорбции энергии активации E_a и отсутствие таковой у физической адсорбции. Химическая адсорбция на оборванных поверхностных связях часто протекает при $E_a = 0$; наоборот, при высоких заполнениях в случае физической адсорбции возникает активационный барьер из-за взаимодействия между адсорбированными молекулами.

3. Считается, что при физической адсорбции молекулы сохраняют свою индивидуальность, при химической — нет. Но при таких видах химической адсорбции, как водородная или координационная связи, индивидуальность молекулы также сохраняется.

4. В качестве сильного критерия многие полагают, что физическая адсорбция не влияет на электронику поверхности, в противоположность химической. Ниже мы обсудим системы, где физическая адсорбция заряжает поверхность (Ag на TiO_2) и, наоборот, ти-

личная химическая адсорбция на двукратно заполненных ПЭС не изменяет заряд поверхности. Недавно появились исследования фотоэмиссии электронов из серебра, в которой авторы отмечают значительное изменение электронных свойств металла (изменение эффективных масс электронов) при адсорбции ксенона. Физическая адсорбция также изменяет диэлектрические константы поверхностной фазы некоторых полупроводников и диэлектриков.

5. Наконец, наличие или отсутствия деформаций поверхности при адсорбции. В предыдущем разделе мы показали, что они присутствуют при обоих видах взаимодействий.

Естественно, разные параметры адсорбционной системы по разному будут реагировать на тот или иной тип взаимодействий. Экспериментальные критерии разграничения разных видов адсорбции часто становятся расплывчатыми, как и теоретические. Напомним, что в конденсированной поверхностной фазе вклад обменных взаимодействий в потенциал ван-дер-ваальсовых сил может быть существенным. Принятое в литературе разделение форм адсорбции имеет скорее историческое происхождение. Более строгой является классификация адсорбционных взаимодействий по конкретным формам связи, информацию о природе которых дают спектроскопические данные.

7.3. Механизмы адсорбции

7.3.1. Величина поверхности и пористость. Для сравнения эксперимента с теорией и для анализа механизмов разыгрывающихся на поверхностях разнообразных процессов, измеренные электрофизические и адсорбционные параметры свободных поверхностей относят к единице поверхности исследуемого объекта. Возникает вопрос — как измерить величину этой поверхности. Данные измерений на монокристаллах обычно относят к величине геометрической поверхности, которая, как видно из рис.1 (введение) может быть во много раз меньше величины поверхности, доступной для адсорбции сравнительно небольших по размеру молекул. Отношение такой "адсорбционной" поверхности к геометрической часто называют коэффициентом шероховатости. Качественные оценки этого коэффициента делаются на основе статистической обработки данных оптической и электронной микроскопии. Прямое определение поверхности адсорбционными методами в случае массивных тел, как правило, невозможно из-за малой величины поверхности. Значительный прогресс в измерении полной поверхности тонких пленок был достигнут в последние годы благодаря использованию пьезорезонансных кварцевых весов. В них измеряется сдвиг резонансной частоты монокристалла α -кварца с нанесенной на его поверхность пленкой

при изменении веса пленки в результате адсорбции. Чувствительность таких весов достигает 10^{-10} г.

Часто для сопоставления электрофизических свойств поверхности массивных образцов с отнесенными к единице их геометрической поверхности адсорбционными характеристиками, приходится, как мы уже отмечали в п.4.1.1, прибегать к компромиссу — измерять адсорбционные параметры на соответствующих дисперсных микрокристаллах того же материала с удельной поверхностью (площадью поверхности на 1 г вещества) $s \sim 1\text{--}10 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ или на пористых телах с огромной внутренней поверхностью пор, s порядка сотен $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Для таких структур прямые измерения величин адсорбции в единицах моль $\cdot \text{г}^{-1}$ могут быть проведены по изменению веса адсорбента (весовые методы) или по изменению давления адсорбата при постоянном объеме (объемные методы).

Удельная поверхность адсорбата может быть вычислена по формуле:

$$s = a_m \cdot \omega \cdot N_A, \quad (7.44)$$

где a_m — емкость монослоя (моль $\cdot \text{г}^{-1}$), ω — посадочная площадка молекулы (м^2) и N_A — число Авогадро. В качестве адсорбционного зонда обычно используют малочувствительную к составу поверхности низкотемпературную адсорбцию азота или инертных газов. Приняты следующие международные стандартные величины ω : для азота — $16,2 \cdot 10^{-2} \text{ нм}^2$ и для аргона — $18,3 \cdot 10^{-2} \text{ нм}^2$. Использование для этих целей других адсорбатов нежелательно из-за возможной зависимости ω от химического состояния поверхности.

Величина a_m может быть определена по уравнению изотерм адсорбции Лэнгмюра (7.38), а точнее с помощью уравнения полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета и Теллера (уравнение БЭТ):

$$\frac{h}{a \cdot (1 - h)} = \frac{1}{a_m \cdot C} + \frac{C - 1}{a_m \cdot C} \cdot h. \quad (7.45)$$

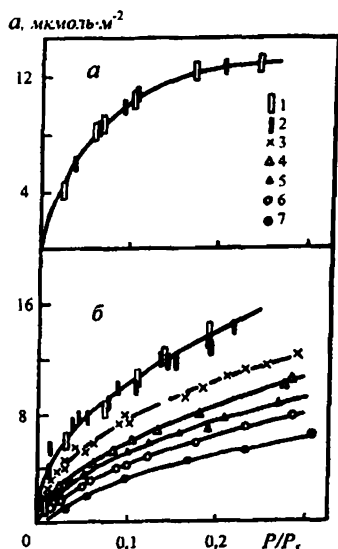


Рис. 7.3. Удельные изотермы адсорбции аргона (а) при 77 К на наноструктурах SiO_2 (сплошная кривая) и на монокристаллах кварца с поверхностью $s = 102 \text{ см}^2$ (1), 150 см^2 (2) и паров воды (б) при 300 К на микрокристаллах кварца с поверхностью $s = 2,4$ (3); $31,7$ (4); $41,1$ (5); $51 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (6); а также на пористой структуре SiO_2 (силикагеле) с $s = 695 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (7) [34]

Входящая в уравнение энергетическая константа $C = C_0 \exp\left(\frac{q_1 - q_L}{RT}\right)$ позволяет оценить среднюю теплоту адсорбции q_1 (q_L — теплота конденсации), $h = P/P_s$.

Для того, чтобы наглядно представить себе роль рельефа поверхности, на рис. 7.3, а показаны изотермы адсорбции аргона на поверхностях двух монокристаллов кварца, измеренные с помощью пьезорезонансного метода. Обработка данных по уравнению БЭТ показала, что даже при наилучшей полировке кристалла коэффициент шероховатости больше 100.

В связи с развитием нанoeлектроники начинают использовать пористые структуры — это пористый кремний, пористые диэлектрические матрицы (пористые стекла, силикагели, цеолиты и др.), поры которых заполняются соответствующим полупроводниковым или металлическим материалом. В качестве примера такой матрицы на рис. 7.4 изображен фрагмент цеолита, имеющий кристаллическую структуру и очень мелкие поры.

Структура построена из кубооктаэдров, в состав которых входят оксиды кремния и алюминия. В представленном на рис. 7.4 цеолите X (фожазит) кубооктаэдры связаны между собой гексагональными призмами и объединены в решетку типа алмаза. При таком строении образуются так называемые большие полости с диаметром 1,2 нм и объемом $\approx 8 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$, размеры малых полостей 0,65 нм. Размер окон между большими и малыми полостями 0,2 нм. Компенсация зарядов тетраэдров (AlO_4) осуществляется катионами. Кроме того, в полостях, по данным ИК спектроскопии, высока концентрация гидроксильных групп и молекул воды.

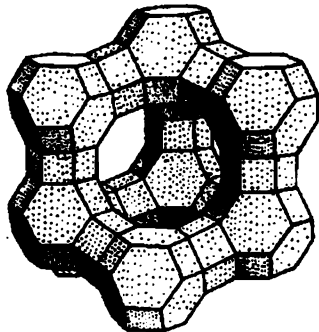


Рис. 7.4. Пространственная структура из кубооктаэдров в цеолитах типа X

В случае достаточно развитой пористости адсорбционные методы позволяют получить ценную информацию о суммарном объеме пор V_p и распределении пор по радиусам. При повышении давления паров P/P_s полимолекулярная адсорбция в порах переходит в капиллярную конденсацию — рис. 7.5. В порах возникает жидкость. Упругость насыщенных паров P_s над вогнутыми менисками жидкого адсорбата ниже, чем над плоской поверхностью. Рассмотрим случай цилиндрических пор. После заполнения их жидкостью обратный процесс десорбции будет происходить с поверхности вогнутого ме-

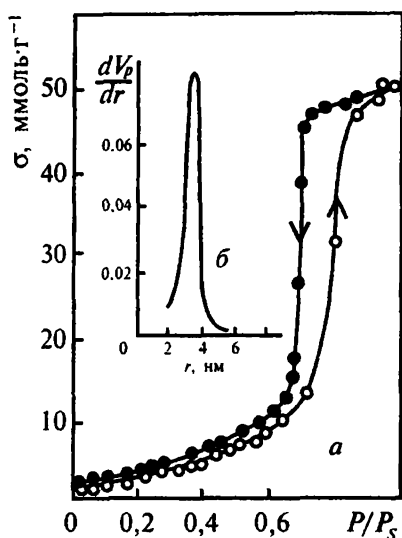


Рис. 7.5. а. Изотерма адсорбции паров воды на наноструктуре SiO_2 ; б. Рассчитанная из десорбционной ветви изотермы кривая распределения объема пор по радиусам. Светлые точки — адсорбция, черные — десорбция. $T = 300\text{K}$

ниска при $P/P_s < (P/P_s)_{\text{адс}}$. Поэтому возникает адсорбционный гистерезис: равновесное давление на кривой десорбции ниже, чем при адсорбции — рис. 7.5, а. Определяя из десорбционной кривой занятый жидкостью объем пор V_p для каждого значения P/P_s , с помощью уравнения Кельвина

$$\ln P/P_s = -2V_m \gamma / r, \quad (7.46)$$

(где γ — поверхностное натяжение, V_m — молярный объем жидкости) рассчитывается зависимость объема пор от радиуса мениска. Дифференцирование этой структурной кривой пористости дает важную информацию о распределении пор по эффективным радиусам $dV_p/dr = f(r)$ — рис. 7.5, б. Естественно, эти расчеты достаточно качественные, поскольку величина молярного объема жидкости и величина γ

берутся из значений для нормальной жидкости. Однако, опыт показывает удовлетворительное согласие этих данных с независимыми расчетами пористости для тел с размером пор больше 2 нм.

При меньших размерах пор превалирующую роль начинают играть размерные эффекты. В таких объектах типа цеолитов пока единственным реальным методом исследования пористости является рентгеновское рассеяние под малыми углами.

7.3.2. Адсорбция на атомарно-чистых поверхностях. Несмотря на большое число исследований влияния адсорбции на свойства атомарно-чистых поверхностей, мы еще недостаточно знаем о механизме протекающих процессов. Информация о влиянии адсорбции получалась, в основном, из структурных исследований и данных спектроскопии. Прямых измерений величин адсорбции и теплот адсорбции еще очень мало, что связано со значительными трудностями проведения экспериментов и необходимостью получения дисперсных образцов с достаточной для адсорбционных методик величиной поверхности. В наиболее полном виде такие измерения удалось провести на дисперсных образцах непористого графита.

Рассмотрим в качестве примера изотерму адсорбции O_2 на атомарно-чистой поверхности графита (рис.7.6.) и соответствующие изменения дифференциальной теплоты адсорбции (q_d), электропроводности (σ), термоЭДС (E_T) и термоэлектронной работы выхода (Φ_T) на границе графит-золото (рис.7.7). Измерения велись на образце, диспергированном при 300К и практически не содержащем спиновых центров ($< 10^9$ спин $см^{-2}$).



Рис.7.6. Адсорбция кислорода на атомарно-чистой поверхности графита

Как следует из рис.7.6, начальный вертикальный участок адсорбции соответствует заполнению $n_a \approx 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ активных центров, что близко к концентрации угловых атомов С на реакционно-способных призматических гранях графита, находящихся в s^2p^2 -гибридизации. Этот участок изотермы характеризуется весьма быстрой кинетикой установления равновесия (≈ 30 мин). В этой области n_a теплота адсорбции q_d постоянна и высока (≈ 460 кДж/моль), также неизменны и все электрофизические характеристики — рис.7.7. Последнее указывает на неизменность заряда в контактах между наночастицами. Адсорбция протекает на дважды заполненных состояниях Шокли (спиновые центры, захватившие

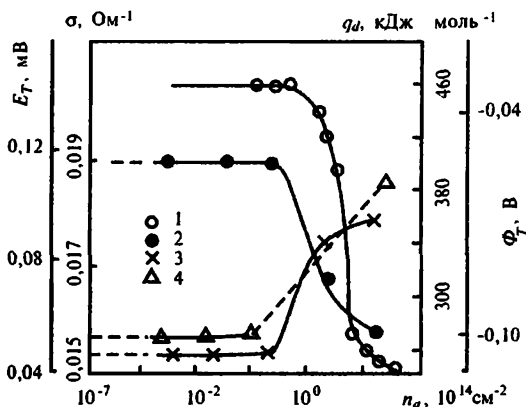


Рис.7.7. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции q_d (1), электропроводности σ (2), термоэдс E_T (3) и термоэлектронной работы выхода Φ_T (4) от количества кислорода n_a , адсорбированного на атомарно-чистой поверхности графита [35]

второй электрон — рис.5.2). При этом угловой атом С переходит в sp^3 -гибридизацию и образуется нормальная карбонильная связь ($>C=O$). Данные ЭПР и магнитостатические измерения подтверждают, что образовавшийся комплекс диамагнитен. Локализованные на шоклиевских состояниях электроны участвуют в связи и поэтому потенциал поверхности, а следовательно σ , E_T и Φ_T остаются неизменными — рис.7.7. Энергия регибридизации s^2p^2 в sp^3 составляет $\approx 16,8$ кДж/моль. В решетке твердого тела эта энергия понижена по сравнению с изолированным атомом С.

По-видимому, тот же механизм окисления имеет место и в случае атомарно-чистых поверхностей кремния и германия. Начальные интегральные теплоты адсорбции O_2 на Si (≈ 850 кДж моль $^{-1}$) не сильно отличаются от энергии образования силоксеновых связей $>Si=O$. Возникновение таких комплексов позднее было подтверждено данными ЭОС, СЭПЭ, РФЭС и рентгеновской спектроскопии (ПТСРП). Вопреки распространенному мнению, что первичными центрами адсорбции O_2 являются оборванные связи кремния $\approx Si^*$

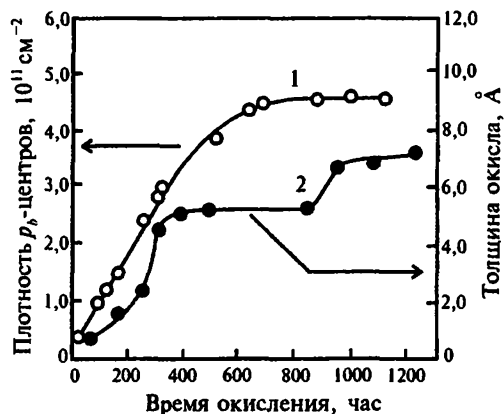


Рис.7.8. Зависимость концентрации спиновых p_b -центров (1) и толщины оксидной пленки (2) в системе Si-SiO $_2$ от времени окисления кремния на воздухе после травления в HF [36]

(т.е. p_b -центры, см. п.6.3.3.) окисление начинается с диссоциативной адсорбции кислорода на заполненных диамагнитных шоклиевских состояниях. Параметры сигналов ЭПР от p_b -центров практически не изменяются при адсорбции. После длительного выдерживания в атмосфере и образования оксидной пленки радикалы Si^* оказываются погребенными в области межфазной границы и могут быть удалены только травлением. Недавно было показано, что после травления кристалла

кремния и последующего его окисления на воздухе концентрация p_b -центров N_S растет с увеличением толщины пленки, достигая насыщения ($N_S \approx 5 \cdot 10^{11}$ спин см^{-2}) — рис.7.8. Аналогичный рост концентрации p_b -центров наблюдался и при окислении пористого кремния. Все это подтверждает обсуждавшееся в п.5.1.2 представление о "перевертывании" волновых функций части спиновых центров.

Окисление атомарно-чистых поверхностей на начальных стадиях оказывается далеко не элементарным процессом. В экспериментах по адсорбции O_2 на атомарно-чистой поверхности германия в "сверхсухом" кислороде, при коэффициенте загрязнения $\approx 6 \cdot 10^5$ молекул·см⁻² (что на 5–6 порядков ниже загрязнений при работе с монокристаллами в электронных спектрографах) не обнаружено выделения сколько-нибудь заметной теплоты адсорбции и изменения электропроводности. Коэффициент прилипания кислорода оказался близким к нулю. Однако, если в рабочую ампулу напустить кислород, осушенный обычным способом, то наблюдается нормальная необратимая адсорбция, коэффициент прилипания $k_s \approx 10^{-3}$. Это указывает на то, что необходимо присутствие незначительного количества атомов-промоторов (скорее всего молекул H_2O), которые инициируют первые акты окисления. Такой же эффект наблюдался и в коррозии металлов. Не исключено, что координационные связи молекул H_2O с последующей их диссоциацией стимулируют процесс окисления, который может иметь цепной характер.

Неэлементарный механизм первичной стадии адсорбции проявляется и на атомарно-чистой поверхности графита. Полностью необратимая изотерма адсорбции кислорода должна иметь Г-образный вид и выходить на насыщение после заполнения всех первичных центров. Однако из рис.7.6 видно, что после заполнения этих центров ($n_a \approx 1 \cdot 10^{14}$ центров·см⁻²) величина адсорбции все же зависит от давления. Последнее нельзя объяснить замедленной кинетикой, величина n_a сохранялась неизменной в течение 5–6 дней. Эффект нельзя было объяснить также примесями в газовой фазе, что контролировалось с помощью масс-анализа. Оказалось, что если прервать адсорбцию в любой точке изотермы, то она полностью необратима. Но если в ампулу напустить свежий кислород до того же давления, то наблюдается заметная дополнительная адсорбция. При циклической замене газовой фазы можно при низком давлении (≈ 1 тор) постепенно достигнуть максимального заполнения. Аналогичная картина наблюдалась и при адсорбции хлора и водорода. Летучие продукты взаимодействия адсорбатов с графитом ингибируют процесс адсорбции, благодаря обрыву цепной реакции (Семенов, 1958).

До сих пор мы говорили о начальной стадии окисления. При увеличении n_a резко замедляется кинетика адсорбции (5–6 ч) и значительно изменяются теплоты адсорбции и электрофизические параметры поверхности — рис.7.7. На этой стадии в случае графита обнаруживается появление перекисных радикальных форм адсорбированного кислорода $\geq C-O-O^*$, в случае кремния $\geq Si-O-O^*$, зарегистрированных методом ЭПР.

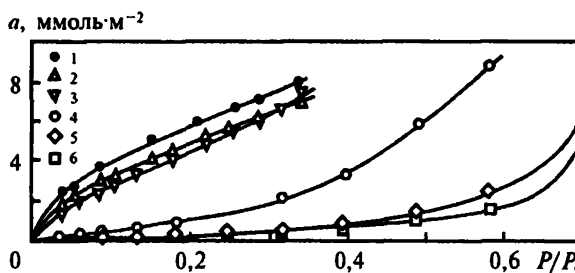


Рис.7.9. Начальные участки изотерм адсорбции паров воды на наноструктурах с удельной поверхностью $s = 275$ (1); 400 (2) и $695 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (3), предварительно прошедших термовакуумную обработку при $T_s = 600 \text{ К}$. Образцы (3) прогревались также до температур 800 (4), 1000 (5) и 1200 К (6)

7.3.3. Адсорбция на реальных поверхностях. Наиболее подробно изучалась адсорбция паров воды на гидратированной поверхности диоксида кремния — модельного аналога оксидной пленки на поверхности кремния (рис.7.9)*). Одновременно детально исследовался химический состав поверхности тех же образцов SiO_2 методами ИК и ЯМР спектроскопии и определялась степень гидратации поверхности $a_{\text{H}_2\text{O}}$. Из рис.7.9 видно, что величина адсорбции a существенно зависит от температуры предварительных термовакуумных обработок T_s , т.е. от степени гидратации поверхности. При высоких температурах дегидратации меняется даже знак кривизны изотермы адсорбции, она становится вогнутой и хорошо описывается уравнением (7.39). Из рис.7.9 также следует, что удельные величины адсорбции в начальной стадии заполнения поверхности при одних и тех же условиях термовакуумных обработок зависят от величины удельной поверхности s , т.е. от размеров глобул SiO_2 . Особенно наглядно эта зависимость видна на рис.7.3. К обсуждению этого размерного эффекта мы возвратимся в п.7.4.1.

