

**АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ**

На правах рукопису

УДК 537.534.8:541.183

ФЕДОРЧЕНКО МИКОЛА ІВАНОВИЧ

***ЕЛЕКТРОННІ ТА АДСОРБЦІЙНІ
ВЛАСТИВОСТІ (111) ГРАНІ КРЕМНІЮ
З РІЗНИМ СТУПЕНЕМ УПОРЯДКУВАННЯ***

01.04.04- фізична електроніка

АВТОРЕФРАТ

**дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата фізико-математичних наук**

КИЇВ - 1994

Робота виконана на кафедрі криогенної та мікроелектроніки
радіофізичного факультету Київського університету ім. Т.Шевченка.

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук,
доцент Мельник Павло Вікентійович

Офіційні опоненти: член-кореспондент АН України,
доктор фізико-математичних наук,
професор НЕСТЕРЕНКО В.О.

кандидат фізико-математичних наук,
с.н.с. КАТРИЧ Г.А.

Провідна організація: Інститут металофізики АН України

Захист відбудеться "17" березня 1994 р. в 15 годин на за-
сіданні Спеціалізованої Ради Д 016.04.01 при Інституті фізики
АН України за адресою : 252028, Київ-28, проспект Науки, 46.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Інституту фі-
зики АН України.

Автореферат розіслано "17" січня 1994 р.

Вчений секретар
Спеціалізованої Ради
канд.фіз.-мет. наук



/В.А. Ішук/

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00801509 (N)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність теми. Кремній є основним напівпровідниковим матеріалом сучасної електронної техніки. Електронні процеси, які розігруються на його поверхні знайшли широке застосування при створенні різноманітних електронних приладів. Ця обставина спонукає дослідників до глибокого і всестороннього дослідження структури та властивостей кремнієвих поверхонь. Результати таких досліджень, як правило, виявляються цікавими не тільки для розв'язання прикладних задач, але і для вирішення принципових загальнофізичних проблем фізики поверхні напівпровідників.

Найбільше досліджувались три типи кристалічних поверхонь кремнію з низькими індексами Міллера ((111) , (110) , (100)), а особливо поверхня $Si(111)$, на якій утворюється термодинамічно стійка надструктура - (7×7) . Незважаючи на значну увагу, яка приділялась вивченню поверхні $Si(111)-7 \times 7$, її атомна структура до цих пір однозначно не встановлена. Зостається невирішеним питання стосовно структури приповерхневих атомних шарів та геометрії зв'язків. Можна лише стверджувати, що ця поверхня має дефекти пакування в верхніх поверхневих шарах та структурні елементи на зразок адатомів або симетризованих тримерів, котрі відповідають за виступи в топограмах цієї поверхні, зроблених за допомогою сканувального тунельного мікроскопу. Значна увага також приділялась дослідженню електронних та адсорбційних властивостей грані $Si(111)-7 \times 7$, зокрема адсорбції на ній молекулярного кисню. Важливість всебічного дослідження адсорбції кисню на поверхні Si обумовлена, перш за все тим, що процес окислення напівпровідника є одним із основних технологічних процесів при виробництві напівпровідникових приладів. По-друге, проста адсорбційна система кристалічний кремній-кисень є тестовою та модельною при вивченні адсорбційних процесів на поверхнях напівпровідників.

Особливий інтерес у дослідників в останні роки викликає виявлена нами та іншими авторами метастабільна форма адсорбції молекулярного кисню на поверхні $Si(111)-7 \times 7$, в механізмі утворення та релаксації якої є ще багато неврозумілого. Додаткова інформація про особливості адсорбції кисню, про механізм утворення та конверсії метастабільної форми адсорбції кисню, на наш погляд, може бути одержана при вивченні адсорбції молекулярного кисню на

грані Si(111), котра змінює свою структуру, ступінь свого впорядкування при бомбардуванні її низькоенергетичними іонами Ar ($E_1 < 1 \text{ кеВ}$, для зменшення коефіцієнту розпорошення та кількості незворотніх радіаційних пошкоджень). При поступовій зміні структури кристалічної поверхні Si(111) від впорядкованої з надструктурою 7×7 до повністю аморфізованої, можна очікувати і зміни її електронних властивостей.

Таким чином, проведення комплексного дослідження зміни електронних та адсорбційних властивостей поверхні Si(111) при зміні ступеня її впорядкування за допомогою бомбардування іонами Ar має самостійний інтерес, а також може привести до поліпшення розуміння обумовленості електронних та адсорбційних властивостей впорядкованої грані Si(111)- 7×7 .

Мета цієї роботи полягає в експериментальному дослідженні впливу розупорядкування (111) грані кремнію іонами Ar ($E_1 < 1 \text{ кеВ}$) на електронні властивості цієї грані та на адсорбцію на ній молекулярного кисню.

Наукова новизна роботи. Вперше експериментально встановлено:

Бомбардування грані Si(111) іонами Ar ($E_1 < 1 \text{ кеВ}$) призводить до накопичення Ar, як в приповерхневій, так і в об'ємній фазах. При дозах бомбардування менших $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ Ar накопичується переважно в приповерхневій фазі, а при збільшенні дози, в основному, в об'ємній фазі.

На аморфізованій бомбардуванням іонами Ar поверхні Si(111) існує зона приповерхневих електронних станів, енергетичний розподіл та густина яких змінюються при впорядкуванні цієї поверхні під час її відпалювання.

Бомбардування поверхні Si(111)- 7×7 іонами Ar значно підвищує її чутливість до генерування поверхневої фото-ЕРС з допомогою червоного лазерного проміння.

Розупорядкування іонами Ar поверхні Si(111)- 7×7 призводить до збільшення її роботи виходу на 0,25 еВ, що пояснюється руйнуванням дипольного шару, обумовленого перерозподілом електронної густини між адатомами та опорними атомами впорядкованої поверхні.

Адсорбція молекулярного кисню на грані Si(111)- 7×7 при кімнатній температурі призводить до росту її роботи виходу максимумо на 1,2 еВ. Після припинення експозиції робота виходу не зос-

тається постійною, а зменшується з часом до величини, яка на 0,2-0,4 eВ перевищує початкову величину роботи виходу атомарно чистої грані. Така поведінка роботи виходу обумовлена утворенням та релаксацією зарядженої нестійкої форми адсорбції молекулярного кисню на досліджуваній грані. Величина початкового росту і швидкість наступного зменшення роботи виходу залежать від величини експозиції в кисні, температури, ступеню впорядкування поверхні, концентрації домішок вуглецю та водню в приповерхневій області.

Наукова та практична цінність роботи полягає в тому, що:

- одержані оригінальні експериментальні результати та розвинуті уявлення про причини зміни роботи виходу, густини та енергетичного розподілу поверхневих електронних станів (ПЕС), поверхневої фото-ЕРС грані Si(111) при зміні її структури від повністю аморфізованої до впорядкованої з надструктурою 7×7 ;

- досліджені особливості утворення та релаксації зарядженої нестійкої форми молекулярного кисню на грані Si(111) з різним ступенем упорядкування та знайдено їх взаємозв'язок з відповідними змінами електронних властивостей цієї грані;

- запропонована методика досліджень динаміки зміни властивостей (111) грані кремнію при зміні ступеня її упорядкування може бути використана для досліджень інших напівпровідникових граней;

- одержані результати можуть бути використані при розробці фізичних основ технології виготовлення МОП транзисторів.

На захист виносяться такі основні положення.

1. При розупорядкуванні поверхні Si(111)- 7×7 іонами Ar значно змінюється її робота виходу, густина та спектр ПЕС, поверхнева фото-ЕРС. Збільшення роботи виходу обумовлене перерозподілом електронної густини між адатомами та опорними атомами надструктури 7×7 . Зміна густини та спектру ПЕС пов'язана з порушенням дальнього порядку розташування атомів в приповерхневому шарі. Зміна поверхневої фото-ЕРС визначається зміною умов поглинання світла і швидкості рекомбінації електронно-діркових пар.

2. Зменшення швидкості накопичення кисню на поверхні Si(111), бомбардованій іонами Ar, в порівнянні з впорядкованою поверхнею Si(111)- 7×7 , обумовлене зменшенням швидкості дифузії кисню в об'єм Si при розупорядкуванні приповерхневого шару.

3. Підвищення роботи виходу грані Si(111) при адсорбції молекулярного кисню обумовлене утворенням на поверхні зарядженої форми адсорбції кисню за рахунок переносу заряду між адатомами кремнію і адсорбованими молекулами кисню. Утворення зарядженої форми адсорбції кисню тим вірогідніше, чим більша залежна від упорядкування поверхні густина ПЕС, обумовлених адатомами Si. Заряджена форма адсорбції кисню являється нестійкою і з часом переходить в більш стійкі форми. Швидкість її конверсії визначається концентрацією існуючих та додатково створених при бомбардуванні іонами Ar і адсорбції кисню дефектів структури поверхні.