Ярко выраженная зависимость адсорбции a от $a_{\text{H}_2\text{O}}$ привела многих исследователей к мысли, что ОН-группы являются единственными активными центрами адсорбции H_2O , NH_3 и многих других молекул на поверхностях SiO_2 и других оксидов. Предполагалось, что взаимодействие с этими центрами осуществляется исключительно посредством слабых водородных связей (0,2–0,3 эВ). Однако в начальной стадии заполнения эти представления противоречат данным калориметрии и спектроскопии. Как следует из рис.7.10, начальные дифференциальные теплоты адсорбции H_2O на SiO_2 и других оксидах дос-

*) Заметим, что при идентичной обработке поверхности различия в удельных изотермах адсорбции H_2O на реальной поверхности Si и на SiO_2 не превышают 10–20%.

тигают $\approx 70\text{--}85 \text{ кДж моль}^{-1}$ ($0,7\text{--}0,85 \text{ эВ} \cdot \text{моль}^{-1}$). Это соответствует образованию 3-4 водородных связей, что маловероятно по геометрическим причинам. В случае SiO_2 связь через кислород силоксановых мостиков Si-O-Si очень слабая из-за сильных $d_{\pi}\text{--}p_{\pi}$ взаимодействий (рис.6.1), плотность заселения волновых функций p -орбиталей электронами q_d , $\text{мкмоль} \cdot \text{м}^{-2}$

очень мала. ИК-спектры показали, что первые напуски воды не влияют на спектральные полосы от валентных колебаний ОН-групп (рис. 4.13). Данные ЯМР (рис. 4.15) также свидетельствуют об отсутствии каких-либо изменений в сигналах от протонов гидроксильных групп I и II типа, представленных на схеме (6.1). Наблюдались небольшие изменения в сигналах от групп типа III и одновременно фиксировалось появление широкого сигнала от координационно-связанных молекул $(\text{H}_2\text{O})_k$.

В ИК-спектре появлялись полосы деформационных колебаний $\nu_d = 1620 \text{ см}^{-1}$ и сопутствующие ей полосы валентных колебаний молекул $(\text{H}_2\text{O})_k$ $\nu_k = 3550 \text{ см}^{-1}$ (см. п.6.1.2). Все это указывает на присутствие на поверхности SiO_2 более активных, чем гидроксилы, центров адсорбции воды. Такие же сравнительно высокие теплоты выделяются при адсорбции спиртов, аммиака и ряда других молекул, концевые атомы которых имеют неподеленные пары электронов.

В начальной стадии заполнения ($\theta < 0,2$) энтропия адсорбированной воды существенно ниже энтропии нормальной жидкости. Последнее свидетельствует о торможении поступательных (tr), вращательных (rot) и колебательных (vib) степеней свободы молекул (соотношение (7.40)) и сильной локализации молекул на центрах адсорбции.

Какова же природа этих первичных активных центров (не гидроксильного происхождения)? Основываясь на данных калориметрии и спектроскопии, было высказано предположение (В.Киселев, Красильников), что на начальных стадиях адсорбции молекул с неподеленными парами электронов возможно образование донорно-акцепторных связей (ДАС — см. п.7.1.3) с коор-

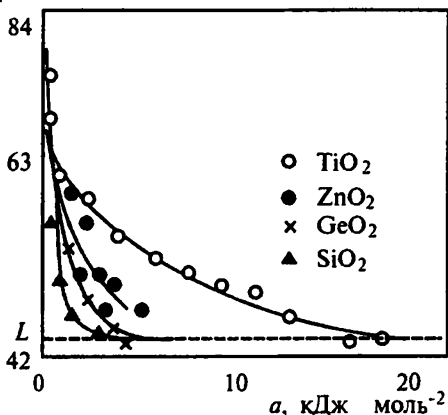
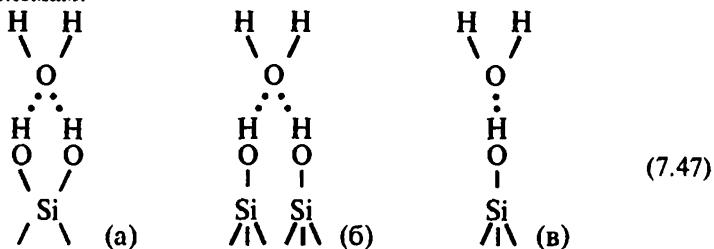


Рис.7.10. Дифференциальные теплоты адсорбции воды на гидратированной поверхности окислов TiO_2 , ZnO , GeO_2 и SiO_2

динационно-ненасыщенными атомами на поверхности, например, по схемам:



Акцепторами неподеленных пар электронов могут являться гибридные s и p орбитали кремния с примесью d -состояний, например, вырожденные e и t орбитали. По этой причине ДАС могут быть отнесены к слабым координационным связям.

Координационные соединения не типичны для оксидов кремния. Шестикоординированный стишовит (см. п.6.1) образуется только при высоких давлениях и температурах. Однако известны кремнийорганические соединения и SiF_6 , в которых координационное число Si выше его валентности (4).

На неупорядоченной поверхности SiO_2 из-за вариации углов между тетраэдрами SiO_4 (рис.6.2) и их гидратации меняются эффективные заряды $q_{\text{эф}}$ на атомах Si. Атомы с наиболее высокими величинами $q_{\text{эф}}$ в центрах наиболее деформированных тетраэдров являются координационно-ненасыщенными. Образование ДАС, например $(\text{H}_2\text{O})^{+\delta}\text{Si}^{q_{\text{эф}}-\delta}$, приведет к расширению поверхности, что согласуется с экспериментом.

Измерения концентрационной зависимости интенсивности широкой линии ЯМР от протонов координационно-связанных молекул $(\text{H}_2\text{O})_k$ на SiO_2 показали, что для разных образцов концентрация таких молекул n_k колеблется от 10^{12} до 10^{13} см^{-2} , что не сильно отличается от данных ИК-спектроскопии (полосы ν_k и ν_d), $n_k \sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Таким образом, величина n_k составляет 10^{-3} – 10^{-2} от числа поверхностных тетраэдров SiO_4 . За образование ДАС ответственны наиболее деформированные, с искаженными длинами связей и углами гидратированные тетраэдры SiO_4 — рис.6.2.

Затягивание электронного облака неподеленных пар электронов кислорода молекулы $(\text{H}_2\text{O})_k$ на внутренние орбитали атома-акцептора сопровождается ослаблением валентных связей в адсорбированной молекуле. Последняя протонируется, т.е. приобретает кислотные свойства. Согласно химической классификации она превращается в протон-донорный (бренстедовский) кислотный центр.

Прямое доказательство протонизации дали исследования спектров ЯМР. Межпротонные расстояния r_{HH} в таких молекулах оказались значительно выше, чем в свободных молекулах H_2O (0,154 нм). В случае атомов переходных элементов r_{HH} достигает критических размеров, при которых образуется ионная пара (см. 7.11) и возможна диссоциация молекулы $(\text{H}_2\text{O})_k \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Согласно п.7.1.3, прочность ДАС и степень протонизации в комплексах типа $(\text{H}_2\text{O})^{+\delta} \text{M}^{q_{\text{эф}}-\delta}$ определяется величинами $q_{\text{эф}}$ и δ , которые, в свою очередь, зависят от окружения центра. При замене ОН-групп на более электроотрицательные F-группы (фторирование поверхности) резко увеличивается прочность ДАС и степень протонизации $(\text{H}_2\text{O})_k$.

Например, для диоксида титана в комплексах $(\text{H}_2\text{O})^{+\delta} \text{Ti}^{q_{\text{эф}}-\delta}$ межпротонное расстояние r_{HH} при фторировании увеличилось от 0,170 до 0,180 нм. Данные масс-анализа продуктов десорбции с поверхности дейтерированных*) образцов (рис.4.17) показывают, что максимуму скорости десорбции $(\text{D}_2\text{O})_k$ в области 450К соответствует энергия активации десорбции $E_a \approx 101$ кДж/моль. При более высоких T наблюдается выделение дейтерия с $E_a \geq 210$ кДж/моль за счет диссоциации молекул $(\text{D}_2\text{O})_k$. После частичного фторирования поверхности первое значение E_a повысилось до ≈ 163 кДж/моль, а энергия активации десорбции продуктов диссоциации (D_2), наоборот, понизилась до 156 кДж/моль. То же самое наблюдалось и для оксида непереходного элемента — SiO_2 (рис.7.11). Фторирование сопровождалось значительным ростом протонизации молекул $(\text{H}_2\text{O})_k$, r_{HH} увеличивалось от 0,154 до 0,180 нм. Концентрация таких протонно-донорных (ПД) центров увеличилась от 10^{12} до 10^{13} см $^{-2}$. Температурные границы удаления $(\text{H}_2\text{O})_k$ сдвинулись от 500–600К до 700–800К. По протонно-донорным свойствам такие центры по оценкам, сделанным из ИК-спектров, приближаются к сильным кислотам (HNO_3 , HCl).

Таким образом, на полностью и частично гидратированных поверхностях оксидов адсорбция протекает по двум механизмам: образование ДАС и водородных связей. Координационно-ненасыщенные на поверхности атомы играют роль электроно-акцепторных центров. При их взаимодействии с водой образуются протонно-донорные центры. Степень протонизации этих центров существенно выше, чем ОН-групп. При взаимодействии таких ПД-центров с протонно-акцепторными молекулами, как например, аммиак, пиридин (Py), анилин (An) и др. образуются ионы NH_4^+ ,

*) Дейтерирование, замена ОН на OD группы, не изменяет адсорбционные свойства поверхности, а используется только для увеличения отношения сигнал/шум масс-спектрометра.

RuH^+ , AlH^+ , имеющие в ИК-спектрах характерные линии. Спектроскопические исследования показывают, что по мере убывания концентрации ПД-центров $(\text{H}_2\text{O})_k$ при дегидратации поверхности, симбатно возрастает концентрация ЭА-центров.

7.3.4. Формирование адсорбционной фазы. Широко распространена точка зрения, что после заполнения всех адсорбционных центров поверхности (монослой) происходит послойное образование второго, третьего и последующих слоев. Однако эксперимент указывает на кластерный механизм заполнения поверхности. Измерения диэлектрической проницаемости адсорбированной на поверхности SiO_2 воды (Курбатов), данные ИК-спектроскопии (Андерсен) свидетельствуют о присутствии в домнослойной области кластеров молекул. Прямое подтверждение этому дали исследования низкотемпературных спектров ЯМР. При низких температурах, когда заторможены поступательные и вращательные степени свободы молекул, форма сигнала и второй момент линии ЯМР S_2 определяется конфигурацией резонирующих ядер (протонов). Качественные суждения о структуре адсорбционной фазы могут быть получены из сравнения экспериментальных значений $S_2^{\text{эк}}$ с теоретически рассчитанными величинами $S_2^{\text{теор}}$ для разных идеализированных моделей.

Как видно из рис.7.11, на гидратированной поверхности SiO_2 величина $S_2^{\text{эк}}$ растет с увеличением адсорбции. В области монослоя, рассчитанного по уравнению БЭТ (7.45), $a_m = 6,3 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2}$ величина $S_2^{\text{эк}} = 23 \text{ Гс}^2$ близка к теоретическому значению для кластеров молекул H_2O толщиной в 2–3 молекулярных диаметра — рис.7.12,а. Представленная картина кластеров подтверждает модель статистического монослоя, положенную в основу теории БЭТ. Согласно последней, при a_m среднее число молекул во всех кластерах достаточно для покры-

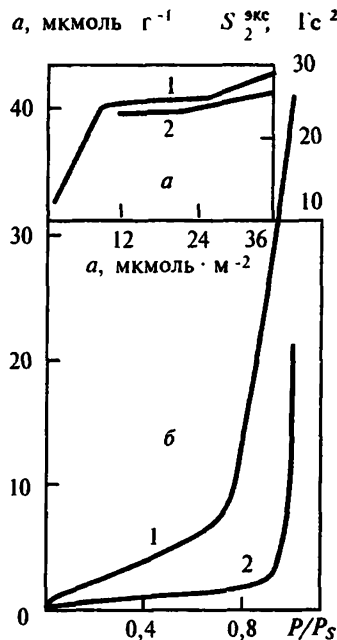


Рис.7.11. Зависимость второго момента линии ЯМР $S_2^{\text{эк}}$ от концентрации адсорбированной воды (а) и изотермы адсорбции воды (б) на наноструктуре SiO_2 (гидратированном силикагеле), вакууммированном при $T_s = 500\text{K}$ (1) и на образце с фторированной поверхностью при $T_s = 750\text{K}$ (2) (часть ОН-групп заменены на фторные) [38]

тия всей поверхности монослоем. Именно для этого слоя определяются посадочные площадки ω при физической адсорбции (п.7.3.1).

Центрами образования кластеров, скорее всего, являются молекулы $(\text{H}_2\text{O})_k$ (ПД-центры). Энергия водородной связи с такой молекулой растет с увеличением ее полярности и протонизации. Если исходить из концентрации ПД-центров $n_k \sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (7.3.3), то число молекул в кластере в области монослоя $\approx 10\text{--}12$. Исследования ядерной релаксации (Михель) показали, что в области монослоя существует две фазы молекул воды: 1) медленная фаза, с временами корреляции $\tau_c \approx 2,3 \cdot 10^{-8} \text{ с}$, в ней находится 5% от всех молекул, скорее всего это молекулы $(\text{H}_2\text{O})_k$ и 2) быстрая фаза с $\tau_c \approx 2,7 \cdot 10^{-10} \text{ с}$ (95 %) — это молекулы, связанные водородными связями. Сильная протонизация $(\text{H}_2\text{O})_k$ способствует интенсивному протонному обмену внутри гроздей.

По мере роста заполнения θ , в области плато происходит разрастание кластеров вдоль поверхности при малом их изменении по толщине ($S_2^{\text{жк}} = \text{const}$ на рис.7.11). И только при $\theta > 4\text{--}5a_m$ грозди сливаются и образуют полимолекулярную пленку — рис.7.12. Дальнейший рост $S_2^{\text{жк}}$ обусловлен увеличением толщины водяной пленки — рис.7.11.

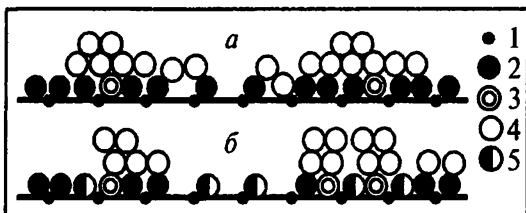


Рис.7.12. Модель адсорбционной фазы воды по БЭТ на гидратированной (а) и фторированной (б) поверхности SiO_2 . 1 — атомы Si; 2, 5 — OH и F-группы; 3 — координационно-связанные молекулы H_2O ; 4 — связанные водородными связями молекулы H_2O .

Латеральное разрастание размеров кластеров связано с концентрацией OH-групп на поверхности. При переходе к более гидрофобной, частично фторированной поверхности общая адсорбционная способность поверхности понижается — рис.7.11,б. Хотя за счет фторирования число сильных первичных центров $(\text{H}_2\text{O})_k$ росло в 3–5 раз, число OH-групп, необходимых для формирования пленки, уменьшилось в 19 раз. Поэтому сливание гроздей происходит при более высоких давлениях паров — рис.7.11. Таким образом, фторирование уменьшает общую адсорбционную активность поверхности, но увеличивает активность ПД-центров. Монокристаллы кремния и пористый кремний, подвергавшиеся обработке во фторсодержащих травителях, обладают более гидрофобной поверхностью, но с весьма активными ПД-центрами.

7.4. Особенности адсорбционных процессов в микро- и наноструктурах

7.4.1. Размерные эффекты. При обсуждении энергетического спектра электронов на однородных поверхностях тонких пленок мы уже отмечали целую гамму размерных электронных эффектов, когда свойства объекта начинают зависеть от ряда характеристических размеров. Особое внимание было обращено на квантовые размерные эффекты, возникающие при приближении размеров объекта к длине волны Де Бройля λ_B — квантовые пленки, нити, точки и др. Однако уже при значительно больших, чем λ_B , размерах малых объектов начинают проявляться классические размерные эффекты. Последние играют важную роль во многих явлениях природы и в экологии (проблемы конденсации переохлажденной атмосферы, проблемы вечной мерзлоты, аэрозоли и задача борьбы с озоновыми дырами и многое другое). Техника широко использует высокодисперсные частицы; в первую очередь — это порошковая технология изготовления конструкционных и магнитных материалов, керамических композиций для высокотемпературной сверхпроводимости и т.д. Малые частицы обладают развитыми границами раздела и высокой кривизной свободных поверхностей. Адсорбционные процессы на таких поверхностях могут оказывать сильное влияние на многие физические свойства таких объектов.

При анализе общего термодинамического уравнения Гиббса (7.12) мы пока не уделяли внимания вкладу в полную внутреннюю энергию члена $s \left(\frac{dy}{dr} \right) dr$, т.е. рассматривали адсорбцию на сравнительно гладких поверхностях. При переходе к нанометрическим масштабам, когда размер частиц становится сравнимым с размерами поверхностных фаз, (слоев d_s и d_s'' на рис.7.2), ситуация существенно изменяется. При этом число частиц в поверхностной фазе (S -фазе) начинает приближаться к количеству частиц в объемной V -фазе. Так, для частиц с размером $d = 10$ нм 30% атомов находится на поверхности и 70% — в объеме. Свойства S и V фаз становятся взаимосвязанными и их нельзя рассматривать изолированно. Представление об инертности поверхности твердых тел, на котором построена вся термодинамика адсорбции, становится мало пригодным для наносистем.

Наиболее подробно исследовались физические объемные свойства свободных 3D-наночастиц (аэрозоли), в основном металлов, которым посвящены прекрасные обзоры (Петров, Морохов и др.). Не вдаваясь в детали, которые читатель может узнать из этих обзоров, отметим несколько основных особенностей.

Как правило, межатомные расстояния в V фазе наночастиц меньше, чем в массивном кристалле и уменьшаются с уменьшением d . Но отмечаются и факты расширения объема частиц. Происходит сильная трансформация кристаллической структуры, двойникование и даже переход кристалла в аморфное состояние. Имеются примеры перехода V -фазы из металлического состояния в диэлектрическое. Размерные свойства проявляются в оптических, тепловых и электрических свойствах наночастиц, в их спектрах ЭПР, ЯМР и в мессбауэровских спектрах. Отмечается обрезание фононного спектра и заметное изменение силовых постоянных колебательных мод. Следует, правда, отметить, что многие вопросы колебательного спектра наночастиц остаются дискуссионными. Интерпретация осложняется колебаниями самих частиц, как целого, так и наложением на спектр V -фазы колебательных мод S -фазы. Достаточно обоснованно допускается присутствие в малых частицах "суперкластеров". Особенно сложные процессы протекают в наночастицах бинарных и более сложных полупроводников, в которых сильное нарушение стехиометрии переходит в расслоение кристаллических фаз.

Несмотря на всеобщее признание роли поверхностных фаз в свойствах наночастиц, количественно взаимосвязь S и V фаз практически только начинает исследоваться. Не исключено, что ряд $g \times 10^5$, Дж·см⁻² расхождений в результатах многих экспериментов, проводимых на воздухе, во многом обязано влиянию адсорбции и появлению на поверхности прочных адсорбционных комплексов.

Макроскопические параметры поверхности наночастиц, например, компоненты тензора поверхностного напряжения σ_{ik} и деформаций ϵ_{ik} в формулах (7.41) и (7.42) сами становятся зависящими от размеров частиц и параметров V -фазы. К сожалению, методы определения поверхностной энергии твердых тел весьма несовершенны и их применение требует многих грубых допущений. В основном они применялись при изучении механиче-

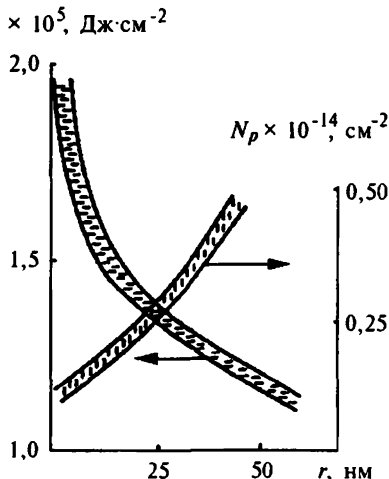


Рис. 7.13. Корреляция между изменением удельной поверхностной энтапии g и концентрацией протонных центров N_p от размеров глобул аморфного SiO_2 . Все образцы SiO_2 обрабатывались в идентичных условиях [39]

ских свойств монокристаллов. Качественные оценки изменения поверхностной энтальпии g , сделанные на основании данных по теплотам смачивания и гидратации, а также данных по концентрации гидроксильных групп, усредненные по большому количеству образцов наноструктур SiO_2 , указывают на тенденцию роста g с уменьшением радиуса глобул r — рис.7.13. Процессы дегидратации, связанные с поворотом поверхностных гидратированных тетраэдров SiO_4H_4 (см. рис.6.2), при одних и тех же условиях обработки поверхности ($T_n = \text{const}$) протекают эффективнее на малых частицах. Концентрация структурных ОН-групп, наоборот, растет с ростом r .