Апробація результатів роботи. Основні результати роботи доповідались та обговорювались на XIX, XX та XXI Всесоюзних конференціях по емісійній електроніці (Ташкент, 1984 р., Київ, 1987 р., Ленінград, 1991 р.), на VIII Всесоюзній нараді по фізиці поверхневих явищ в напівпровідниках (Київ, 1984 р.), на Всесоюзній школі по фізиці поверхні (Карпати, 1986), на VI та VII Всесоюзних симпозіумах по ВЕ, ФЕЕ, і спектроскопії поверхні твердого тіла (Рязань, 1986р., Ташкент, 1990 р.), на Всесоюзному симпозіумі "Електронні процеси на поверхні та в тонких шарах напівпровідників" (Новосибірськ, 1988 р.), на Всесоюзній конференції "Поверхність-89 (Черноголовка-89)", на Всесоюзній нараді-семінарі "Діагностика поверхні іонними пучками (Одеса, 1990 р.), на 5 міжнародній конференції по електронній спектроскопії (Київ, 1993 р.).

Публікації. По темі дисертаційної роботи опубліковано 18 друкованих праць, в тому числі одержано і авторське свідоцтво на винахід.

Структура та об'єм дисертації. Дисертація складається з вступу, чотирьох глав, підсумків та списку цитованої літератури. Вона містить 143 сторінки, в тому числі 111 сторінок машинописного тексту, 50 рисунків і списку літератури, що включає 140 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ.

У вступі показана актуальність проведених досліджень, сформульовані мета, новизна та основні положення дисертації представлені до захисту, описано стислий зміст роботи.

Перша глава є оглядовою і присвячена аналізу робіт по дослідженню геометричної і електронної структури, а також адсорбційних

властивостей грані Si(111)-7x7 та цієї ж грані повністю аморфізованої іонами Ar, опублікованих до теперішнього часу.

При аналізі моделей геометричної структури поверхні Si(111)-7x7 вказано на дискусії, які точаться навколо її опису. Детально представлена найбільш вживана модель побудови елементарної комірки Si(111)-7x7- модель з димерами, адатомами і дефектами пакування. При обговоренні результатів дослідження електронних властивостей грані Si(111) вказується на зв'язок змін роботи виходу та енергетичного розподілу ПЕС з структурними фазовими переходами, котрі мають місце на цій грані (2x1, 1x1, 7x7). Також вказується на те, що проведені дослідження не дають повного уявлення про обумовленість встановленого взаємозв'язку.

Аналіз численних робіт, присвячених вивченню адсорбції молекулярного кисню на поверхні Si(111)-7x7, показав, що незважаючи на інтенсивне вивчення цієї проблеми, до цих пір ще є багато не до кінця зрозумілих питань. Одним із таких питань є механізм утворення та релаксації метастабільної фази молекулярного кисню на поверхні Si(111)-7x7.

В заключній частині глави аналізуються електронні і адсорбційні властивості повністю аморфізованої іонами Ar грані Si(111), і показана їх значна відмінність від аналогічних властивостей впорядкованої поверхні Si(111)-7x7.

На основі проведеного аналізу зроблено висновок про те, що кращому розумінню обумовленості та взаємозв'язку властивостей атомарно чистої поверхні Si(111)-7x7 може сприяти вивчення зміни електронних та адсорбційних властивостей поверхні Si(111) при поступовій зміні її структури від кристалічної з надструктурою 7x7 до повністю аморфізованої. Такі дослідження ще взагалі не проводилися і мають самостійний загальнофізичний інтерес.

В другій главі описані експериментальні і методичні особливості досліджень. Експерименти проводилися в спеціально розробленій та виготовленій оригінальній надвисоковакуумній камері (базовий тиск $2 \cdot 10^{-10}$ Тор.). Камера була устаткована обладнанням для таких методик дослідження поверхні як: оже-електронна спектроскопія (ОЕС); ультрафіолетова фотоелектронна спектроскопія, $h\nu < 10,9$ еВ (УФЕС); іонізаційна спектроскопія (ІС); спектроскопія пружно відбитих електронів (СПВЕ); методики дифракції повільних

електронів (ДПЕ) та термодесорбції (ТДС). В камері також містилась іонна гармата для очистки та модифікації досліджуваної поверхні, оригінальний вакуумний маніпулятор для забезпечення необхідного переміщення досліджуваного зразка, прецизійна система напуску газів (Ar , O_2 , H_2 , N_2O).

Поверхні з різним ступенем упорядкування готувались за допомогою бомбардування впорядкованої поверхні $Si(111)-7\times7$ іонами Ar наперед визначеної дози, або прогрівом в заданому режимі повністю аморфізованої іонами Ar поверхні $Si(111)$. Якісно упорядкування поверхні оцінювалось по деталям картини ДПЕ. Кількісно ступінь упорядкування поверхні визначався за допомогою параметру α [1]

$$\alpha = (I/I_0)^{1/2}, \quad (1)$$

де I та I_0 інтенсивності дифракційних особливостей досліджуваної та повністю впорядкованої поверхонь в спектрах ПВЕ. Для атомарно чистих поверхонь з чіткою контрастною картиною ДПЕ $\alpha = 1$, а для аморфізованих поверхонь, де дальній порядок зовсім відсутній, $\alpha = 0$.

Енергетичне положення та густина ПЕС, робота виходу, електронна спорідненість, поверхнева фото-ЕРС визначались з експериментів по фотоемісії.

Для ідентифікації та оцінки густини ПЕС, пов'язаних з ненасиченими зв'язками поверхневих атомів, був вибраний метод порівняння кривих енергетичного розподілу (КЕР) фотоелектронів для атомарно чистої та експонованої в активному газі (O_2, H) поверхні, що призводило до насичення зв'язків поверхневих атомів і до подавлення емісії з відповідних поверхневих станів. Густина поверхневих станів N_{ss} оцінювалась по формулі [2]

$$N_{ss} = 4N \cdot (\Delta E/E_v) \cdot T \cdot \lambda, \quad (2)$$

де N - концентрація атомів кремнію, $E_v = 12,5$ еВ - ширина валентної зони Si , ΔE - ширина валентної зони Si , яка відображається в КЕР фотоелектронів, T - відношення фотоемісії з поверхневих та об'ємних станів, λ - глибина виходу фотоелектронів.

Робота виходу поверхні (ϕ) оцінювалась з КЕР фотоелектронів у відповідності до співвідношення Ейнштейна

$$\phi = h\nu - E_{км} \quad (3)$$

де $h\nu$ енергія квантів світла, а $E_{км}$ - максимальна кінетична енергія фотоелектронів. При зміні ϕ досліджуваної поверхні відповідно

змінюється положення низькоенергетичного краю КЕР фотоелектронів.

Освітлення поверхні кремнію червоним лазерним промінням призводило до генерування поблизу поверхні електронно-діркових пар, розведення яких в полі приповерхневого заряду викликає часткове або повне зменшення поверхневого бар'єру. Це призводить до паралельного зсуву КЕР фотоелектронів, величина якого дорівнює величині генерованої лазерним промінням поверхневої фото-ЕРС (ΔU_B).

Відносна кількість кисню, накопиченого на поверхні кремнію в експериментах по адсорбції, визначалась за допомогою визначення інтенсивності КЛЛ оже лінії кисню в оже-спектрах виміряних в режимі $dN(E)/dE$. Ступінь окислення кремнію оцінювався за допомогою спостереження за формою іонізаційного спектру 2p-рівня Si [3].

В третій главі описані дослідження зміни електронних властивостей поверхні Si(111) при зміні ступеня її впорядкування при бомбардуванні іонами Ar. Досліджені і проаналізовані особливості накопичення Ar в приповерхневій області грані Si(111), зміни її роботи виходу, густини ПЕС, поверхневої фото-ЕРС залежно від дози бомбардування цієї поверхні іонами Ar. Було показано, що дифракційні особливості спектрів ПВЕ, обумовлені наявністю дальнього порядку в розташуванні атомів на поверхні, згасають при бомбардуванні і повністю зникають при дозі $D_{Ar} \approx 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. В спектрі ПВЕ зостаються лише особливості, обумовлені наявністю ближнього порядку. При цьому повністю зникають також рефлекси ДПЕ, характерні для цієї грані.