Обнаруженные закономерности подтверждаются и адсорбционными данными. Как следует из рис.7.3, удельная адсорбционная активность a падает с увеличением удельной поверхности s (с уменьшением размера глобул d). В том же направлении изменяются концентрации каталитически активных ЭА- и ПД-центров. Связь подвижности поверхностных ячеек со строением объема частиц, зависит от их размера.

7.4.2. Фазовые переходы. Особенно ярко размерные эффекты проявляются в фазовых переходах адсорбированного вещества — в тонких адсорбционных пленках и кластерах адсорбата в нанометрических порах.

Прямыми калориметрическими измерениями было показано, что замерзшая вода, адсорбированная в нанопористых телах, плавится при температурах T_m ниже температуры T_m^0 для нормального льда. Установлена практически линейная зависимость между обратным эффективным радиусом пор $1/r$, определенным исходя из

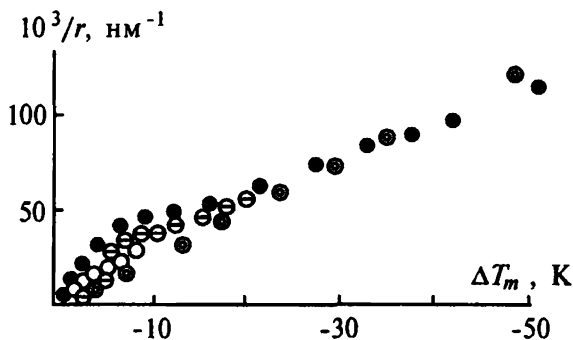


Рис.7.14. Зависимость величин обратных радиусов пор от понижения температуры плавления воды $\Delta T_m = T_m - T_m^0$. Точки вычислены по данным измерений на пористых и непористых структурах диоксида кремния (силикагелях) с разным размером глобул SiO_2 [40]

соотношения (7.46), и понижением температуры фазового ΔT_m перехода лед-вода — рис.7.14.

Как мы уже отмечали во введении, еще Фарадей предположил, что на поверхности льда при отрицательных температурах существует пленка незамерзшей воды. Исследования плавления малых частиц льда методом ЯМР подтвердили это. При $T < T_m$ в спектрах ЯМР ледяных частиц устойчиво регистрируются два сигнала — узкий от жидкой фазы воды и широкий от льда. Рассчитанные из спектров ЯМР и измерений удельной поверхности зависимости толщины незамерзшей пленки воды d от температуры представлены на рис.7.15. Позднее сосуществование льда и жидкой пленки было доказано многими другими независимыми методами (Дешь, 1990) — заштрихованная область на рис.7.15. И в этом случае наблюдались размерные эффекты — зависимость d не только от температуры, но и от размеров ледяных частиц.

Измерение времен корреляции τ_c , характеризующих время жизни ближнего порядка в расположении молекул H_2O , показали, что для незамерзшей пленки $\tau_c \approx 10^{-8}$ с. Это больше, чем у нормальной воды (10^{-11} с), но значительно меньше, чем у нормального льда (10^{-5} с). Аналогичный растянутый фазовый переход лед-вода был обнаружен для ряда суспензий, содержащих высокую концентрацию наночастиц с гидрофильными и гидрофобными поверхностями, включая биологические объекты — белки. Ис-

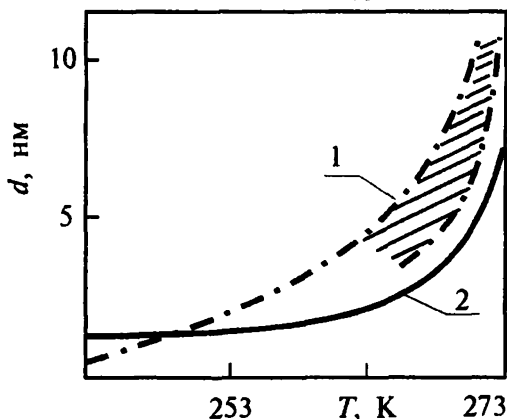


Рис.7.15. Зависимость толщины пленки d незамерзшей воды на поверхности льда (1) от температуры. Штрих-пунктир — данные ЯМР. Заштрихованная область — данные измерения поверхностной проводимости и оптических методов. 2 — та же зависимость для плавления льда, адсорбированного в порах наноструктур SiO_2 [41]

следования этого эффекта позволило объяснить многие особенности механики мерзлых пород, вечной мерзлоты, жизнедеятельности живых организмов при отрицательных температурах и др.

Глава 8

Взаимосвязь электронных, атомных и молекулярных процессов на поверхности

8.1 Электронное и адсорбционное равновесие

8.1.1. Образование локализованных электронных состояний при адсорбции. Первые попытки теоретического обоснования локализации свободных электронов твердого тела на поверхности при хемосорбции были предприняты еще в 40–50-е годы. Анализировалось перераспределение электронной плотности между адсорбированным на идеальной однородной поверхности атомом и электронными уровнями подложки. При этом использовалось как приближение *локальной плотности состояний (ЛПС)*, так и одномерная зонная модель (см. п.1.1).

Для определенности рассмотрим адсорбцию атома или молекулы на поверхности простого металла, аппроксимированного моделью желе (см. гл.1). В приближении ЛПС учитываются только ион–электронные взаимодействия и средняя энергия электростатического взаимодействия электронов. Обменно–корреляционный вклад в эти взаимодействия определяется из данных для объема кристалла. До взаимодействия атом (молекула), характеризующийся энергией ионизации I и энергией сродства к электрону ξ , и металл–желе с термоэлектронной работой выхода Φ_T являются независимыми квантовомеханическими системами — рис.8.1, *а* и *в*. После их взаимодействия и образования адсорбционного комплекса металл и адсорбированная частица представляют единую систему, в которой адсорбированному атому (молекуле) соответствует резонансное поверхностное электронное состояние — рис.8.1, *б*. Благодаря туннелирова-

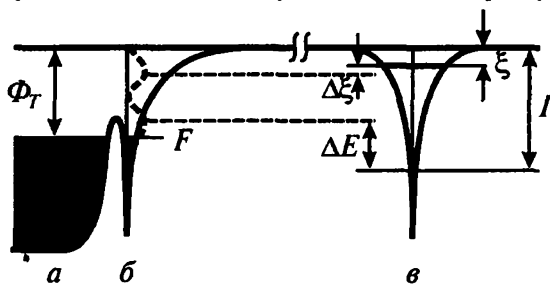


Рис.8.1. Энергетическая диаграмма комплекса металл (*а*) — адсорбированный атом (молекула) (*б*) и изолированного атома (молекулы) (*в*) по отношению к уровню вакуума; F — энергия Ферми, Φ_T — термоэлектронная работа выхода; ξ — сродство к электрону. Пунктир (*б*) — уширенные уровни ЛПС

нию электронов, первоначальные узкие дискретные уровни валентных электронов свободной частицы уширяются. Если $I < \Phi_T$, то в результате переноса валентного электрона в металл образуется положительный ион, при $\xi > \Phi_T$ — отрицательный.

Заселенность резонансных уровней зависит от их положения относительно уровня Ферми металла. Если они лежат выше (ниже) F , то происходит полный перенос электрона от молекулы (металла) к металлу (молекуле), т.о. образуется ионная связь. Если резонансный уровень находится вблизи F , то связь будет ковалентной, электроны молекулы обобществляются. Уровень валентного электрона поднимается на высоту ΔE , а уровень дополнительно захваченного (возбужденного) электрона опускается на величину $\Delta\xi$ — рис. 8.1,б. В первом случае максимум плотности состояний выше F и адсорбированная частица несет избыточный заряд $+\delta$, во втором — заряд $-\delta$. Как и в ранее рассмотренном (п.7.1.3) методе Миликена, подобные оценки позволяют судить только о направлении переноса заряда и качественно оценить долю переносимого заряда. Так, например, для щелочных металлов Li, Na, K, Cs и др. ($I < \Phi_T$) на поверхности металла — желе образуются положительные ионы. Случай образования отрицательных ионов характерен для галлоидов. Наглядно возникновение разных форм связи видно на рис.8.2. Резонансные уровни $3s\text{Li}$ и $3p\text{Cl}$ лежат выше и ниже уровня F в металле. При этом формируются типичные ионные связи. В случае адсорбции Si образуется ковалентная связь за счет взаимодействия электронов s и p орбиталей с желе.

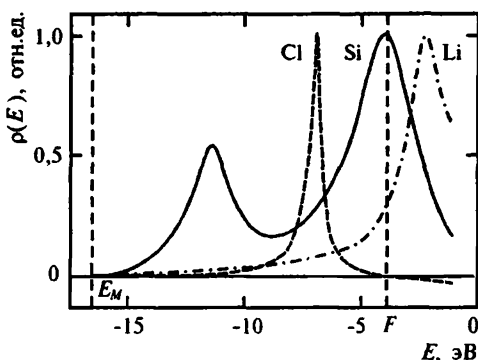


Рис.8.2. Изменения плотности состояний $\rho(E)$ в результате хемосорбции на металле атомов Cl, Si и Li. E — энергия относительно вакуума, E_M — край зоны в металле, F — энергия Ферми [10]

Как мы отмечали в п.5.3.2, модель желе неприменима к переходным металлам, в которых необходимо учитывать строго направленные $d(f)$ -орбитали. При адсорбции происходит сильное смешивание волновых функций адсорбированной молекулы и металла, характерные пики плотности состояний $\rho(E)$ размываются. В этих случаях прибегают к кластерным численным методам расчета электронной структуры поверхностных комплексов с использованием

информации, получаемой методом УФС УР. Эти вопросы больше относятся к квантовой химии и катализу и мы их касаться не будем.

Центер, Волькенштейн, Гримли и ряд других ученых рассмотрели в приближении сильной связи образование *ПЭС* при адсорбции одновалентного атома (Na) на одномерной цепочке атомов. Согласно Волькенштейну, при этом образуется слабая одноэлектронная связь, обязанная затягиванию волновой функции валентного электрона адсорбированной частицы на регулярный ион решетки. Центрами адсорбции на идеализированной поверхности без собственных *ПЭС* являются свободные электроны и дырки — "свободные валентности" решетки — рис.8.3,а,1. Вовлечение в эту одноэлектронную связь свободных носителей заряда полупроводника сопровождается переходом слабой формы связи в прочную двухэлектронную связь — рис.8.3,а,2. Все адсорбционные и каталитические свойства поверхности, согласно *электронной теории хемосорбции (ЭТХ)*, развитой Волькенштейном, Хауффе и др. исследователями, определяются соотношением концентраций заряженной ($N^{\pm}$) и нейтральной, слабой (N^0) форм адсорбции, т.е. $\eta^{\pm} = N^{\pm} / N^0$

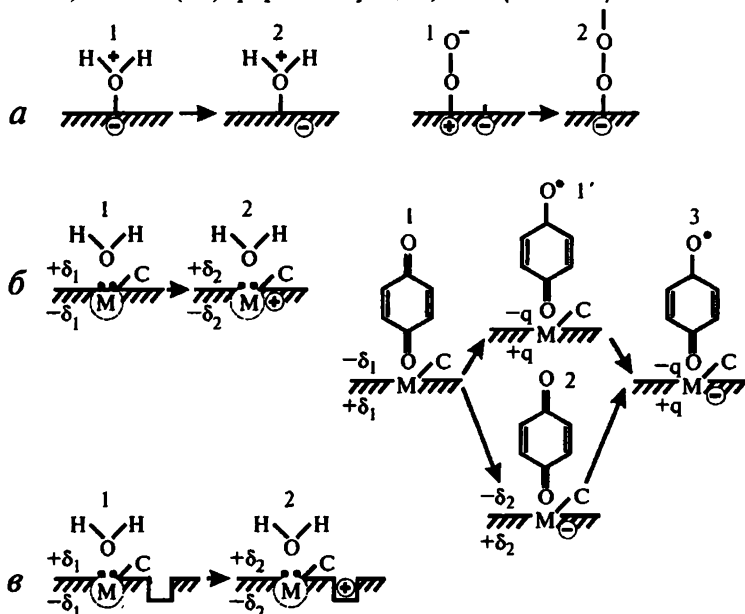


Рис.8.3. Схемы адсорбции донорных и акцепторных молекул. 1 — "слабые", 2 — "прочные" формы адсорбции по модели Волькенштейна (а) и по донорно-акцепторному механизму (б и в). Символ С - химические группировки, связанные с центром адсорбции, например, ОН-группы [42]

Для необратимой адсорбции, которая наиболее часто наблюдается в эксперименте, по существу нет никакой "идеологической" разницы между моделью ЭТХ и феноменологической моделью Гаррета-Брэттена, рассмотренной в гл.1. В редких случаях полностью обратимой адсорбции все уравнения ЭТХ должны быть дополнены зависимостью концентрации пустых ПЭС (N^0) от концентрации адсорбированных молекул n_a . Последняя, согласно п.7.2.2, определяется параметрами адсорбционной системы. Так, уравнение локализованной адсорбции Лэнгмюра (7.38), при учете перезарядки адсорбционных состояний, запишется в следующем виде

$$\theta = \left[1 + (b/P) \exp(-E^\pm / kT) \right]^{-1} \quad (8.1)$$

где $E^\pm = E^0 - kT \ln(1 - \eta^\pm)$; E^0 — энергия образования слабой формы связи (т.е. пустого ПЭС), $E^\pm$ — энергия локализации электрона (дырки) на этом ПЭС. Таким образом, в отличие от классического уравнения Лэнгмюра, в котором константа b есть функция только температуры, в уравнении (8.1) она имеет вид $b \cdot \exp(-E^\pm / kT)$ и зависит от заселенности уровней $\eta^\pm$, т.е. от положения уровня Ферми F на поверхности и, следовательно, от потенциала поверхности Y_s .

Различные варианты ЭТХ, имеющиеся в литературе, далеки от хотя бы качественного описания электронных явлений, протекающих на реальных поверхностях полупроводников. Не ставя перед собой задачу ревизии этих теорий, отметим, что сама идея рассматривать свободные электроны и дырки полупроводника, как единственные потенциальные центры адсорбции, не подтверждается уже многочисленными теперь экспериментальными данными. Адсорбция, ответственная за образование ПЭС, протекает исключительно на дефектах поверхности — либо биографических, либо образующихся в процессе адсорбции. Энергетический спектр биографических состояний существенно изменяется при адсорбции — см., например, рис. 6.15 и 6.16.

Эксперименты на различных полупроводниках убедительно свидетельствуют, что концентрация пустых ПЭС (слабая форма связи по ЭТХ) обычно на 1-2 порядка ниже концентрации поверхностных атомов. Данные спектроскопии прямо указывают на участие дефектов в образовании хемосорбционных комплексов, составляющих основу ПЭС. В случае атомарно-чистых поверхностей (п.5.1.1) адсорбция ничтожного количества ионов ($<10^{12} \text{ см}^{-2}$) приводит к ее глобальной перестройке.

Таким образом, основной задачей последующих исследований адсорбции на полупроводниках было установление корреляций между конкретными формами дефектов, ответственных за изменение электронных свойств поверхности, природой образующихся поверхностных комплексов и параметрами возникающих ПЭС. Последнее требует комплексного изучения поверхности как спектроскопическими методами, так и методами электрофизики. Как мы увидим ниже, такое направление исследований привело к обнаружению многих новых, иногда неожиданных закономерностей, плохо коррелирующих с идеализированными моделями ЭТХ.

8.1.2. Физическая адсорбция. Вопреки принятой точке зрения, что физическая адсорбция абсолютно не влияет на электронику поверхности, Фигуровской (1968) был открыт эффект изменения электропроводности σ широкозонного полупроводника рутила (TiO_2) при адсорбции инертных газов (Ar и Xe) — рис.8.4. Изменения σ были полностью обратимыми. Инертные газы подвергались весьма тщательной очистке, в первую очередь от кислорода, что контролировалось масс-анализом. Изменение электропроводности полидисперсного образца TiO_2 целиком связано с изменением высоты потенциальных барьеров в контактах между частицами. При микроскопических размерах частиц чувствительность к зарядению поверх-

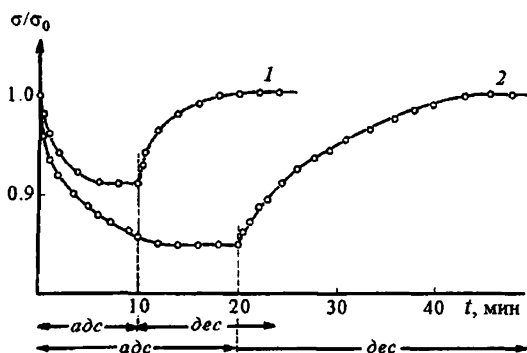


Рис.8.4. Кинетика изменения величины электропроводности полидисперсного TiO_2 при адсорбции Xe (1) и Ar (2) при 300 К и $P = 10$ Па; $\sigma_0 = 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}$ [42]

ности была весьма высока. Изменение полного заряда поверхности при адсорбции, как мы отмечали, складывается из изменения заряда адсорбционных состояний ΔQ_a и биографических дефектов ΔQ_b . $\Delta Q_s = \Delta Q_a + \Delta Q_b$. Скорее всего, наблюдаемое изменение заряда связано с ΔQ_b . Молекулы инертного газа поляризуются в поле поверхности $E_{\text{мак}} \approx 3 \cdot 10^8 \text{ В см}^{-1}$, что приводит к возникновению в моле-

кулах индуцированного дипольного момента. Ввиду высокой диэлектрической проницаемости рутила, электропроводность которого носит в основном поляронный характер, образовавшиеся диполи могут изменить параметры дефектов, превратив их в центры локализации носителей заряда. Указанный эффект увеличивался с ростом дефектности рутила. Заметим, что точно такое изменение σ при адсорбции Ag, а также некоторых дипольных молекул наблюдалось на сегнетоэлектриках. Вызванные дипольными полями локальные доменные перестройки также могут изменить параметры части биографических ловушек, а следовательно и высоту барьеров между частицами.

Захваченный на поляризованном дефекте носитель заряда по существу можно рассматривать как локализованный полярон. Такая локализация будет усиливать взаимодействие молекул инертных газов с поверхностью. Действительно, теплоты адсорбции Ag на рутиле (≈ 15 кДж моль⁻¹) существенно выше, чем для других адсорбентов с меньшей диэлектрической проницаемостью (9 кДж моль⁻¹). В литературе отмечается (Насс и др., 1985), что ван-дер-ваальсова адсорбция изменяет диэлектрические параметры и концентрацию носителей заряда в ОПЗ полупроводника.

8.1.3. Заряжение реальной поверхности полупроводников при адсорбции донорных и акцепторных молекул. Обширные экспериментальные исследования показывают, что адсорбция воды, спиртов, органических кислот, эфиров, аминов и многих других сходных (по строению концевых групп) молекул приводит к положительному заряду поверхности многих полупроводников. К ним можно отнести монокристаллы Ge, Si, SiC, ряд соединений $A^{II}B^V$ и $A^{III}B^V$, а также полидисперсные образцы оксидов Zn, Ti, Sn и др., сульфидов и селенидов. В рамках рассмотренных выше теоретических моделей ЭТХ это объясняется ионизацией адсорбированных молекул, например H_2O^+ , RON^+ и др. — рис. 8.3,а. Последнее совершенно не реально из-за высокой энергии ионизации подобных молекул (8–10 эВ) и не подтверждается многочисленными спектроскопическими данными.

Перейдем от идеализированных моделей к рассмотрению экспериментальных данных по реальной поверхности, структуру и химический состав которой мы подробно обсуждали в п.6.1 и 7.3.3. Мы видели, что роль активных центров, способных к прочному связыванию молекул с поверхностью, играют ЭА, ЭД и ПД-центры.