Крім розупорядкування, бомбардування поверхні Si(111) іонами Ar призводило до накопичення Ar в приповерхневій області. Для визначення впливу накопиченого Ar на досліджувані характеристики поверхні були вивчені особливості накопичення Ar в залежності від дози бомбардування. Було показано, що до дози $3,3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ в спектрах термодесорбції присутній лише один максимум, який відповідає накопиченню Ar в приповерхневій області на створених ним вакансіях. При повному розупорядкуванні поверхні в спектрах ТД з'являється ще один більш високотемпературний максимум, який росте з дозою. Він відповідає накопиченню Ar на аргон-вакансійних комплексах в глибині зразка.

Розупорядкування поверхні Si(111) з надструктурою 7×7 призводить до збільшення її роботи виходу. При повному розупорядку-

ванні це збільшення складає приблизно 0,25 еВ. Цей факт пояснюється за допомогою результатів розрахунків проведених раніш в літературі [4] для моделі Такаянаджі поверхні Si(111)-7x7 [5]. Ці розрахунки показали, що електронна взаємодія між опорними та адатомами Si на поверхні Si(111)-7x7 супроводжується перерозподілом електронної густини між ними. Над адатомами, які розташовані вище, електронна густина зменшується, а над опорними - збільшується. Такий перерозподіл заряду, на нашу думку, призводить до утворення поблизу поверхні дипольного шару, який зменшує роботу виходу. При руйнуванні надструктури 7x7 дипольний шар зникає і робота виходу підвищується.

Зміну розподілу поверхневих станів по енергії та зміну їх густини в залежності від ступеня впорядкування поверхні α можна було прослідкувати по зміні кривих енергетичного розподілу фотоелектронів при адсорбції кисню на поверхнях з різним α . Проведені дослідження показали:

-приповерхневі електронні стани досить помітної густини ($>10^{13} \text{ см}^{-2}$) існують і на повністю аморфізованій поверхні кремнію, в чому до цих пір були сумніви [6];

-густина ПЕС зменшується зі збільшенням α ;

-при впорядкуванні поверхні енергетичне положення ПЕС зсувається до рівня Фермі, що викликане появою заповненого стану S, обумовленого ненасиченими зв'язками адатомів Si. Як тільки на картинах ДПЕ з'являються розмиті дробові рефлекси надструктури 7x7, в спектрі поверхневих станів з'являються ознаки цього нового стану S біля самого рівня Фермі. Інтенсивність стану S збільшується при збільшенні α .

Для поверхні Si(111)-7x7 (зразок p-типу, питомий опір 600 ом·см) генерована червоним лазером потужністю 15 мВт см^{-2} величина фото-ЕРС становить 0,02 В. При бомбардуванні такої поверхні іонами Ar фото-ЕРС збільшується до 0,12 В при дозі $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ та до 0,20 В при дозі 10^{17} см^{-2} . Десорбція приповерхневої фази накопиченого Ar супроводжується зменшенням фото-ЕРС. Наступна термодесорбція об'ємної фази накопиченого Ar не призводить до помітної зміни фото-ЕРС до тих пір, поки приповерхнева область не починає впорядковуватись. З ростом α фото-ЕРС збільшується, проходить через максимум і знову зменшується при подальшому впоряд-

куванні поверхні. Проведені дослідження дозволили встановити, що така зміна фото-ЕРС не пов'язана зі зміною величини загину зон поблизу поверхні. Вона пов'язана, головним чином, зі зміною швидкості генерації та рекомбінації електронно-діркових пар, розведення котрих в полі приповерхневого заряду викликає генерацію фото-ЕРС. Роль ефективних центрів рекомбінації електронно-діркових пар виконують вільні ПЕС обумовлені ненасиченими зв'язками адатомів поверхні Si(111)-7x7. Коли бомбардування поверхні іонами Ag призводить до зникнення адатомів (зникають стани S), то зникають і ефективні центри рекомбінації (фото-ЕРС росте). Коли адатоми з'являються знову при наступному відпаленні поверхні, то знову з'являються і ефективні центри рекомбінації електронно-діркових пар (фото-ЕРС падає).