Начнем с адсорбции донорных молекул, центрами локализации которых являются ЭА-центры. В качестве простейшей модели адсорбата выберем воду. Для получения наиболее полной информации об изменении электрофизических параметров рассмотрим гидратированную реальную поверхность Ge и Si. На рис.8.5 представле-

ны изменения поверхностной проводимости (σ_s), потенциала поверхности (Y), изменения заряда в быстрых поверхностных состояниях (Q_{fs}) и максимальной скорости поверхностной рекомбинации S_{max} с ростом числа адсорбированных молекул H_2O n_a . Для сравнения на этом же рисунке представлены данные для дифференциальной теплоты адсорбции q_d на микрочастицах GeO_2 , моделирующих оксидную пленку на Ge.

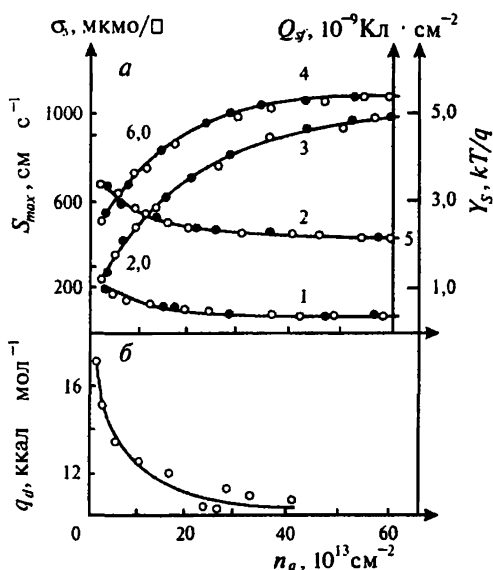


Рис.8.5. Зависимость электрофизических параметров поверхности германия (а) и дифференциальных теплот адсорбции q_d воды на GeO_2 (б) от концентрации адсорбированных молекул n_a .

1 — максимальная скорость поверхностной рекомбинации S_{max} ; 2 — заряд в быстрых поверхностных состояниях Q_{fs} ; 3 — электропроводность поверхности σ_s и 4 — потенциал поверхности Y . Светлые точки — адсорбция, черные — десорбция [42]

ление электронной плотности в этих связях, достаточно удаленных от центра заряжения, очень мало и, как показывают оценки, не может вызвать заметных изменений параметров ПЭС. Таким образом, вместо абстрактного комплекса слабой связи (рис.8.3,а,1) образуется реальный донорно-акцепторный комплекс $[(H_2O)_k^{+d_1} M^{q_{эф}-\delta_1}]$ —

Из рис.8.5 видно, что наибольшие изменения Y и σ_s происходят в области заполнений $n_a \approx 10^{13}$ – 10^{14} см^{-2} , соответствующей наиболее высоким теплотам адсорбции и образованию координационных связей. Общий заряд поверхности Q_s , определяющий ее потенциал Y_s , складывается из заряда в медленных и быстрых ПЭС, $Q_s = Q_{ss} + Q_{fs}$. При этих концентрациях адсорбированных молекул Q_s и Y_s в основном определяются зарядом медленных ПЭС Q_{ss} , концентрация которых в этой области заполнения достигает 10^{13} см^{-2} , что почти на порядок выше N_{fs} . Величины Q_{fs} и S_{max} незначительно убывают с ростом адсорбции n_a . При $n_a > 10^{14} \text{ см}^{-2}$ превалирует образование водородных связей молекул H_2O с ПД-центрами, $(H_2O)_k$ и OH-группами поверхности. Перераспреде-

рис.8.3,б,1. Такой комплекс может рассматриваться как *ПЭС* адсорбционного происхождения (*АПЭС*). Он является своеобразным квантово-механическим диполем μ_k , величина которого определяется величиной δ_1 и расстоянием между молекулой и центром адсорбции и может во много раз превосходить собственный дипольный момент молекулы. Указанный комплекс выполняет роль медленного центра захвата. При этом дырка может локализоваться вблизи этого поляризованного комплекса (диполя), как показано на рис. 8.3,б,2, или захватываться на близлежащий биографический дефект, параметры которого изменяются в поле адсорбционного комплекса — рис. 8.3,в,2. При этом совершенно не обязательно, чтобы волновая функция захваченной дырки смешивалась с гибридными орбиталями адсорбированной молекулы. Это, как мы увидим дальше, крайне важно для объяснения реакционной способности адсорбированных частиц.

Аналогичный механизм заряжения наблюдается и для многих других полупроводников, например, реальной поверхности кремния — рис.8.6. Видно, что до заполнений $\approx 10^{14} \text{ см}^{-2}$ величина ΔQ_{SS} растет. Такая же зависимость $\Delta Q_{SS}(n_a)$ наблюдалась и при адсорбции аммиака. Соответствующие адсорбционные комплексы изображены на рис.8.6,б.

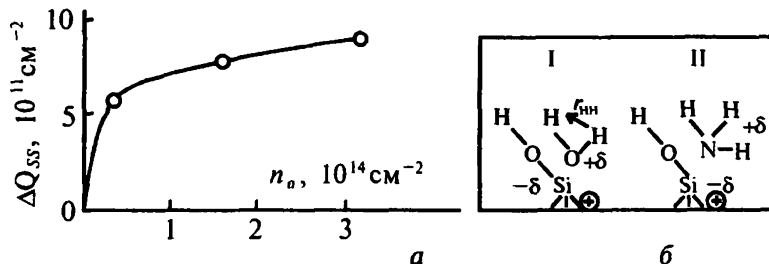


Рис.8.6. Изотерма заряжения реальной поверхности монокристалла высокоомного кремния при адсорбции паров воды (а) и схемы адсорбционных комплексов (б)

Предложенный механизм образования медленных *ПЭС* подтверждается измерениями релаксации заряда $Q_{SS}(t)$ в эффекте поля — рис. 8.7. Рост адсорбции H_2O сопровождается ускорением релаксации заряда, которая хорошо описывается уравнением Коца (6.4). При малых величинах адсорбции ($P/P_S \sim 10^{-2}$) темп релаксации заряда растет в основном за счет роста концентрации возникающих *ПЭС*. При больших P/P_S наблюдается резкое ускорение релаксации благодаря росту сечений захвата *АПЭС*. Причиной этого, как мы увидим ниже (п. 8.2.1), является образование гроздей молекул, связанных друг с другом водородными связями — рис. 7.12.

Аналогична картина отрицательного заряжения поверхности при адсорбции акцепторных молекул (А), обладающих высокой энергией сродства к электрону, на ЭД-центрах с образованием комплексов $A^{-\delta} M^{q \rightarrow +\delta}$. Как мы отмечали в п. 6.1.2, роль ЭД-центров могут выполнять вакансионные дефекты, захватившие электрон, атомы с переменной валентностью, свойственные соединениям переходных элементов и заполненные электронами разорванные связи.

Наиболее подробно изучена хемосорбция кислорода на широкозонных полупроводниках ZnO и CdS. Энергия сродства нейтральных молекул O_2 к электрону $\xi_{O_2} = 0,44$ эВ, для атомов $\xi_O = 1,47$ эВ. Из наиболее стабильных заряженных кислородных комплексов следует назвать O_2^- и O^- . Благодаря неспаренным электронам для этих комплексов становится возможной их идентификация по спектрам ЭПР.

Из-за многообразия радикальных форм адсорбции кислорода удобнее в качестве тестовых молекул использовать акцепторные молекулы хинонов, например, бензохинона ($n-Bx$), которые при захвате электрона на ЭД-центр превращаются в устойчивые анион-радикалы $n-Bx^-$ — рис.6.3,б и 8.3,б, с характерными для них сигналами ЭПР. В зависимости от величины энергии ионизации

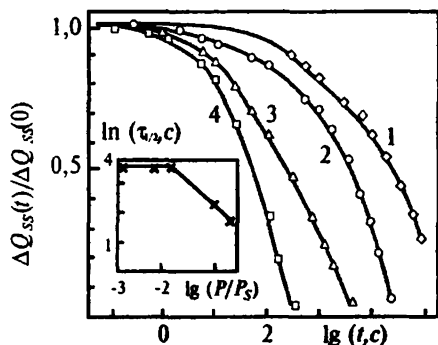


Рис.8.7. Кинетика релаксации заряда медленных состояний на реальной поверхности кремния (вакуумированного при 570К) после выключения поперечного поля (1), после адсорбции паров воды при относительном давлении $1,3 \cdot 10^{-2}$ (2); $9,3 \cdot 10^{-2}$ (3); $1,9 \cdot 10^{-1}$ (4). На вставке — зависимость времени полуспада заряда $\tau_{1/2}$ от P/P_S [43]

центра адсорбции M зарядение комплекса, согласно рис. 8.3,б, может идти через образование анион-радикала (переход $1 \rightarrow 1'$) или через поляризованный комплекс ($1 \rightarrow 2$). В первом случае комплекс ($1'$) является радикалом, но незаряженным, комплексы (2 и 3) являются заряженными — нерадикальными (2) и радикальными (3). Одновременно с адсорбцией акцепторных молекул O_2 и $n-Bx$ наблюдался рост концентрации медленных ПЭС и ускорение релаксации заряда в этих состояниях (Q_{ss}).

Таким образом, адсорбция как донорных, так и акцепторных молекул приводит к появлению на поверхности системы новых медленных состояний. Десорбция сопровождается исчезновением этих состояний. Поэтому в первом приближении можно считать,

что, во всяком случае, основная часть этих состояний имеет адсорбционное происхождение (АПЭС). Захват носителей заряда на АПЭС приводит к упрочнению ДАС. В этом смысле заряженные АПЭС, по терминологии электронной теории хемосорбции, соответствуют заряженной прочной форме хемосорбции. С точки зрения электрофизических проявлений различия между моделями ЭТХ (а) и донорно-акцепторной моделью (б, в) на рис.8.3 чисто количественные. И в том и другом случае, согласно феноменологической теории заряжения, макроскопическое интегральное поле локализованных на АПЭС зарядов $E_{\max} = E_s$ считается адекватным полю конденсатора в эффекте поля. Существенные различия в рассмотренных моделях возникают при рассмотрении реакционной способности адсорбированных частиц.

8.1.4. Взаимодействие адсорбированных молекул с быстрыми и рекомбинационными состояниями. Уже давно известно, что адсорбционно-десорбционные процессы оказывают значительное влияние на захват носителей заряда быстрыми состояниями (БС) и на эффективную скорость поверхностной рекомбинации. Это часто объяснялось непосредственным воздействием собственных дипольных моментов μ адсорбированных молекул на параметры дефектов, составляющих основу этих состояний (п.6.3.4). Однако экспериментальная проверка такой «дипольной» модели обычно проводилась в условиях невысокого вакуума ($\approx 10^{-4}$ – 10^{-3} Па).

Первые подробные исследования влияния адсорбции на ПЭС в вакууме $\approx 10^{-7}$ Па привели к новым неожиданным результатам, заставившим пересмотреть дипольную модель. В качестве адсорбатов в этих работах использовались донорные дипольные молекулы H_2O ($\mu \approx 1,8D$), NH_3 ($1,5D$), пиридин Py ($2,2D$), ацетон Ac ($2,8D$) и ацетилацетон $Аса$ ($2,8D$), которые образуют ДАС с реальными поверхностями Ge и Si , заряжая их положительно. Рассмотрим для примера адсорбцию молекул H_2O и NH_3 — рис.8.8. Из этого рисунка следует:

1. Адсорбция вплоть до заполнения $\approx 10^{11} \text{ см}^{-2}$ вообще не изме-

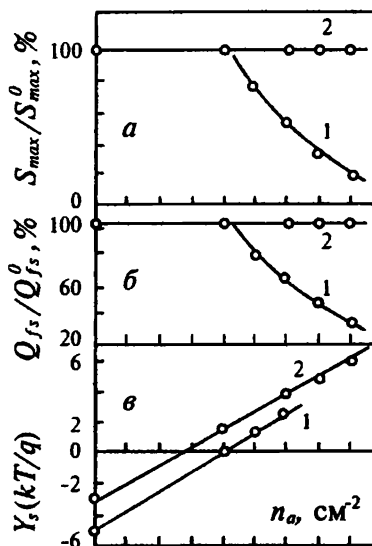


Рис.8.8. Зависимость максимальной скорости поверхностной рекомбинации $S_{\max}$ в германии (а), заряда в быстрых поверхностных состояниях Q_f (б) и поверхностного потенциала Y_s от концентрации адсорбированных молекул n_a воды (1) и аммиака (2) [42]

няет заряд быстрых состояний Q_{fs} и максимальную скорость поверхностной рекомбинации S_{max} .

В отличие от этих параметров, потенциал поверхности Y_s начинает расти после первых напусков паров адсорбата. Одновременно возрастает заряд в медленных АПЭС и появляется медленная релаксация в эффекте поля.

При больших заполнениях, $n_a \geq 10^{11}$ см⁻² только адсорбция H_2O приводит к нейтрализации БС и РС — падению Q_{fs} и S_{max} .

Адсорбция дипольных молекул аммиака не влияет на Q_{fs} и S_{max} даже при высоких заполнениях. Адсорбция тщательно очищенных от примесей воды полярных молекул Ру и Ас практически также не изменяет указанных параметров. Недостаточная очистка от воды неизменно сопровождается появлением эффекта нейтрализации, молекулы Аса также нейтрализовали РС.

Все эти результаты указывают на отсутствие прямых контактов адсорбированных молекул с центрами БС и РС на межфазной границе Ge-GeO₂. Действительно, на самых ранних стадиях адсорбции, когда заполняются самые активные центры (ЭА-центры) и возникают дипольные АПЭС, эффект нейтрализации БС и РС отсутствует. При больших заполнениях только молекулы H₂O и Аса нейтрализуют эти состояния. Адсорбция всех остальных молекул с таким же и большим дипольным моментом не влияет на быстрый захват и рекомбинацию. Все это не подтверждает дипольную модель нейтрализации.

Для объяснения всех этих данных был предложен протонный механизм нейтрализации БС и РС. При захвате дырок на медленные АПЭС, в основе которых лежат донорно-акцепторные комплексы, происходит ослабление валентных связей в адсорбированных молекулах, в случае H₂O их протонизация $[(H_2O)_k]^+$ ⁶. В области заполнений $n_a \geq 10^{11}$ см⁻² (рис.8.8) на поверхности начинают образовываться грозди адсорбированных молекул, в центрах которых находятся молекулы $(H_2O)_k$ — рис.7.12. Благодаря высокой диэлектрической проницаемости воды в гроздях возможна гетеролитическая диссоциация части молекул $(H_2O)_k \leftrightarrow H^+ + OH^-$. Ион OH⁻ рекомбинирует с захваченными дырками: $OH^- + p \rightarrow OH^\bullet$, $OH^\bullet + OH^\bullet \rightarrow H_2O_2$. Протоны, как самые малые частицы, проникают через окна ажурной структуры GeO₂ (SiO₂) в межфазную дефектную область и взаимодействуют с БС и РС. В случае Аса протоны образуются при формировании хелатных связей этих молекул с гидратированными атомами Ge (Si). Протоны захватывают электрон $H^+ + n \rightarrow H^\bullet$, превращаясь в весьма реакционноспособный атом.

Как следует из п.п. 6.3.3 и 6.3.4, основу части БС и РС составляют разорванные связи типа $\geq Si^\bullet$ (p_b -центры) и $\geq Si-O^\bullet$ -центры.

При взаимодействии с H^+ образуются насыщенные связи $\geq SiH$ и $SiOH$. Нельзя исключить полностью полевой и электрострикционный механизмы воздействия на *БС* и *РС* флуктуирующих точечных полей протонов, аналогично случаю оптического заряжения и эффекту накопления протонов (рис.6.20). Указанный протонный механизм нейтрализации не реализуется при адсорбции NH_3 , Pu и As , поскольку их константы диссоциации на много порядков ниже, чем у молекул H_2O .

Таким образом, существуют два типа воздействия адсорбции на разные группы *ПЭС* на межфазной границе полупроводник-диэлектрик — прямой контакт *ЭА* (и *ЭД*) центров с молекулами с образованием дипольных медленных *АПЭС* и влияние протонов, продуктов диссоциации молекул воды, на параметры *БС* и *РС*.

8.2. Возбужденные состояния в поверхностной фазе

8.2.1. Электронно-колебательная модель захвата и рекомбинации носителей заряда. Хотя вопросы энергетики актов захвата электронов и дырок на объемные дефекты твердого тела неоднократно обсуждались в литературе, этой проблемой в приложении к поверхностным фазам стали заниматься только в последние годы. Ограничимся, в основном, рассмотрением низкого уровня возбуждения электронной и фононной подсистем поверхностной фазы полупроводника.

Согласно конфигурационной диаграмме полной энергии системы электрон — решетка, представленной на рис.8.9, захват электрона на *ПЭС* соответствует его переходу из свободного (парабола I) в связанное (парабола II) состояние. При тепловом захвате это ведет к перестройке центра локализации в результате поляризующего действия захваченного носителя заряда. Рассмотрим для определенности захват на медленное *АПЭС*. В состав колебательного спектра медленных *АПЭС* входят сильно аангармоничные моды молекулярных связей (например, $Si-O-H$, $Si-N-H$) на рис.8.6, а также локальные моды в области *ЭА* или *ЭД* центров адсорбции. Захват на подобное состояние сопровождается перестройкой всего комплекса, что проявится в сдвиге конфигурационных координат $Q_I \rightarrow Q_{II}$. Чем больше сдвиг нормальной обобщенной координаты, т.е. чем больше перестроен комплекс, тем меньше интеграл перекрытия волновых функций, который определяет вероятность перехода $I \rightarrow II$. Для простейшей одномодовой системы эти функции изображены пунктиром на рис.8.9.

АПЭС создают на неоднородной поверхности свою систему локальных фононов. Для того, чтобы электроны захватились на *АПЭС*, они должны потерять свою энергию, которая благодаря элек-

трон-фононным взаимодействиям приводит к возбуждению локальных фононов дефекта. В последние годы методами электронной спектроскопии получены прямые подтверждения присутствия на фоне регулярных фононов поверхности локальных фононов. Данные по поверхностной фотолюминесценции (Литовченко, Зуев, 1974) свидетельствуют, что константа электрон-фононных взаимодействий с локальными фононами выше, чем с регулярными.

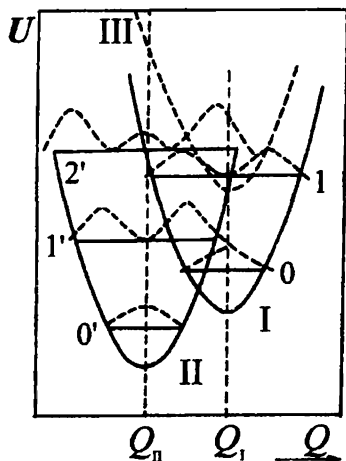


Рис.8.9. Конфигурационная диаграмма адсорбционного медленного состояния, захватывающего электрон

Рассмотрим простейшую модель медленного $АПЭС$, когда роль акцептора энергии выполняет изолированная молекула $(H_2O)_k$ с одной самой высокочастотной воспринимающей модой $O-H$ ($h\nu_{vib} \equiv 0,45$ эВ). Благодаря большим энергетическим зазорам между колебательными уровнями OH -групп, при умеренных температурах наиболее заселен нулевой уровень параболы I и вероятен переход электронноколебательной системы из состояния I_0 в II_0 — рис.8.9. Тогда эффективная энергия активации ΔE_τ , определяемая уравнением Коца (6.4), характеризующая среднюю термическую энергию активации при переходах между медленными $ПЭС$ и объемом полупроводника

$$\Delta E_\tau = E_{cs} - F, \quad (8.2)$$

где E_{cs} — энергия дна зоны проводимости на поверхности и F — энергия Ферми. Измерения температурных зависимостей релаксации медленного заряда Q_{ss} показали, что величина ΔE_τ (см. соотношение 6.5) весьма близка к энергии воспринимающей моды. Для $(H_2O)_k$ $\Delta E_\tau = 0,4 \pm 0,1$ эВ, что близко к величине $h\nu_{vib}$. Частотный фактор τ_0^{-1} , определенный из этих измерений, оказался весьма малым $\equiv 2,8 \cdot 10^4$ с $^{-1}$, что на много порядков ниже, чем для объема Ge или Si (10^{12} – 10^{13} с $^{-1}$). Столь малые величины τ_0^{-1} объясняют anomalously малые сечения захвата $АПЭС$ $c_{n,p} \approx 10^{-28}$ – 10^{-27} см 2 и свидетельствуют о крайне затрудненном обмене колебательной энергией с объемными фононами решетки. Обычная многофононная диссипация столь большой энергии в $АПЭС$ (≈ 10 дебаевских фононов) затруднена слабыми контактами локальных фононов неупорядоченной поверхности

с объемными фононами решетки. На это еще в 1948 г. указывали И.Лившиц и Розенцвейг.

Рост адсорбции, приводящий к появлению гроздей слабо-связанных молекул (рис.7.12), облегчает диссипацию накопленной энергии. Начинается заметный рост ΔE_t и τ_0^{-1} . Измерения ΔE_t и τ_0^{-1} для широкого круга молекул в изостерических условиях ($n_a = \text{const}$) показали, что существует связь ΔE_t с энергией колебательных квантов, входящих в состав АПЭС молекул $h\nu_{\text{vib}}$, определяемых с помощью ИК спектроскопии

$$\Delta E_t = E_{cs} - F + h\nu_{\text{vib}}. \quad (8.3)$$

Однозначное доказательство участия колебательных мод в актах захвата и рекомбинации дали эксперименты с дейтерирован-

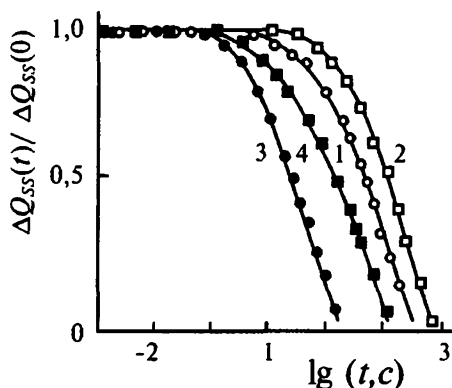


Рис.8.10. Кинетика релаксации заряда медленных состояний на поверхности германия после выключения поперечного поля в атмосфере паров H_2O (1,3) и D_2O (2,4) при степени заполнения поверхности адсорбированными молекулами $\theta = 0,9$ (1,2) и 1,6 (3,4) [44]

нием поверхности, когда происходит изотопное замещение $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{D}_2\text{O}$ и OH -группы $\leftrightarrow \text{OD}$ -группы. Молекулы H_2O и D_2O , обладая одинаковым строением орбиталей, создают системы АПЭС с идентичными эффективными равновесными параметрами. Действительно, концентрационные зависимости Y_S , Q_{SS} , σ_s и Φ_T для гидратированной и дейтерированной поверхностей Si и Ge совпадают. Различия обнаруживаются лишь в кинетических параметрах. Как видно из рис.8.10, время релаксации в случае адсорбции H_2O на Ge меньше, чем в случае D_2O . Разница энергий

активаций ΔE_t близка к разнице энергий колебательных мод $h\nu_{\text{vib}}$ OH и OD обеих молекул ($\approx 0,10$ – $0,11$ эВ). Различия в энергии колебательных мод проявились и в зависимостях скорости поверхностной рекомбинации от потенциала поверхности (Козлов, Левшин, 1984). После дейтерирования поверхности наблюдалась деформация колоколообразной зависимости $S(Y_S)$ и сдвиг ее максимума в область положительных значений Y_S . Последнее указывает, на то, что в состав рекомбинационных центров входят OH (OD)-группы. Таким образом, кинетические параметры ΔE_t и τ , а также сечения захвата $c_{n,p}$ связаны

с энергией колебательных мод адсорбированных молекул $h\nu_{\text{vib}}$. Последние являются "паспортом" молекулы. Обнаруженная связь кинетических параметров релаксации заряда с $h\nu_{\text{vib}}$ открывает новый путь создания селективных полупроводниковых сенсоров для анализа газовых смесей.

Поскольку интеграл перекрытия растет с увеличением заполнения поверхности (рис. 8.9), увеличивается вероятность переходов между более высокими уровнями, например $I_1 \rightarrow II_1$ и др. При этом вероятность захвата, а следовательно и τ_0^{-1} возрастает на 4–5 порядков. Благодаря высокой подвижности протонов в водяных гроздях, возможно проявление эффекта их туннелирования. При полимолекулярной адсорбции время колебательной релаксации становится практически таким же, как и в конденсированных системах. Оно может стать даже меньше времени релаксации энергии свободного электрона в зоне проводимости при переходе электрона из возбужденного состояния выше дна зоны проводимости в колебательно-возбужденное состояние (III — пунктирная парабола на рис. 8.9.).

Измерения частотного фактора τ_0^{-1} для начальных стадий адсорбции дают значения времени жизни $\approx 10^{-5} - 10^{-4}$ с, на много превышающие соответствующие величины для конденсированных фаз. В прямых измерениях для изолированных ОН-групп получено значение $\tau_0 \approx 200$ пс. В чем же причина столь больших значений τ_0 для АПЭС?

По-видимому, они относятся не только к возбужденным состояниям располагающихся кластерами "примесных" частиц (ОН и $(H_2O)_n$), но и к связям центров адсорбции (ЭА) с ближайшими атомами твердого тела. Скорее всего, следует говорить о колебательном возбуждении некоторого конечного нанофрагмента неоднородной по-

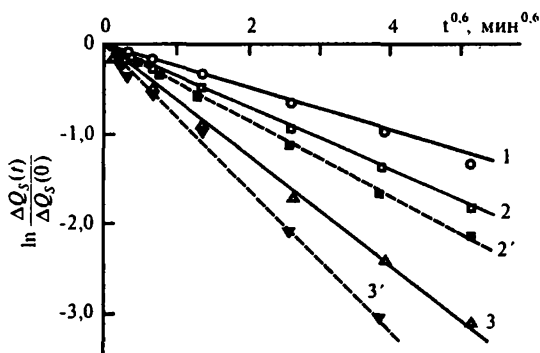


Рис. 8.11. Релаксация заряда ΔQ_{ss} на поверхности Ge-GeO₂ после приложениия поперечного электрического поля в присутствии ИК излучения (2', 3') и без него (1-3) при 295 (1), 310(2, 2') и 325 K (3, 3') [45]

верхностной фазы. В случае сложных адсорбционных комплексов, образующих АПЭС, следует учесть возбуждение внутримодовых и межимодовых ангармоничных колебаний, особенно сильно проявляющихся в области резонанса Ферми, характеризующегося появлением комбинированных мод.

Участие мод твердого тела в медленной релаксации заряда АПЭС было доказано возбуждением поверхности германия излучением ИК лазера, резонансного колебаниям Ge—O связей. Последние входят в окружение ЭА-центров. Как следует из рис.8.11, при различных температурах образца релаксация ускорялась в поле ИК излучения CO₂ лазера малой интенсивности. Основной причиной уменьшения τ_0 в этом случае может являться рост сечений захвата носителей заряда при резонансном возбуждении мод, входящих в колебательный спектр всего фрагмента.

В случае адсорбции молекул воды образование АПЭС обязано переходу ЭА центра в ПД центр [(H₂O)_κ], при котором увеличивается координационное число центра (Ge) от 4 до 5. Это соответствует расширению поверхности, что и было подтверждено экспериментом (п.7.2.3). На ряде оксидов, в том числе и GeO₂, наблюдался сдвиг полосы оптических фононов при возникновении ДАС. Указанные возмущения распространяются на некоторый конечный фрагмент поверхностной фазы. Этому способствует значительный ангармонизм поверхностных связей (см. п.5.2.1).

Как мы отмечали в п.6.3.4, для неупорядоченных систем с ангармоничными колебательными модами характерны “двухъямные” потенциалы типа представленных на рис.8.9. Поверхность как раз является наглядным примером таких систем. Такие же потенциалы, по видимому, определяют захват не только на АПЭС границы раздела, но и на другие группы состояний межфазной границы, в частности на часть ВС, связанных с разорванными связями Si (Ge) (см. п.6.3.3 и 6.3.4). С такими двухъямными потенциалами мы сталкивались при рассмотрении активированных электронных переходов из одноэлектронного в двухэлектронное состояние, а также при переходах на возбужденные в результате ян-теллеровской перестройки p_g -центры на атомарно-чистых поверхностях. Аналогичные двухъямные потенциалы привлекаются и для объяснения фотоэлектрических эффектов в классическом аморфном полупроводнике — гидрогенизированном аморфном кремнии a-Si:H. Все вышесказанное свидетельствует о важной роли в явлениях захвата носителей заряда на ПЭС неупорядоченной межфазной границы электрон-фононных взаимодействий, особенно с колебательными модами адсорбционных комплексов. В последние годы все эти взаимодействия часто объединяются термином “*вибронные взаимодействия*”, рассмотрение которых вы-

ходит за рамки зонного приближения (адиабатическое приближение). В этом случае более оправдан язык элементарных возбуждений.

8.2.2. Электроника поверхности и возбуждение адсорбированных молекул. Остановимся на обратной задаче — рассмотрим, к каким изменениям в адсорбционной фазе приведет перезарядка АПЭС при возбуждении электронной подсистемы полупроводника. В стационарных условиях заселенность уровней акцепторных и донорных АПЭС будет определяться положением квазиуровней Ферми для электронов и дырок (1.4).

Захват носителей заряда на АПЭС благодаря вибранным взаимодействиям приведет к дополнительным деформациям всех связей в адсорбционных комплексах и к колебательному их возбуждению. На деформированных химических связях комплексов накапливается дополнительная колебательная энергия, которая может стимулировать развитие разнообразных атомных и молекулярных поверхностных процессов. Как мы отмечали в п.8.2.1, большие времена жизни возбужденного комплекса делают реальным протекание таких процессов. Подтверждает ли эксперимент все высказанные рассуждения? В настоящее время уверенно можно сказать — да. Хотя и качественно, ряд экспериментов прямо указывает на возможность трансформации энергии возбуждения электронной и фононной подсистем поверхностной фазы полупроводника через вибранные взаимодействия в возбуждение ее молекулярной подсистемы. Рассмотрим несколько типичных примеров таких превращений, инициированных приложением к полупроводнику электрических поперечных полей (эффект поля) и его освещением.

1. Адсорбционно-десорбционные процессы.

Рядом исследователей (Ляшенко, Михеева, Романова и др.) было отмечено, что при воздействии поперечных полей, в зависимости от знака захватываемых на АПЭС носителей заряда, наблюдается дополнительная адсорбция или десорбция, т.е. сдвигается адсорбционное равновесие (*электроадсорбция*). Так, захват электронов сопровождался дополнительной полевой десорбцией донорных молекул (H_2O и CH_3OH), адсорбированных на монокристаллах Ge и Si, и дополнительной адсорбцией акцепторных молекул (O_2). При этом наблюдались изменения поверхностной проводимости σ_s и работы выхода Φ_T . В литературе имеется весьма обширный экспериментальный материал по стимулированию адсорбционных процессов освещением поверхности в области фундаментального поглощения ($h\nu \geq E_g$) — фотоадсорбция и фотодесорбция.

Все эти данные согласуются с обсужденным в п.8.1.3 донорно—акцепторным механизмом адсорбции и заряжения — рис.8.3,б и в. Захват электрона на дипольное состояние, образованное центром

типа $D^{+\delta_1}(H_2O)M^{q_{\text{эф}}-\delta_1}$, ведет к уменьшению δ_1 и к ослаблению ДАС, что стимулирует десорбцию. Захват электрона в случае акцепторной молекулы упрочняет ДАС и стимулирует дополнительную адсорбцию. При захвате дырок на АПЭС ситуация изменится на обратную. Однако такая чисто зарядовая трактовка явлений полевой и фотоадсорбции (десорбции) не в состоянии объяснить ряд наблюдаемых в эксперименте закономерностей.

Явления фотоадсорбции могут протекать не только благодаря изменению прочности ДАС, при постоянстве концентрации ЭД и ЭА активных центров поверхности, но и в результате изменения их концентрации под действием освещения.

2. Поверхностное дефектообразование и фотоадсорбция.

Еще в 30-х годах Френкель показал, что колебательная энергия, выделившаяся при захвате свободного электрона решетки на дефект, может стимулировать его перестройку или рождение нового дефекта. Основываясь на электронно-колебательном механизме захвата, Емельянов и Кашкаров (1982) предложили электронно-деформационно-тепловую модель поверхностного дефектообразования при фото-возбуждении полупроводника. Она учитывает понижение энергии активации E_T чисто термофлуктуационного процесса образования дефекта благодаря вибранным взаимодействиям фотогенерируемых носителей заряда с решеткой (E_3) и вызванным нагревом поверхности при освещении ΔT термоупругим деформациям (E_{TD}). Концентрация рождающихся дефектов описывается уравнением

$$N_d = N_0 \exp \left(- \frac{E_T - E_3 - E_{TD}}{k(T_0 + \Delta T)} \right), \quad (8.4)$$

где N_0 — исходная концентрация дефектов.

Если $E_T - E_3 - E_{TD} < 0$, то процесс дефектообразования является атермическим, определяющую роль в нем играют вибранные взаимодействия и деформации. Эксперимент вполне удовлетворительно подтверждает правомерность уравнения (8.4). Оценки показывают, что, например, для Ge и GaAs вклад атермического дефектообразования может быть достаточно велик: $E_T - E_3 = 0,1-0,2$ эВ, тогда как $E_T \approx 1-2$ эВ. Часть генерируемых светом дефектов способна выполнять функции ЭА и ЭД центров, что приводит к росту адсорбционной активности поверхности, т.е. к фотоадсорбции.

Интересна еще одна тенденция — рост эффективности дефектообразования и фотоадсорбционной активности с увеличением ширины запрещенной зоны исследуемых полупроводников. Энергия захватываемого носителя заряда возрастает с увеличением глубины залегания соответствующего ПЭС в запрещенной зоне. Обе отме-

ченные закономерности фотоадсорбции не могут быть объяснены в рамках чисто зарядовой трактовки явления. Они выявляют существенную роль вибронных взаимодействий в этих процессах.

3. *Диссоциация адсорбированных молекул.* Вступление молекулы в донорно-акцепторную связь с ЭА, ЭД и ПД центрами сопровождается деформацией ее внутримолекулярных связей (п. 7.3.3.). В донорных молекулах деформация будет определяться степенью затягивания неподеленной пары электронов молекулы на ЭА центр (δ_1 на рис. 8.3). В случае, например, молекулы H_2O это приводит, как мы уже отмечали, к росту межпротонного расстояния r_{HH} . ДАС акцепторной молекулы, например *n*-Бх с ЭД центром, сопровождается поляризацией $C=O$ -связи. При дополнительном возбуждении молекула может превратиться в радикал ($1'$ на рис.8.3, б). Их концентрация, по последним данным ЭПР, очень мала ($< 0,1\%$ от числа исходных комплексов 1). Величиной δ_1 можно управлять химическим модифицированием поверхности, изменяя природу атома С (на рис. 8.3, например, заменой ОН на F-группу — п. 7.3.3). Локальные поля захваченных носителей будут изменять перераспределение электронной плотности в комплексе — переход от δ_1 к δ_2 на рис. 8.3, а, следовательно, приводить к дополнительной деформации молекулы. При этом совершенно не обязателен захват носителя заряда непосредственно на орбитали адсорбированной молекулы (модель ЭТХ).

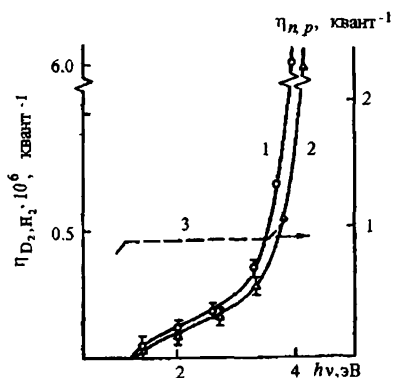


Рис.8.12. Спектральные зависимости среднего квантового выхода продуктов диссоциации молекул D_2O (1) и H_2O (2) с поверхности Si под действием импульсного облучения; 3 — квантовый выход электроно-дырочных пар [46]

Дополнительное колебательное возбуждение таких деформированных адсорбированных молекул может привести к их диссоциации. Последняя связана с ангармонизмом внутримолекулярных связей, что в случае простейших двухатомных молекул учитывается в потенциале Морзе (7.10). Как мы отмечали ранее, высокий ангармонизм свойственен химическим связям в поверхностных фазах.

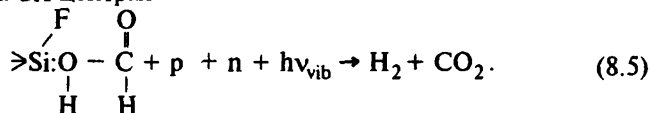
Рассмотрим в качестве примера фотодиссоциацию адсорбированных молекул $(H_2O)_k$, взаимодействующих с ЭА центрами. Эта реакция особенно интересна для электрофизики поверхности. Прямая гетеролитическая реакция фотодиссоциации $H_2O + h\nu \rightarrow$

$H^+ + OH^-$ для свободных молекул протекает в области вакуумного ультрафиолета ($h\nu \approx 7-10$ эВ). Как видно из рис.8.12, заметное выделение одного из компонентов разложения (H_2) при диссоциации воды, адсорбированной на поверхности Si, начинается с $h\nu \approx 1,5$ эВ. Источниками водорода являются молекулы $(H_2O)_k$. При их замене на $(D_2O)_k$ кривая спектральной зависимости квантового выхода дейтерия $\eta_{D_2}(h\nu)$ смещается в область более низких энергий квантов, т.е. наблюдается изотопный эффект. Сдвиг зависимостей квантового выхода $\eta(h\nu)$ для H_2 и D_2 , близок к разнице энергий колебательных мод O—H и O—D в соответствующих ПД центрах ($\approx 0,1$ эВ). Эти результаты хорошо согласуются с уже рассмотренными в п. 8.2.1 изотопными эффектами при релаксации заряда в медленных АПЭС (рис. 8.10) и в поверхностной рекомбинации.

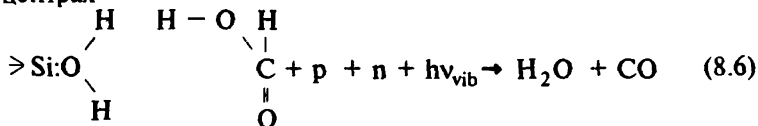
Обратим внимание на две особенности эффекта фотодиссоциации. Заметный рост выхода H_2 (D_2) начинается при энергии квантов, существенно превышающей ширину запрещенной зоны кремния $h\nu \geq E_g$. В области $h\nu \approx 1,5-3,7$ эВ имеет место заметный рост выхода продуктов реакции при постоянстве количества генерируемых светом электрон-дырочных пар $\eta_{n,p}(h\nu)$. Последнее не может быть объяснено ни одним из существующих вариантов ЭТХ. При больших $h\nu$, когда становится возможной ударная ионизация носителей заряда, выход реакции резко возрастает.

4. *Стимулированные каталитические процессы.* Рост активности ЭА, ЭД и ПД центров при захвате носителей заряда и колебательное возбуждение этих центров может инициировать протекание каталитических реакций. Мы не будем касаться здесь катализа, это сложная и самостоятельная проблема физической химии. Остановимся очень кратко на двух простейших модельных фотореакциях разложения муравьиной кислоты ($HCOOH$). Эти реакции иллюстрируют роль фотовозбуждения электронной подсистемы полупроводника в химических процессах, протекающих на поверхности.

1. Окислительно-восстановительная реакция *дегидрирования*, протекающая на ЭА центрах



2. Кислотно-основная реакция *дегидратации*, протекающая на ПД центрах



Здесь $h\nu_{vib}$ — квант энергии возбуждения донорно-акцепторного комплекса, p и n — генерированные светом дырки и электроны. В качестве катализатора выбран кремний с частично фторированной поверхностью, содержащей достаточно активные ЭА центры, а после контакта с водой — ПД центры (п.6.1.2). В отсутствии света эти реакции акции протекают при повышенных температурах. Освещение существенно понижает активационные барьеры отдельных стадий реакции. Скорость реакции определяется ее лимитирующей стадией. В данном случае — захватом носителей заряда на медленные АПЭС, создаваемые адсорбированными молекулами НСООН и $(\text{H}_2\text{O})_k$. Благодаря крайне малым сечениям

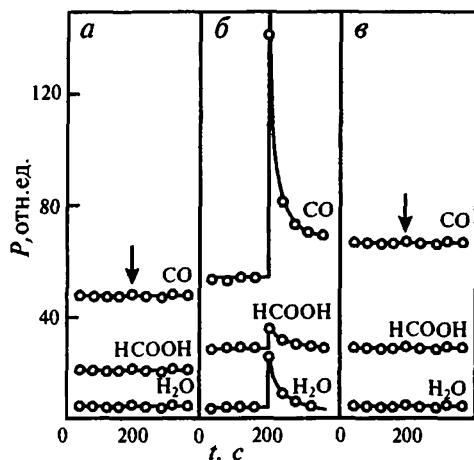


Рис.8.13. Масс-спектры продуктов каталитического разложения муравьиной кислоты на гидратированной поверхности p - n -перехода. Символ $\downarrow$ — момент инъекции в область p - n -перехода электронов (а) или дырок при первом (б) и повторном (в) импульсах. P — парциальное давление продуктов реакции [42]

ведет к росту их протонодонорных свойств и стимулированию кислотно-основной реакции дегидратации — схема (8.6). Первый импульс практически полностью разлагал адсорбат (рис.8.13,в). Если поверхность перехода предварительно была дегидратирована и ее ЭА центры освобождены от молекул $(\text{H}_2\text{O})_k$, при инъекции дырок наблюдалось выделение H_2 и CO_2 — реакция дегидрирования — схема (8.5).