Четверта глава присвячена дослідженню адсорбції молекулярного кисню на грані Si(111) з різним ступенем упорядкування. Проведені дослідження показали, що накопичення кисню в залежності від експозиції на впорядкованій поверхні Si(111)-7x7 проходить швидше, ніж на повністю аморфізованій. Для поверхні Si(111)-7x7 поява в іонізаційних спектрах 2p-рівня Si фази двоокису Si вже починаючи з експозиції 5L O₂, свідчить про те, що кисень проникає в об'єм кремнію. Тобто, на впорядкованій поверхні кремнію, вже починаючи з 5L O₂, накопичення кисню носить об'ємний характер. Дослідження залежності кількості накопиченого кисню від α досліджуваної поверхні (при постійній експозиції 100 LO₂) показали, що при поступовому розупорядкуванні поверхні іонами Ag кількість накопиченого кисню поступово зменшується, приблизно в два рази для повністю розупорядкованої поверхні. При поступовому впорядкуванні поверхні під час відпалювання кількість накопиченого кисню зростає при перших ознаках впорядкування і вже не змінюється до повного впорядкування. Аналіз та порівняння цих досліджень з дослідженнями зміни густини ПЕС при зміні α , дали змогу стверджувати, що зменшення швидкості накопичення кисню на розупорядкованій іонами Ag поверхні, обумовлене зменшенням швидкості дифузії кисню в об'єм Si, а не зменшенням кількості потенційних місць адсорбції кисню на такій поверхні, як це вважалось раніше [7].

Також було встановлено, що адсорбція кисню на (111) поверхні Si супроводжується підвищенням її роботи виходу. Це підвищення тим

більше, чим більше α поверхні. З'ясувалось, що підвищення роботи виходу залежить також від величини експозиції в кисні, наявності домішок вуглецю та водню, температури. Для очищеної та впорядкованої поверхні $Si(111)-7\times 7$ підвищення роботи виходу при кімнатній температурі при експозиції $15 I_{O_2}$ досягало величини 1,2 еВ. Після закінчення експозиції в кисні і його відкачки, робота виходу не зоставалась постійною, а зменшувалась з плином часу до рівноважного значення, яке на 0,2-0,4 еВ перевищувало роботу виходу атомарно чистої поверхні. Швидкість спаду роботи виходу була тим більша, чим більше домішок на поверхні, чим більша температура зразка та величина експозиції в кисні і чим менший ступінь впорядкування поверхні.

Дослідження показали, що зменшення роботи виходу поверхні $Si(111)$ після її експозиції в молекулярному кисні не пов'язане зі зменшенням концентрації кисню в приповерхневій області. Спостереження за формою іонізаційної лінії дозволили встановити, що зменшення роботи виходу супроводжується підсиленням фаз SiO_x і SiO_2 . Це свідчить про те, що після експозиції в молекулярному кисні на поверхні Si утворюється метастабільна форма адсорбції кисню, котра з часом переходить в стабільний стан, доокислюючи при цьому поверхню кременію.

Приймаючи до уваги те, що при адсорбції кисню на грані $Si(100)-2\times 1$, $Si(111)-2\times 1$ та на повністю розупорядкованій іонами Ag поверхні $Si(111)$ не відбувається суттєвого збільшення роботи виходу, було зроблено висновок, що на грані $Si(111)-7\times 7$ кисень адсорбується в особливій зарядженій формі, утворення котрої і обумовлює суттєве підвищення роботи виходу.

Практична незмінність роботи виходу грані $Si(111)-7\times 7$ при адсорбції атомарного кисню та присутність особливостей, обумовлених молекулярним киснем в фотоелектронних спектрах системи $Si(111)-7\times 7 + O_2$ вже після завершення спаду роботи виходу, дозволили зробити висновок, що метастабільною формою адсорбції кисню на грані $Si(111)-7\times 7$ може бути форма перекисного амфіону або зарядженого перекисного радикалу, яка з часом переходить найбільш імовірно в форму перекисного містка.

Було показано, що швидкість конверсії амфіонів зростає з ростом експозиції в кисні і зі збільшенням кількості дефектів при

забрудненні та розупорядкуванні поверхні. Проведені дослідження дали можливість зробити висновок, що швидкість конверсії перекисних амфіонів визначається концентрацією існуючих та додатково створених при бомбардуванні іонами Ar і адсорбції кисню дефектів структури поверхні $Si(111)$, які виконують роль центрів конверсії.