Мы уже отмечали, что поверхностные локальные фононы участвуют в релаксации колебательной энергии возбужденных АПЭС. Возбуждение Ge-O связей резонансными ИК квантами ускоряло релаксацию заряда в АПЭС на Ge — рис.8.11. Масс-спектроскопический анализ показал, что при одновременном возбуждении молекул CO_2 и Ge-O связей с поверхности десорбируются молекулы CO_2 — рис.8.14.

захвата медленных АПЭС, протекание обсуждаемых реакций возможно только при достаточно высоком уровне инжекции неравновесных носителей заряда.

Один из путей реализации таких условий был осуществлен в экспериментах с импульсным включением германиевого p - n перехода с адсорбированными на его поверхности молекулами муравьиной кислоты. Продукты реакции регистрировались с помощью масс-спектрометра. Как видно из рис.8.13,а,б только при инъекции дырок в область перехода регистрировалось значительное выделение молекул CO (масса 28) и H_2O (18). В этом случае захват дырки на АПЭС, связанные с молекулами $(\text{H}_2\text{O})_k$,

Для выделения фотодесорбции на фоне чисто термической, связанной с радиационным нагревом при ИК облучении, измерения проводились при одном и том же режиме изменения средней температуры образца. Последняя, конечно, может отличаться от температуры поверхности T_S . О малых различиях T_S в циклах фото- и термодесорбции можно было судить по весьма близким значениям скоростей десорбции "нерезонансных" молекул H_2O , которые определяются только T_S . На подложках с "не-резонансными" связями — SiO_2 , $NaCl$ — фотодесорбция полностью определялась лишь термическим фактором воздействия ИК облучения.

При максимальной интенсивности используемого ИК облучения в масс-спектрах регистрировалось появление продуктов взаимодействия молекул CO_2 с протонами ПД центров, в частности, молекулы CH_4 , как и при возбуждении электронной подсистемы. В первом случае это достигается при энергии квантов ИК диапазона $\approx 0,12$ эВ, во втором — 2–4 эВ. При мощном импульсном ИК облучении наблюдалась также генерация новых вакансионных дефектов (E'_1 -центров) в пленке оксида полупроводника (GeO_2).

Читатель-физик может пренебрежительно сказать: "все это химия". Да, это химия, но также и физика полупроводников — в превращениях молекул участвуют электроны и дырки твердого тела. Реакции фотодиссоциации молекул H_2O и CO_2 представляют особый интерес для солнечной энергетики. Помимо прямого преобразования солнечной энергии в электрическую, сейчас начинают использоваться химические преобразователи, в которых излучение необходимо для диссоциации молекул H_2O на H_2 (идеальное топливо) и O_2 (количество которого в атмосфере, увы, уменьшается). Напомним, что в естественном фотосинтезе главными участниками являются те же частицы — H_2O , H^+ , N^+ и CO_2 . Поверхность полупроводника является прекрасной ареной, на которой в модельных условиях можно исследовать отдельные электронные и молекулярные стадии этого еще далеко не разгаданного феномена природы.

8.2.3. Протонные процессы. Пленки адсорбированной воды на поверхностях неорганических и даже биологических объектов выполняют важнейшую функцию не только в природе, но и в технике. Вода в мембранах живых клеток играет определяющую роль в

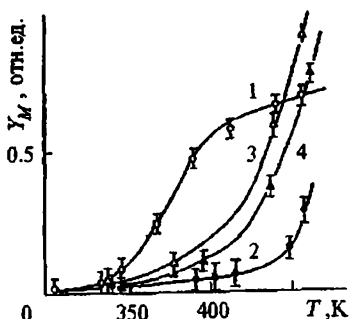


Рис. 8.14. Выход десорбции, стимулированной ИК излучением (1,3), и термодесорбции (2,4) с реальной поверхности Ge молекул CO_2 (1,2) и H_2O (3,4) [45]

функционировании всего биологического мира. Мы уже отмечали в п.7.4.2 значимость фазовых переходов на таких пленках во многих важнейших процессах, протекающих на земной поверхности. Столь же велика роль адсорбированной воды в функционировании элементов микро- и нанoeлектроники, обладающих огромными поверхностями, контактирующими с атмосферной водой. Долгое время все разнообразие протонных процессов рассматривалось изолированно от электронных процессов в твердом теле. Рассмотренный ранее донорно-акцепторный механизм адсорбции и заряжения (п.п.7.3.3 и 8.2.2) указывает на тесную сопряженность электронных и протонных поверхностных процессов.

Фундаментальным свойством воды является способность к термической диссоциации ее молекул. В равновесном состоянии константа гетеролитической диссоциации $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ при 300К определяется значением $\text{pH} = 7$, т.е. одна на 10^7 ее молекул диссоциированы. Синхронные движения H^+ и OH^- вдоль цепочки водородных связей воды или льда (т.н. Бернал-Фаулеровская цепочка) определяют протонную электропроводность таких систем.

Протонная проводимость воды $\sigma_{\text{H}^+} = \mu_{\text{H}^+} \cdot n_{\text{H}^+} \cdot q$. Независимые

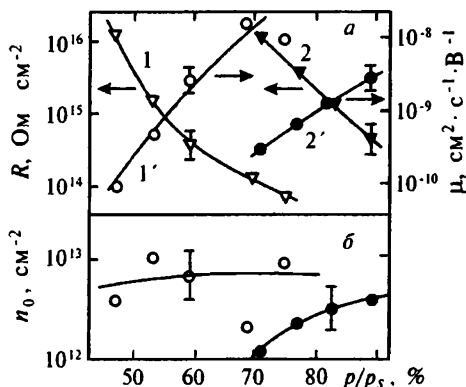


Рис.8.15. Зависимость (а) поверхностного сопротивления R (1 и 2), подвижности μ (1' и 2') и (б) концентрации n_{H^+} (1 и 2) протонов от относительного давления паров воды P/P_S на поверхности SiO_2 в левом МОП-транзисторе: 1 и 1' — данные, полученные на образцах, находившихся несколько суток на воздухе; 2 и 2' — на образцах, вакуумированных при 470К [47]

измерения подвижности протонов μ_{H^+} на поверхности SiO_2 позволили оценить исходную концентрацию протонов $n_0 \approx 10^{12} \text{ см}^{-2}$, что не сильно отличается от концентрации координационно-связанных молекул воды $(\text{H}_2\text{O})_k$, определенной методами ЯМР и ИК спектроскопии. Константы диссоциации адсорбированной воды $(\text{H}_2\text{O})_k$ на 4–5 порядков выше, чем для объемной воды. Измерения поверхностной проводимости протонов полированного кварцевого стекла показали, что σ_{H^+} растет с увеличением количества слоев воды (θ) в основном за счет роста подвижности μ_{H^+} при небольшом изменении концентрации n_0 . Этот вывод получил веское подтверждение в прямых измерениях подвижности протонов на поверхности SiO_2 с помощью

кремниевых полевых транзисторов, проведенных при разных упругостях паров воды — рис. 8.15. Видно, что поверхностное сопротивление SiO_2 убывает (σ_{H^+} растет) с ростом подвижности при незначительных изменениях n_{H^+} .

Усиление протонизации ПД центров $(\text{H}_2\text{O})_k$ при захвате дырок подтверждают данные эффекта поля на германии и кремнии. При длительном выдерживании в парах воды и приложении поперечного электрического поля (знак "—" на металлическом электроде) наблюдалось накопление в их оксидных пленках положительного заряда протонов ΔU_{H^+} . При изменении направления поперечного постоянного поля эффект накопления практически исчезал. Эффект накопления протонов наблюдался при таких давлениях паров воды, когда на поверхности появляются грозди молекул (рис. 7.12) и константа диссоциации $(\text{H}_2\text{O})_k$ понижается из-за высокой диэлектрической проницаемости воды. Это согласуется с данными по протонной нейтрализации БС и РС — рис. 8.8.

8.3. Динамика поверхностных процессов

8.3.1. Кинетика адсорбции и заряжения поверхности. Прямое сравнение экспериментальных данных по кинетике адсорбции $n_a(t)$ и заряжения поверхности стало возможным только после появления достаточно чувствительных кварцевых адсорбционных весов (см. п. 7.3.1). В качестве измеряемых параметров заряжения использовались: изменение потенциала поверхности (ΔY_S), термоэлектронной работы выхода ($\Delta \Phi_T$) и электропроводности ($\Delta \sigma$). Первые совместные измерения при адсорбции NO_2 на монокристаллической пленке PbS показали, что характер начальных участков кинетических кривых — $n_a(t)$ и $\Delta \sigma(t)$ существенно зависит от концентрации присутствующих на ней биографических (до проведения адсорбции NO_2) медленных состояний (N_{SB}); они создавались предварительным окислением поверхности. Образующиеся при этом насыщенные кислородные комплексы сами не участвовали в

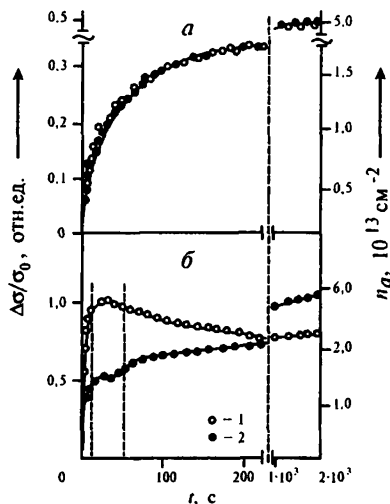


Рис. 8.16. Кинетика изменения электропроводности $\Delta \sigma$ (1) и хемосорбции n_a (2) NO_2 ($P=100$ Па) на поверхности PbS.

$a - N_{SB} = 10^{11} \text{ см}^{-2}$, $б - N_{SB} = 10^{12} \text{ см}^{-2}$ [42]

адсорбции NO_2 . Из рис. 8.16,а видно, что при малой плотности биографических состояний (начиная с самых малых заполнений $\theta < 2 \cdot 10^{-3}$ монослоя) имеет место полная симбатность кривых $n_a(t)$ и $\Delta\sigma(t)$. С ростом N_{SB} (рис.8.16,б) на обеих кривых появляются особенности.

Исследования температурных зависимостей адсорбции акцепторных молекул NO_2 и O_2 показали, что она имеет активационный характер. Переход молекулы в прочносвязанное состояние сопряжен с

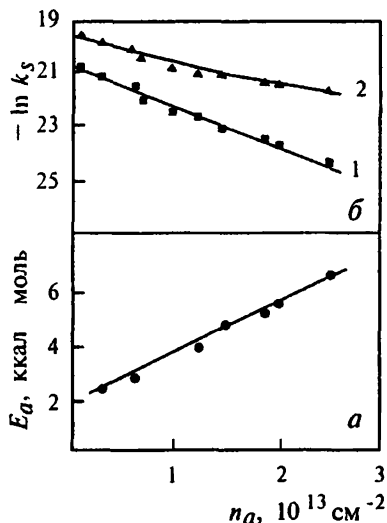


Рис.8.17. Зависимость энергии активации E_a (а) и коэффициента прилипания кислорода k_s (б) от степени заполнения поверхности PbS при $T = 298$ (1) и 370K (2) [42]

преодолением потенциального барьера E_a — рис. 8.17. Оказалось, что коэффициент прилипания молекул k_s в начальной стадии адсорбции зависит от заполнения и аппроксимируется прямой $\ln k_s = k_s^0(1 - \theta)$, что говорит о достаточной макроскопической однородности поверхности. Энергия активации линейно возрастает с увеличением θ — рис. 8.17.

Монотонные кривые заряжения типа представленных на рис. 8.16,а, неоднократно отмечались в литературе и, как правило, интерпретировались в рамках модели ЭТХ (8.1.1). Однако указанная теория не может объяснить кривые заряжения с экстремумами — рис. 8.16,б. В литературе такие экстремумы интерпретируются как результат изменения форм адсорбции, инверсии типа проводимости и др. причинами, не подтвержденными прямыми экспериментами.

Появление и исчезновение экстремумов на кинетических кривых заряжения не зависит ни от природы полупроводника (они наблюдались на Ge, Si, ZnO, PbS, CdS), ни от природы комплексов, создающих биографические состояния — молекулы $(\text{H}_2\text{O})_k$ на Ge и Si, кислородные комплексы на бинарных полупроводниках. Наглядно это представлено на рис.8.18. С уменьшением N_{SB} кривые с экстремумами переходят в монотонные кривые.

Оказалось, что общей причиной возникновения экстремумов является перезарядка медленных биографических ПЭС. Адсорбция создает новые медленные АПЭС с концентрацией N_{SA} . Их заряжение

изменяет заряд поверхности на величину $Q_{SA}(t) = qN_{SA}^*$ и, соответственно, изгиб энергетических зон $Y_S(t)$. Благодаря этому изменяется заселенность уровней биографических состояний и их суммарный заряд $Q_{SB}(t) = qN_{SB}^*$ (звездочкой отмечены заряженные ПЭС). Заряджение поверхности при адсорбции обусловлено наложением этих двух процессов. Им соответствуют два характеристических времени τ_1 — время образования и заряджения новых АПЭС и τ_2 — время перезарядки биографических ПЭС. Вид кинетических кривых для полного заряда $Q_{SS}(t)$, а следовательно $\sigma(t)$ и $\Phi_T(t)$, в первую очередь определяется соотношением между концентрациями заряженных АПЭС N_{SA}^* и биографических состояний N_{SB}^* . Если $N_{SA}^* \gg N_{SB}^*$, то наблюдается монотонная кинетическая кривая — рис. 8.16,а и 8.18. Если $N_{SA}^* \leq N_{SB}^*$, то регистрируется кривая с максимумом, положение которого определяется соотношением времен τ_1 и τ_2 , которые в свою очередь зависят от температуры и давления адсорбата.

Однозначное доказательство такой модели дали совместные измерения релаксации заряда медленных ПЭС в области спадающих ветвей кинетических кривых при адсорбции и в эффекте поля (в вакууме). При этом наблюдалось полное совпадение кинетик релаксации заряда ПЭС.

8.3.2. Динамика десорбции молекул. При активированной хемосорбции, в случае динамического равновесия между газовой фазой и поверхностью, молекула, преодолевая активационный барьер E_a , попадает в сравнительно глубокую потенциальную яму (рис.7.1), в которой находится в течении времени $\tau = \tau_0 \exp(-Q/kT)$, где Q — теплота адсорбции, характеризующая глубину ямы. После этого она десорбируется, преодолев потенциальный барьер $E_d = E_a + Q$. Скорость десорбции $v_d = dn_d/dt$ с однородной поверхности

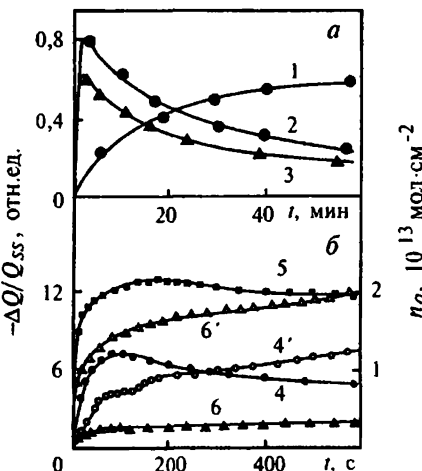


Рис.8.18. Влияние концентрации медленных биографических поверхностных состояний N_{SB} на кинетику заряджения поверхности $Q_{SS}(t)$ при адсорбции: (а) CO_2 при $n_a \gg N_{SB}$ (1), при $n_a < N_{SB}$ (2 и 3); (б) NO_2 на монокристаллической пленке PbS при давлении 4 Па — кривые 4–6 (N_{SB} убывает в этом ряду от 10^{13} до 10^{11} см $^{-2}$) и на кинетику хемосорбции $n_a(t)$ — 4' и 6' [42]

$$v_d = k_s n_a \frac{kT}{h} \frac{\Omega}{\Omega_a} \cdot \exp(-E_d/kT), \quad (8.7)$$

где k_s — коэффициент прилипания (см. с.223), n_a — число адсорбированных частиц, Ω — статистическая сумма для частиц вблизи вершины барьера и Ω_a — статсумма для адсорбированных частиц вблизи дна ямы, учитывающая все степени свободы частицы (tr, rot, vib — см. уравнение (7.40) без учета Ω_e). Поскольку скорость десорбции (как и адсорбции) на однородных поверхностях удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса (4.19), сведения о коэффициенте прилипания k_s и E_d могут быть получены из измерений скорости десорбции при разных заполнениях и температурах. Обычно интерпретация этих данных весьма неоднозначна из-за сложного механизма диссипации энергии, выделившейся в актах адсорбции. В большинстве работ дополнительные источники энергии, связанные с электронной подсистемой, исключаются. В скрытом виде обмен энергии между адсорбированной частицей и твердым телом учитывается коэффициентом прилипания k_s .

Для качественной характеристики такого обмена энергией часто используют коэффициент аккомодации, предложенный Кнудсенем, $\alpha(T_s) = \Delta/E_k$. Он выражает долю средней энергии Δ , переносимой от налетающей газовой молекулы с кинетической энергией E_k в твердое тело. Для однородной поверхности и Больцмановского распределения атомов адсорбата по их кинетической энергии (до столкновений)

$$\alpha(T_s) \sim \frac{4M}{(1+M)^2} \left(E_k - \frac{1}{2} kT_s \right), \quad (8.8)$$

где T_s — температура поверхности, M — отношение масс адсорбируемой частицы (m_a) и атомов поверхности (m_s). К настоящему времени проведено большое число расчетов парциальных коэффициентов $\alpha(T_s)$ для модельных систем, учитывающих энергетический обмен между низкочастотными фононами поверхности (V_S) и трансляционными ($T-V_S$ обмен), вращательными ($R-V_S$ обмен) и колебательными ($V-V_S$ обмен) степенями свободы налетающих молекул. В случае металлов учитывалась энергия возбуждения плазменных колебаний свободных электронов — плазмонов. Оказалось, что определенные из эксперимента величины $\alpha(T_s)$ очень слабо отражают свойства поверхности, и скорее определяют закономерности рассеяния налетающих частиц для поверхностей, уже покрытых прочно адсорбированными молекулами. Эти вопросы выходят за рамки настоящей книги и больше интересуют физику атомных столкновений и физику молекулярных пучков, широко использующихся для получения эпитаксий [P19].

Исследования элементарных актов обмена энергией хемосорбированных молекул с поверхностью, времен жизни τ возбужденных молекул и механизма их десорбции являются ключевыми для понимания динамики адсорбции и катализа. Большой прогресс в этом направлении уже достигнут путем проведения экспериментов с молекулярными пучками и использования лазерной диагностики быстрых стадий реакции. В основном изучались процессы на поверхностях диэлектриков и металлов, причем основное внимание уделялось возбуждению молекулярной фазы. В случае полупроводников, как это следует из п.п. 8.2.1 и 8.2.2, появляется дополнительный эффективный канал передачи энергии — захват и рекомбинация носителей заряда на АПЭС. Данные по десорбции, стимулированной воздействием на поверхность полупроводника электронов, ионов и фотонов, прямо говорят о роли электронных и фононных возбуждений в этом процессе. Однако интерпретация этих данных часто осложнена неизбежными при таких воздействиях чисто термическими эффектами, т.е. термодесорбцией. Выделение на этом фоне электронных (т.н. атермических) эффектов требует обычно наличия дополнительных источников информации, в первую очередь измерений электрофизических и оптических характеристик поверхности. Существенный прогресс в раскрытии механизма десорбции могут дать исследования заселенности колебательных уровней десорбирующихся молекул. Недавно Баде (1993), используя лазерные импульсы с длительностью ~ 400 фемтосекунд, удалось получить оценку температуры колебательного возбуждения молекул NO, десорбирующихся с поверхности Pd. Для нижних колебательных уровней оно составляло $\sim 2500\text{K}$ при электронной температуре $\sim 4500\text{K}$. Эти измерения относятся к случаю фотодесорбции, для термодесорбции они пока нереальны.

Поражает многообразие форм десорбирующихся частиц при возбуждении электронной подсистемы. Это могут быть нейтральные молекулы в нижнем энергетическом состоянии, возбужденные молекулы, теряющие избыточную энергию в процессе люминесценции в газовой фазе, ионы и продукты диссоциации первично адсорбированных молекул. Часто наблюдается одновременная десорбция разных видов как исходных частиц, так и продуктов их диссоциации. Рассмотренная в 8.2.1 электронно-колебательная модель захвата на АПЭС пока может только в самых общих чертах охарактеризовать энергетику процессов десорбции и диссоциации молекул на поверхности. Для ее конкретизации необходимы новые экспериментальные исследования.

8.3.3. Поверхностная диффузия. За время жизни на поверхности адсорбированный атом (молекула) может совершать перескоки

из одной адсорбционной ямы в другую. Эти латеральные движения и определяют поверхностную диффузию. Диффузия на однородной поверхности хорошо описывается уравнением

$$D = D_0 \cdot \exp(-E_{dif}/kT). \quad (8.9)$$

Высота потенциальных барьеров, отделяющих потенциальные ямы друг от друга (E_{dif}) должна быть меньше энергии адсорбции и не превышать высоту барьера для десорбции. Развитие электронной и, в особенности, ионной микроскопии дало возможность визуально наблюдать диффузию как самих атомов твердого тела (самодиффузия) так и адсорбированных атомов и молекул — рис. 8.19.

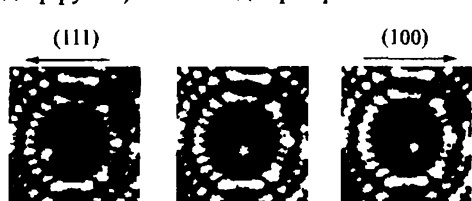


Рис.8.19. Диффузия атомов рения на поверхности $W(211)$ при $T = 327\text{K}$, зафиксированная с помощью полевого ионного микроскопа. Временной интервал между последовательными изображениями равен 60 с [10]

Многочисленные эксперименты показывают, что на атомарно-чистых поверхностях тугоплавких металлов величина E_{dif} составляет 5–20 % от энергии теплоты адсорбции. Она всегда меньше, чем для объема твердого тела. Предэкспоненциальный множитель D_0 в выражении (8.9) для поверхности металлов имеет порядок $10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

По сравнению с объемом поверхностная диффузия характеризуется многообразием форм массопереноса. При низких заполнениях это беспорядочные движения отдельных частиц. При больших степенях покрытия диффундирующие атомы могут образовывать короткоживущие димеры, тримеры и даже кластеры. При высоких энергиях адсорбции эти агрегаты "замерзают" и диффузия протекает по их поверхности. Возможна и диффузия самих кластеров. По этой причине константы диффузии E_{dif} и D_0 существенно зависят от вклада того или иного механизма перемещения частиц. Для таких легких частиц, как водород и его изотопы, обнаружена независимая от температуры диффузия, не подчиняющаяся уравнению (8.9). Она связана с туннелированием легких частиц через поверхностные барьеры.

Рассмотренные в п.5.3.1 эмиссионные методы малоприспособлены для изучения поверхностной диффузии на реальных поверхностях из-за высоких энергий тестирующих частиц, приводящих к изменению свойств поверхности. Поэтому для оценки диффузионных констант в этих случаях используют традиционный метод радиоактивных меток или локальных измерений работы выхода Φ_T .

До сих пор речь шла в основном о самодиффузии. Для твердого тела, помещенного в электрическое поле, возникает дополнительная электродиффузия заряженных частиц в этом поле. В простейшем случае, когда перенос заряда и массы осуществляется одними и теми же частицами с зарядом q и концентрацией n , существует взаимосвязь между электропроводностью σ и величиной коэффициента диффузии D , установленная Нернстом и Эйнштейном:

$$\sigma/D = nq^2/kT \quad (8.10)$$

В случае реальной поверхности это соотношение требует введения дополнительных поправок, учитывающих распределение локальных электрических полей на поверхности. В настоящее время для изучения диффузии стал широко использоваться наноскоп. Получена обширная информация о миграции ионов щелочных металлов и ионизированных атомов самой подложки (Si^+).

Для электроники поверхности наибольший интерес представляет взаимосвязь диффузионных процессов перемещения дефектов с электронной подсистемой полупроводника. В ряде работ наблюдалось уменьшение энергии активации диффузии дефектов E_{dif} и даже полное ее исчезновение при инъекции в приповерхностную область полупроводника неравновесных носителей заряда. Указанное явление получило название рекомбинационно-стимулированной диффузии (Шейнкман и др., 1978–1980). Она играет важную роль в процессах лазерного отжига поверхностных дефектов, и широко используется в современной технологии.

Колебательное возбуждение дефектов при рекомбинации носителей заряда (см. п. 8.2.2) и последующая их перезарядка могут привести к "атермической" диффузии дефектов. Возможна регибридизация волновых функций дефектов и их переход в метастабильное состояние, при этом E_{dif} будет зависеть от положения энергетических уровней дефектов по отношению к квазиуровням Ферми. Огромную роль в диффузионных процессах играют локальные фоновые возбуждения. Согласно современным теоретическим представлениям (Кимерлинг, 1974; Ясиевич, 1991) энергия, выделившаяся при рекомбинации, быстро перераспределяется между всеми модами локальных колебаний и затем медленно уходит в решетку. Этот механизм особенно важен для поверхностных фаз, богатых ангармоничными модами. На заряженной поверхности полупроводника в поверхностной диффузии могут участвовать не только адсорбированные частицы, но и продукты их диссоциации, стимулированной актами захвата и рекомбинации, например, протоны (п. 8.1.4).

8.3.4. Особенности неравновесных процессов в поверхностных фазах. Ярко выраженная взаимосвязь разных типов неоднородностей межфазных границ полупроводников, присутствие на них долгоживущих колебательно-возбужденных фрагментов, включающих в себя адсорбционные комплексы, создает, согласно электронной теории неупорядоченных систем, благоприятные условия для развития всякого рода неустойчивостей и стохастических автоколебаний. Одной из неустойчивостей поверхностной фазы является возникновение в ней на фоне обычных равновесных флуктуаций (*белый шум*) коротких

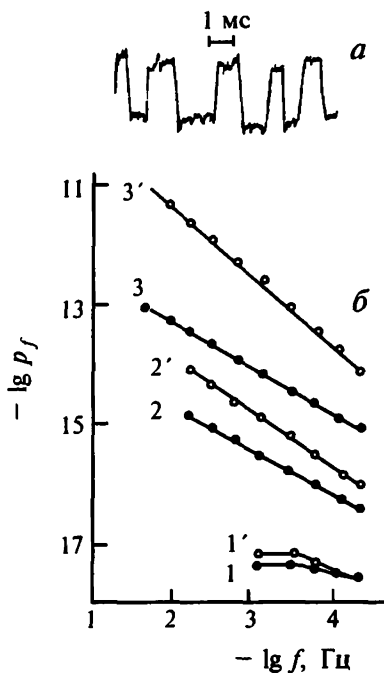


Рис.8.20. а. Типичная осциллограмма интермиттансов тока в кремнии. б. Спектральная зависимость нормированной плотности токовых фликкер-шумов на исходных образцах кремния (1, 1') и на тех же образцах после имплантации ионов Ag^+ с дозой 10^{13} см^{-2} (2, 2'), 10^{14} см^{-2} (3, 3') в вакууме (1–3) и после адсорбции паров воды при давлении 10^3 Па (1'–3') [48]

всплесков (взрывов) динамических параметров системы, получивших название *интермиттансов*. В области низких частот эти всплески продуцируют известные *фликкер-шумы* ($1/f$ -шумы), обнаруженные еще в 20-х годах при изучении эмиссии электронов с катодов электронных ламп.

Рядом исследователей отмечалось, что фликкер-шум возникает и в приповерхностной области полупроводника, особенно после воздействия на него ионной имплантации и адсорбции. Типичный пример таких интермиттансов на осциллограммах тока, протекающего в тонких кристаллах кремния, представлен на рис. 8.20,а. Термовакuumная обработка приводила к резкому уменьшению шумов. Имплантация, сопровождающаяся увеличением плотности дефектов и ЛЭС, вызывала рост нормированной плотности мощности низкочастотных $1/f$ -шумов — рис. 8.20,б. Адсорбция паров воды приводила к увеличению шумов, десорбция восстанавливала исходные характеристики. Источники интермиттанса, несомненно, связаны со структурными перестройками фрагментов поверхности при об-

разовании координационных связей молекул $(\text{H}_2\text{O})_k$ с ЭА-центрами и превращения их в ПД центры (рис.8.3,б).

Спектральная плотность фликкер-шумов в твердофазных системах возрастает при уменьшении характеристического размера объекта. Таким образом, и в этом случае проявляется размерный эффект. Следует ожидать значительного развития флуктуаций в наноструктурах с их огромными межфазными неоднородными границами.

Тимашев (1993-95 г.), используя современные методы динамики нелинейных систем с многими степенями свободы, предложил перспективный подход к рассмотрению сложных стохастических межфазных процессов в гетерогенных структурах. В результате присутствия на межфазных границах неравновесных метастабильных медленно релаксирующих АПЭС с высокой степенью ангармонизма связей в соответствующих фрагментах структуры при захвате (рекомбинации) носителей заряда в них накапливается значительная колебательная энергия, достаточная для стимулирования различных химических превращений. При этом возрастает вероятность "сверхтермических" флуктуаций, которые инициируют развитие релаксационного процесса. Благодаря сильной корреляции между метастабильными состояниями и возникающими флуктуациями возможна генерация макрофлуктуаций, т.е. интермиттансов.

В классическом диффузионном приближении, когда глубина потенциальных ям не превышает $\sim 10 kT$ и расстояния между уровнями энергии много меньше kT , константа скорости k_d распада возбужденного комплекса

$$k_d = k_d^0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT + \Delta}\right), \quad (8.11)$$

где Δ определяется характеристиками тепловых флуктуаций и параметрами переноса энергии к возбужденному комплексу.

Наиболее интенсивные интермиттансы могут вызвать бифуркационные переходы в межфазной области, например, рассмотренные выше эффекты перестройки поверхностной структуры, снижение энергии активации E_a разнообразных химических реакций, инициирование эмиссии различных частиц и др. Развитие фликкер-шумовой спектроскопии несомненно расширит арсенал методов изучения поверхности и межфазных границ [P12].

Заключение

Завершая знакомство с рядом областей физики поверхности твердого тела, читатель может испытывать серьезное разочарование отсутствием в этой области науки общих теоретических построений, объединяющих разнообразный круг поверхностных явлений. Можно полностью согласиться с автором прекрасной монографии "Физика поверхности" А.Зенгуилом, что эта наука пережила детство и пока находится в своем развитии в стадии юности, когда раскрыты дороги в неведомое будущее и нужно много энтузиазма для путешествия по этим дорогам. В своем детстве физика поверхности касалась в основном проблем взаимосвязи адсорбционных и электронных явлений, разыгрывающихся в поверхностных фазах в условиях термодинамического равновесия или близких к нему. На период юности выпала более сложная задача исследовать поверхностные эффекты в резко неравновесных условиях, именно эти проблемы интересуют сегодня электронику поверхности, лазерную технику, адсорбцию, катализ и другие практические аспекты этой науки.

Для того, чтобы физика поверхности достигла зрелого возраста, необходимо в первую очередь раскрыть истинный механизм многих электронных и молекулярных (атомных) процессов на поверхности, установить однозначные взаимосвязи между ними с учетом сильной гетерогенности поверхностной фазы. В условиях резкой неравновесности различных подсистем поверхностной фазы в ней возможно возникновение разного типа нелинейных неустойчивостей, метастабильных состояний и диссипативных структур. Поверхность является типичной нелинейной открытой системой, в которой все эти пространственно-временные частично упорядоченные состояния вполне могут реализоваться из-за вибронных взаимодействий. Пока имеются только робкие попытки применить к поверхности принципы синергетики. Решение проблемы самоорганизации поверхностных структур явилось бы крупнейшим успехом в дальнейшем развитии микро- и наноэлектроники, информатики, биофизического моделирования и многих других областях техники.

В научном прогрессе грядущего XXI века указанные технические аспекты физики поверхности будут играть важнейшую роль. Уже сейчас все чаще звучат новые слова: нанофизика, наносинтез, нанобиология, наномедицина и т.д. Раскрытие роли природы межфазных границ и свободных поверхностей во всех этих направлениях науки станет главенствующей задачей. Мы уверены, что энтузиазм ученых работающих над этими проблемами позволит перевести поверхность из "епархии ада" в "епархию рая" или хотя бы чистилища!

Список литературы к рисункам

1. *Огрин Ю.Ф., Луцкий В.Н., Шефталъ Р.М., Арифова М.У., Елинсон М.И.* Радио-техника и электроника, 1967, т.12, №4, с.748.
2. *Андо Т., Фаулер А., Стерн Ф.* Электронные свойства двумерных систем. М.: Мир, 1985.
3. *Ларсон Д.К.* В кн.: Физика тонких пленок, т.6, М.: Мир, 1973.
4. *Frankl D.R.* Electrical properties of semiconductor surfaces, N.-Y.-London: Pergamon, 1967, p.310.
5. *Примаченко В.Е.* В кн.: Проблемы физики поверхности полупроводников, Киев: Наукова Думка, 1981.
6. *Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б.* Полупроводниковая оптоэлектроника, М.: Мир, 1976.
7. *Клитуинг К.* В мире науки, 1986, № 6, с.28.
8. *Зарифьянц Ю.А., Киселев В.Ф., Козлов С.Н., Новотоцкий-Власов Ю.Ф.* Вестник Моск. Ун-та, сер. Физика, 1975, в.1, с. 84.
9. *Новотоцкий-Власов Ю.Ф.* Труды ФИАН СССР, 1969, т.48, с.3.
10. *Зенгушл Э.* Физика поверхности, М.: Мир, 1990.
11. *Sacurai T. et al.,* Progress in Surface Science, 1990, v.33, N1, p. 85.
12. *Ахманов С.А., Коротеев Н.И.* Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света, М.: Наука, 1981.
13. *Зарифьянц Ю.А., Абрамов В.О., Гальченко Ю.Л., Авилев А.С., Чукичева Г.М.* Вестник Моск. ун-та, сер. Физика и астрономия, 1986, т. 27, N 5, с.91.
14. *Kiselev V.F., Krylov O.V.* Adsorption Processes on semiconductors and Dielectric Surfaces, 1984, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, N.-Y. Tokyo.
15. *Голованова Г.Ф., Каливидзе В.И., Киселев В.Ф.* В кн.: Связанная вода в дисперсных системах, вып. 4, МГУ, 1975, с.178.
16. *Барбулявичус Л.И., Зарифьянц Ю.А., Киселев В.Ф., Прудников Р.В.* Кинетика и катализ, 1971, т. 12, N 1, с. 258.
17. *Пека Г.П.* Физические явления на поверхности полупроводников, Киев: Вища шк., 1984.
18. *Karjagin S.N., Kashkarov P.K., Kiselev V.F., Petrov A.V.* Surf. Sci., 1984, v.146, p. L.582.
19. *Нестеренко Б.А., Снитко О.В.* Физические свойства атомарно-чистых поверхностей полупроводников, 1983, Киев: Наукова Думка.
20. *Hansson G.V., Uhrberg R.I.G.* Surf. Sci. Rept., 1988, v.9., N 5/6, p.197.
21. *Srivastava O.P., Singh I., Montgomery V., Williams R.H.* J. Phys. (c): Sol. St. Phys., 1983, v. 16, N 18, p.3627.
22. *Kevan S.D.* Phys. Rev. Lett., 1983, v.50, N7, p.526.
23. *Crommie M.F., Lutz C.P., Eigler D.M.* Science, 1993, v. 262, p.218.
24. *Лазарев А.Н.* Колебательные спектры и строение силикатов, М.: Наука, 1968.
25. *Grunthaner F.J., Grunthaner E.J., Vasquez R.P.* J. Vac. Sci. Technol, 1979, v.6, N4, p.1443.

26. *Вавилов В.С., Киселев В.Ф., Мукашев Б.Н.* Дефекты в кремнии и на его поверхности, М.: Наука, 1990.
27. *Kozlov S.N.* Phys. Stat. Sol. (a), 1977, v.42, p.115.
28. *Kozlov S.N., Levshin N.L.* Phys. Stat. Sol. (a), 1981, v.64, p.K169.
29. Козлов С.Н., Новотоцкий-Власов Ю.Ф., Киселев В.Ф., ФТП, 1972, т.6, N11, с.2102.
30. *Kweder V.V., Osipian Ju.A.* et al. Phys. Stat. Sol. (a), 1982, v.72, p.701.
31. *Jonson N.J., Biegelsen D.K.* et al. Appl. Phys. Lett., 1983, v.43, N3, p.563.
32. *Lenahan P.M., Dressendorfer P.V.* Appl. Phys. Lett., 1984, v.44, N1, p.96, N6, p.3495.
33. *Hasegawa H., Ohno H.* J. Vac. Sci. Technol., 1986, v.B4, N4, p.1130.
34. *Kiselev V.F., Krylov O.V.* Adsorption Processes on semiconductors and Dielectric Surfaces, 1984, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, N.-Y., Tokyo.
35. *Demidovich G.B., Kiselev V.F.* et al., J. Chim. Phys. (France), 1968, v.68, N6, p.1072.
36. *Yocokawa K., Mizutani T.* J. Appl. Phys., 1993, v.32, part. 2, N5A, p.L635.
37. *Kiselev V.F., Krylov O.V.* Adsorption Phenomena on semiconductors and Dielectric Surfaces, 1984, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, N.-Y. Tokyo.
38. *Голованова Г.Ф., Келивидзе В.И., Киселев В.Ф.* В сб.: Связанная вода в дисперсных системах, вып. 4, МГУ, 1975, с.178.
39. *Киселев В.Ф.* Кинетика и катализ, 1994, т.35, N5, с.714.
40. *Бакаев В.А., Киселев В.Ф., Красильников К.Г.* ДАН СССР, 1959, т.125, с.831.
41. *Kvlividze V.I.* et al., Surf. Sci., 1974. v.44, p.60.
42. *Киселев В.Ф., Крылов О.В.* Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках, М.: Наука, 1979.
43. *Козлов С.Н., Левшин Н.Л.* Вестник Моск. ун-та, сер. Физика и астрономия, 1983, т.24, N1, с.76.
44. *Киселев В.Ф., Козлов С.Н., Левшин Н.Л.* ДАН СССР, 1981, т.256, N3, с. 411.
45. *Зотеев А.В., Киселев В.Ф., Плотников Г.С.* ДАН СССР, 1990, т.315, N5, с.1156.
46. *Зотеев А.В., Кашкаров П.К., Киселев В.Ф.* Поверхность, сер. Физика, химия, механика, 1993, N5, с.97.
47. *Венкстерн С.А., Козлов С.Н.* Микроэлектроника, 1979, т. 8, N1, с.238.
48. *Киселев В.Ф.* и др., Журнал Физической Химии, 1993, т. 67, N9, с.1857.
49. *Киселев В.Ф., Тимашев С.Ф.* Журнал Физической Химии, 1995, т. 69, N11, с.1927.

Список рекомендуемой литературы (Р)

1. Ахманов С.А., Емельянов В.И., Коротеев Н.И., Семиногова, УФН, 1985, т.147, N2, с.263.
2. Нестеренко Б.А., Снитко О.В. Физические свойства атомарно-чистых поверхностей полупроводников, 1983, Киев: Наукова Думка.
3. Теория хемосорбции (под ред. Дж. Смита), М.: Мир, 1983.
4. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела, М.: Мир, 1980.
5. Зенгуш Э. Физика поверхности, М.: Мир, 1990.
6. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников, М.: Наука, 1977.
7. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности, М.: Мир, 1989.
8. Киселев В.Ф., Крылов О.В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков, М.: Наука, 1978.
9. Киселев В.Ф., Крылов О.В. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках, М.: Наука, 1979.
10. Вавилов В.С., Киселев В.Ф., Мукашев Б.Н. Дефекты в кремнии и на его поверхности, М.: Наука, 1990.
11. Власова М.В. и др., Радиоспектроскопические свойства неорганических материалов, Киев: Наукова думка, 1987.
12. Киселев В.Ф., Тимашев С.Ф. Журнал Физической Химии, 1995, т.69, N11, с.1927.
13. Ржанов А.В. Электронные процессы на поверхности полупроводников, М.: Наука, 1971.
14. Пека Г.П. Физические явления на поверхности полупроводников, Киев: Вища шк., 1984.
15. Раков А.В. Спектрометрия тонкопленочных полупроводниковых структур, М.: Сов. Радио, 1975.
16. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М.: Мир, 1964.
17. Барабан А.П., Булавин В.П., Коноров П.П. Электроника слоев SiO_2 на кремнии, Л.: изд. Ленингр. ун-та, 1988.
18. Крылов О.В., Матышак В.А. Промежуточные соединения в гетерогенном катализе, М.: Наука, 1996.
19. Крылов О.В., Шуб Б.Р. Неравновесные процессы в катализе, М.: Химия, 1990.
20. Далидчик С.И., Гришин М.А., Ковалевский С.А., Колчин Н.Н., Шуб Б.Р. Письма в ЖЭТФ, 1997, т.66, в.1, с.37.
21. Kovalevskii S. et al., J. Appl. Phys. A, 1998, v.66, p.125.

Предметный указатель

- Адсорбция физическая 225, 248
 — химическая 209, 225
 Адсорбционные поверхностные
 электронные состояния 250–272
 Аккомодации коэффициент 270
 Амбиполярная диффузия 32
 Амплитуда колебаний
 поверхностных
 атомов 159, 162
 Ангармонизм колебаний поверхност-
 ных атомов 161
 Андерсоновский диэлектрик 75
 — переход 75
 Анионная зона 78
 Анион-радикалы 181, 214, 252
 Аннигиляция позитронов 145
 Аррениуса уравнение 146
 Атомный силовой наноскоп 126, 127
- Бакингема потенциал 210
 Биографические состояния 267
 Брунауэра–Эммета–Теллера уравнение
 228, 237
 Быстрые состояния 57, 59, 89, 109, 198–
 206
- Валентные углы 177
 Ван-дер-Ваальсовские взаимодействия
 209
 Вибронные взаимодействия 259
 Внутренняя энергия двухфазной си-
 стемы 217
 Водородная связь 215
 Возбуждение локальных фононов 255
 Время жизни неравновесных носи-
 телей заряда 58, 100, 101, 110
 Вторая гармоника генерация 131
- Гамма-резонансная диагностика
 поверхности 145
 Гаррета–Брэттана теория 17
 Генри закон 222
 Гиббса метод 217
 — уравнение адсорбции 218, 225
 Гидроксильный покров оксидов 179,
 180
- Двухямные потенциалы 207, 259
 Дебаевская длина экранирования 18–
 21, 27, 30
 Десорбция полевая 260
 — термическая 146, 147
 Де Бура уравнение 223
 Димерная модель поверхности Пенди 169
 Джонсона уравнение 35
 Дифракция атомов и молекул 133
 — быстрых электронов 133
 — медленных электронов 131–133
 — рентгеновских лучей 134
 Длина свободного пробега электронов
 47–49, 52, 70–74
 — экранирования Дебаевская 18–21, 27,
 30, 114, 197
 Диффузия носителей заряда 32, 35, 62,
 113, 114
 — поверхностная 272–272
 Диффузия и электропроводность
 (соотношение Нернста–Эйнштейна) 273
 Диффузионное уравнение 29
 — соотношение Эйнштейна 35
 Дисперсионные силы 210, 211
 Домены поверхностные 152
 Дубинина–Серпинского уравнение 224
- Емкость дифференциальная области про-
 странственного заряда (ОПЗ) 26, 27
 — — ПЭС 83
 — — поверхности 85
- Зонная теория кристаллов 15, 16, 77, 114
 — — для поверхности 78, 82
 Зоны Бриллюэна 79, 80
- Изостерическая теплота адсорбции 219
 Изотопные эффекты 257, 262
 Инверсия проводимости 21–24, 27, 31, 34–36
 Интермиттансы 274
 Инфракрасная спектроскопия 139, 140,
 178, 179
 Иоффе–Регеля–Мотта критерий 75
 Истощенный слой 23–27, 51
 Каналирование ионов 128, 129
 Капиллярная конденсация 229
 Катализ кислотно-основной 263
 — окислительно-восстановительный 263

- Катионная зона 78
Катион-радикалы 181, 214
Каскадные процессы при захвате носителей 90
Кармана-Борна критерий 40
Квазиуровни Ферми 28-31, 34, 94, 99, 103
Квазиравновесие в ОПЗ 28
Квазинепрерывный спектр ПЭС 83-86
Кельвина уравнение 230
Кинетика адсорбции и заряжения поверхности 267-269
— десорбции 269-271
— релаксации заряда медленных состояний 192-198
Кикоина-Носкова эффект 113
Коца уравнение 192
Коэффициент загрязнения 119, 154, 232
— прилипания 155, 183, 223, 233, 231, 268
— шероховатости 227, 229
Кристаллического поля теория 142
Ландау уровни 67-69
Латеральные взаимодействия 220
Леннард-Джонса потенциал 210
ЛКАО метод 173
Локальная плотность состояний 78
Лэнгмюра уравнение 223
Масс-спектроскопия продуктов термодесорбции 144, 145
— вторичных ионов (МСВИ) 146
Маттисена правило 56
Магический угол 142
Медленные ПЭС 89, 90
Многokrратно нарушенное полное внутреннее отражение (МНПВО) 139, 140
Многофононный механизм захвата 90
Модель желе 14, 15, 173, 212
Морзе потенциал 214
Мономолекулярная адсорбция 221
Неустойчивости в поверхностных фазах 274, 275
Нуль-мерные ПЭС 80
Нернста-Эйнштейна соотношение 273
Носители горячие 27
Обогащение 21-27, 34, 35, 40, 53, 59
Область пространственного заряда 16
Оптическое заряжение ловушек диэлектрика 187, 188
Орбитали поверхностных атомов 156, 168
Осцилляции межплоскостных расстояний 150, 155
— Шубникова-де Хааза 67
— Фриделя 15, 150
Оже процесс 89, 138
— спектроскопия 138
Поверхностная температура Дебая 159
— подвижность в ОПЗ 51
— проводимость 50, 108
— проводимость протонов 266
— энергия 224
— электродиффузия 273
Поверхностное плавление 162
— натяжение 217, 224, 230
— напряжение 225
Поверхностный слой конечной толщины 218
Подвижность ионная (протонная) 266
— холловская 66
— эффекта поля 60, 61
Полевой ионный микроскоп (ПИМ) 124
Полимолекулярная адсорбция изотерма 228, 237
Полярон 16, 75, 248, 249
Пористость 227
Порог протекания 73, 74
— подвижности 75
Посадочная площадка молекулы 228, 238
Протоны донорные центры 181, 236, 237
Прыжковая электропроводность 16, 75, 76, 188, 189
Просвечивающая электронная микроскопия 122
π связывание 170
Работа выхода термоэлектронная 110, 164, 176
Радialная функция распределения 136

- Радиус локализации 74
 Размерные квантовые эффекты 39–47, 55
 — классические эффекты 36
 — по длине свободного пробега 47–49
 Рассеяние света диффузное 130
 — дифрагированных частиц 134
 — носителей заряда на поверхности 47–54
 — — — — заряженных центрах 54
 — — — — фононах 54
 — — — — микрорельефе 55
 Распределение пор по радиусам 228
 Растровый электронный микроскоп 123
 Ребиндера эффект 225
 Регибридизация разорванных связей 149, 153, 157, 169, 179, 226, 232
 Резонансные состояния 79, 80, 168
 Резерфордское обратное рассеяние света 127
 Резонанс магнитофононный 70
 Рекомбинационные центры 97–100, 206–208
 Рекомбинационно-стимулированная диффузия 273
 Релаксационная спектроскопия глубоких уровней (РСГУ) 97
 Релаксация поверхности 149, 153, 172
 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия 135–137
 — флуоресцентная спектроскопия 137
 Решеточная модель Изинга 223
 Рэлея поверхностные волны 157

 Сверхструктуры (сверхрешетки) 79–81, 133
 Сверхтонкая структура спектров ЭПР 144
 Сдвиг Стокса 168
 Сечения захвата 88–90, 96, 99, 103
 Случайные (флуктуационные) кулоновские поля на поверхности 65, 71–73, 76, 87, 200, 203, 204, 207
 Силициды 186
 Скорость поверхностной рекомбинации 100–103
 Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) 125–127
 Спектроскопия энергетических потерь электронов (СЭПЭ) 167

 Тамма состояния 77–78
 Таммана температура 162
 Тепловое расширение поверхности 161
 Тепловые колебания поверхностных атомов 157–159
 Теплопроводность поверхности 161
 Темп захвата носителей заряда 88, 91, 95, 98
 — рекомбинации 99–100
 Травление поверхности 122

 Угловое распределение фотоэлектронных спектров 165
 Удельная поверхность 228
 Уровни инжекции носителей заряда 29–36, 94, 98–104, 110, 264, 273

 Фактор Дебая–Уолера 159
 Флуктуации электрофизических свойств 72–74
 Фотоадсорбция 260, 264
 Фотодесорбция 260, 264
 Фотодиссоциация 262, 265
 Фотоинжекционных токов метод 188
 Фотомагнитоэлектронный эффект 113
 Фотопроводимость биполярная 61–63
 Фотоэдс барьерная 31, 32
 — Дембера 31, 35
 — ОПЗ 31–34
 — поверхностная 31–36, 56, 60
 — ПЭС 35
 Фотоэлектронная спектроскопия 163–166
 Фукаса теория электронного переноса 47, 48
 Фрумкина–Фаулера–Гуггенгейма уравнение 224

 Ханемана гофрированная модель поверхности 169
 Химический сдвиг 136, 137
 Холла эффект классический 63
 — квантовый 65
 Холл-фактор 64
 Холловское сопротивление 65

 Шокли состояния 77–78
 Шокли-Рида–Холла формула для рекомбинации 100

- Шоттки барьер 23, 186
Шубникова–Де Хааза осцилляции 67
- Частотный фактор захвата на АПЭС
Электроно донорные центры 182
Электронно акцепторные центры 182, 237
Электронно колебательная модель захвата и рекомбинации 255–257
Электронно стимулированная электро-адсорбция 260
Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) 142–145
Эллипсометрия 129–130
Электронная теория неупорядоченных систем 113, 114
- Электрон-фотонная спектроскопия 166
Электронный квантовый предел 43
- Электронная Оже спектроскопия 138
Электрострикционные эффекты 205
Энергия активации адсорбции 223, 268
— десорбции 237
— перескока носителя 76, 188
— проводимости 72
— подвижности 72
— процесса перезарядки МСГ 193, 195
— захвата на АПЭС 256–257
Энергия корреляции 168, 202
Энтропия адсорбции 235
Эйнштейна соотношение 35
Эффект поля 56
Эффект накопления протонов 267
- Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) 139, 140
Яна–Теллера эффект 168, 169

Содержание

Предисловие	3
Список принятых основных сокращений	5
Введение	7
1. Краткие исторические сведения	7
2. Выбор физической модели поверхности. Структура курса	9
Глава 1. Область пространственного заряда	14
1.1. Область пространственного заряда в термодинамическом равновесии	14
1.1.1. Возникновение областей пространственного заряда в ограниченных кристаллах (14).	
1.1.2. Основное уравнение ОПЗ (17).	
1.1.3. Электрическое поле в ОПЗ и на границе раздела (19).	
1.1.4. Электростатическое экранирование свободными носителями заряда (20).	
1.1.5. Экранирование локализованными носителями заряда (20).	
1.2. Пространственные характеристики ОПЗ	21
1.2.1. Типы ОПЗ (21).	
1.2.2. Общее соотношение (22).	
1.2.3. Сильное обогащение и сильная инверсия (23).	
1.2.4. Слой истощения (23).	
1.2.5. Численное решение (24).	
1.3. Электрофизические характеристики областей пространственного заряда	25
1.3.1. Поверхностные избытки носителей заряда (25).	
1.3.2. Полный заряд ОПЗ (26).	
1.3.3. Дифференциальная емкость ОПЗ (26).	
1.4. Область пространственного заряда в неравновесных условиях	28
1.4.1. Представление о квазиравновесии (28).	
1.4.2. Квазиравновесие в ОПЗ. Основное уравнение (29).	
1.4.3. Уровни инжекции и квазиуровни Ферми (30).	
1.5. Поверхностная фотоэдс при квазировании в ОПЗ	32
1.5.1. Происхождение поверхностной фотоэдс (32).	
1.5.2. Фотоэдс области пространственного заряда (барьерная фотоэдс) (33).	
1.5.3. ЭДС Дембера (35).	
1.5.4. Фотоэдс поверхностных электронных состояний (37).	
1.6. Электрофизические размерные эффекты	37
1.6.1. Классический размерный эффект по дебаевской длине (37).	
1.6.2. Квантовые размерные эффекты в тонких пленках (40).	
1.7. Размерное квантование в ОПЗ (43).	
Глава 2. Процессы электронного переноса в областях пространственного заряда и тонких пленках	47
2.1. Электронный перенос в тонких металлических пленках	47
2.2. Проводимость областей пространственного заряда в монокристаллических полупроводниках	49
2.3. Подвижность свободных носителей заряда в области пространственного заряда	51
2.3.1. Феноменологический подход (51).	
2.3.2. Механизмы поверхностного рассеяния (54).	

2.4. Эффект поля	57
2.4.1. Общие представления (57). 2.4.2. Иерархия характерных времен (57). 2.4.3. Релаксационные процессы в эффекте поля (58). 2.4.4. Подвижность эффекта поля (60).	
2.5. Фотопроводимость ограниченных кристаллов	61
2.5.1. Общие представления (61). 2.5.2. Спектральная зависимость фотопроводимости (62).	
2.6. Некоторые гальваномагнитные явления	64
2.6.1. Эффект Холла (64). 2.6.2. Квантовый эффект Холла (66). 2.6.3. Осцилляции Шубникова-де Хааза. Магнитофононный резонанс (69).	
2.7. Специфика электронного переноса в неоднородных тонких пленках и областях пространственного заряда	70
2.7.1. Перенос в тонких поликристаллических пленках (70). 2.7.2. Электронный перенос в пленках с крупномасштабными флуктуациями электрофизических свойств (72). 2.7.3. Некоторые особенности электронного переноса в неупорядоченных системах (73).	
Глава 3. Поверхностные электронные состояния	77
3.1. Происхождение и общие свойства поверхностных состояний	77
3.2. Заряд поверхностных электронных состояний	82
3.3. Дифференциальная емкость поверхностных состояний	84
3.3.1. Дискретный энергетический спектр ПЭС (84). 3.3.2. Квазинепрерывный энергетический спектр ПЭС (84). 3.3.3. Полная дифференциальная емкость поверхности (85).	
3.4. Взаимодействие локальных электронных состояний с разрешенными энергетическими зонами	87
3.4.1. Темпы захвата и эмиссии (87). 3.4.2. Сечения захвата. Нейтральные, притягивающие и отталкивающие центры (88). 3.4.3. Механизмы диссипации энергии в актах захвата. Быстрые и медленные электронные состояния (89).	
3.5. Центры захвата	91
3.5.1. Условия захвата (91). 3.5.2. Термодинамическое равновесие (92). 3.5.3. Стационарный неравновесный случай (93). 3.5.4. Нестационарный случай. Принципы релаксационной спектроскопии глубоких уровней (95).	
3.6. Центры рекомбинации	97
3.6.1. Условия рекомбинации (97). 3.6.2. Центры рекомбинации в термодинамическом равновесии. Стационарный неравновесный случай (98).	
3.7. Характеристики процесса рекомбинации неравновесных носителей заряда	100
3.7.1. Темп рекомбинации. Время жизни неравновесных носителей заряда в объеме (100). 3.7.2. Темп поверхностной рекомбинации. Истинная и эффективная скорости поверхностной рекомбинации (101). 3.7.3. Рекомбинация на квазинепрерывном спектре ПЭС (105).	

3.8. Экспериментальное исследование захвата и рекомбинации носителей заряда на поверхности полупроводников.....	108
3.8.1. Исследование захвата заряда на ПЭС методом эффекта поля (108).	
3.8.2. Исследование заряжения поверхности методом контактной разности потенциалов. Комбинация контактной разности потенциалов с эффектом поля (110).	
3.8.3. Определение зависимости скорости поверхностной рекомбинации от потенциала поверхности (111).	
3.9. Об энергетическом спектре неупорядоченных систем	114
Глава 4. Экспериментальные исследования структуры и свойств поверхности твердых тел и межфазных границ	118
4.1. Обработка поверхности и условия сохранения ее свойств.....	118
4.1.1. Общие замечания (118).	
4.1.2. Методы получения атомарно-чистой поверхности твердого тела (119).	
4.1.3. Стандартизация условий приготовления реальной поверхности (120).	
4.2. Морфология поверхности.....	122
4.2.1. Микроскопические исследования (122).	
4.2.2. Рассеяние ионов на поверхности (128).	
4.2.3. Оптические исследования (129).	
4.3. Структура поверхности	132
4.3.1. Данные дифракции электронов (132).	
4.3.2. Дифракция атомов, молекул и фотонов (134).	
4.3.3. Структурный анализ аморфных поверхностей (135).	
4.4. Химический состав и дефекты поверхности.....	136
4.4.1. Рентгеновская фотоэмиссия (136).	
4.4.2. Оже-спектроскопия (138).	
4.4.3. Инфракрасная спектроскопия (139).	
4.4.4. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (141).	
4.4.5. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (142).	
4.4.6. γ -резонансные методы (145).	
4.4.7. Масс-спектрометрические методы (146).	
Глава 5. Природа атомарно-чистых поверхностей твердого тела	149
5.1. Свойства поверхностной фазы.....	149
5.1.1. Генезис поверхности (149).	
5.1.2. Регибридизация химических связей (153).	
5.2. Динамика поверхности	157
5.2.1. Тепловые колебания поверхностных атомов (157).	
5.2.2. Поверхностное плавление (162).	
5.3. Электронные свойства	163
5.3.1. Фотоэлектронная спектроскопия (163).	
5.3.2. Экспериментальные данные и модель энергетического спектра ПЭС (168).	
Глава 6. Природа реальных поверхностей и межфазных границ	177
6.1. Оксидные пленки на поверхности.....	177
6.1.1. Структура пленок (177).	
6.1.2. Свободные поверхности оксидов (178).	
6.1.3. Межфазные границы (182).	
6.2. Электронная структура слоистых систем полупроводник-оксид	186

6.3. Дефекты и электронные локализованные состояния слоистых систем.....	189
6.3.1. Локализованные состояния в оксидных пленках (189). 6.3.2. Медленные электронные состояния межфазной границы (192). 6.3.3. Быстрые электронные состояния (198). 6.3.4. Рекомбинационные состояния (206).	
Глава 7. Взаимодействие поверхности с газами и парами	209
7.1. Адсорбционные взаимодействия	209
7.1.1. Физическая и химическая адсорбция (209). 7.1.2. Энергия физической адсорбции (209). 7.1.3 Энергия химической адсорбции (213).	
7.2 Статистико-термодинамическое описание адсорбционного равновесия	217
7.2.1 Термодинамика адсорбции. Метод Гиббса и метод конечного слоя (217). 7.2.2. Методы статистической механики (220). 7.2.3 Поверхностная энергия твердого тела (224). 7.2.4. Критерии физической и химической адсорбции (226).	
7.3 Механизмы адсорбции.....	227
7.3.1 Величина поверхности и пористость (227). 7.3.2 Адсорбция на атомарно-чистых поверхностях (230). 7.3.3 Адсорбция на реальных поверхностях (233). 7.3.4 Формирование адсорбционной фазы (238).	
7.4 Особенности адсорбционных процессов в микро- и наноструктурах	240
7.4.1 Размерные эффекты (240). 7.4.2 Фазовые переходы (242).	
Глава 8. Взаимосвязь электронных, атомных и молекулярных процессов на поверхности	244
8.1 Электронное и адсорбционное равновесие	244
8.1.1. Образование локализованных электронных состояний при адсорбции (244). 8.1.2. Физическая адсорбция (248). 8.1.3. Заряжение реальной поверхности полупроводников при адсорбции донорных и акцепторных молекул (249). 8.1.4. Взаимодействие адсорбированных молекул с быстрыми и рекомбинационными состояниями (253).	
8.2. Возбужденные состояния в поверхностной фазе	255
8.2.1. Электронно-колебательная модель захвата и рекомбинации носителей заряда (255). 8.2.2. Электроника поверхности и возбуждение адсорбированных молекул (259). 8.2.3. Протонные процессы (265).	
8.3. Динамика поверхностных процессов	267
8.3.1. Кинетика адсорбции и заряжения поверхности (267). 8.3.2. Динамика десорбции молекул (269). 8.3.3. Поверхностная диффузия (272). 8.3.4. Особенности неравновесных процессов в поверхностных фазах (274).	
Заключение.....	276
Список литературы.....	277
Предметный указатель	280