Порівняння електронних і адсорбційних властивостей грані $Si(111)$ з різним ступенем впорядкування, дало можливість аргументувати застосовування раніш запропонованої моделі утворення зарядженої форми адсорбції кисню на грані $Si(111)-7\times 7$ (8) (аналогічної до моделі утворення зарядженої форми адсорбції молекулярного кисню на металічних поверхнях). Впорядкована поверхня $Si(111)-7\times 7$ має відносно велику густину зайнятих ПЕС S біля самого рівня Фермі. При наближенні молекули кисню до такої поверхні електрон із зайнятого ПЕС S може перейти на рівень електронної спорідненості молекули кисню 1π і зарядити її. При зменшенні α поверхні зменшується густина ПЕС S і зменшується імовірність утворення зарядженої форми адсорбованого кисню.

В підсумках сформульовані основні результати роботи.

1. Сконструйована та виготовлена оригінальна установка з комплектом обладнання для дослідження електронних та адсорбційних властивостей твердих тіл в умовах надвисокого вакууму. Виготовлене обладнання забезпечило можливість використання методик оже, іонізаційної, фотоелектронної спектроскопії, дифракції повільних електронів та спектроскопії пружно відбитих електронів, методики вимірювання поверхневої фото-ЕРС. Працездатність методик була перевірена на тестових об'єктах.

2. Бомбардування грані $Si(111)$ іонами Ar ($E_1 < 1 \text{ кеВ}$) призводить до накопичення Ar , як в приповерхневій, так і в об'ємній фазах. При дозах бомбардування менших $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ Ar накопичується переважно в приповерхневій фазі, а при збільшенні дози, після повної аморфізації поверхні, в основному, в об'ємній фазі.

3. При розупорядкуванні поверхні $Si(111)-7\times 7$ іонами Ar значно змінюється її робота виходу, густина та спектр ПЕС, поверхнева фото-ЕРС. Збільшення роботи виходу обумовлене перерозподілом електронної густини між адатомами та опорними атомами Si поверхні $Si(111)-7\times 7$. Зміна густини та спектру поверхневих станів пов'я-

зана з порушенням дальнього порядку розташування атомів в приповерхневому шарі. Зміна поверхневої фото-ЕРС визначається зміною умов поглинання світла і швидкості рекомбінації електронно-діркових пар.

4. Зменшення швидкості накопичення кисню на поверхні Si(111), аморфізований іонами Ag, в порівнянні з впорядкованою поверхнею Si(111)-7x7, обумовлене зменшенням швидкості дифузії кисню в об'єм Si при розупорядкуванні приповерхневого шару.

5. Підвищення роботи виходу грані Si(111) при адсорбції молекулярного кисню обумовлене утворенням на поверхні зарядженої форми адсорбції кисню за рахунок переносу заряду між адатомами кремнію і адсорбованими молекулами кисню. Утворення зарядженої форми адсорбції кисню тим вірогідніше, чим більша, залежна від упорядкування поверхні, густина зайнятих і вільних поверхневих станів обумовлених адатомами Si. Заряджена форма адсорбції кисню є нестійкою і з часом переходить в більш стійкі форми. Швидкість її релаксації визначається концентрацією існуючих та додатково створених при бомбардуванні іонами Ag і адсорбції кисню дефектів структури поверхні.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бондарчук А.Б., Гойса С.Н., Коваль И.Ф., Мельник П.В., Находкин Н.Г. Оценка упорядочения поверхности монокристалла по спектрам затухания упруго отраженных электронов. // Поверхность. Физика, химия, механика. - 1984. - №2. - С.71-73.
2. Wagner L.F., Spicer W.E. Observation of a band of silicon surface states containing one electron per surface atom. // Phys. Rev. Lett. - 1972. - V.28, N 21. - P.1381-1384.
3. Коваль И.Ф., Гойса С.Н., Мельник П.В., Находкин Н.Г. Электронная спектроскопия начальных стадий взаимодействия кислорода с гранью (100) кремния. // ФТТ. - 1981. - V.23, N 11. - С.3475-3477.
4. Avouris Ph., Wolkov R. Atom-resolved surface chemistry studied by scanning tunneling microscopy. // Phys. Rev. B. - 1989. - V.39, N 8. - P.5091-5100.
5. Takayanagi K., Tanishire Y., Takahashi M., Takahashi S. Structural analysis of Si(111)-7x7 by UHV-transmission electron diffraction and microscopy // J. Vac. Sci. Technol. A. - 1985. - V.3, N 6. - P.1502-1506.

6. Miller J.N., Lindau I., Spicer W.E. Absence of band-gap surface states on clean amorphous silicon. // Phil. Mag. B. -1981.-V.43, N 2.-P.273-282.

7. Morgen P., Wurth V., Umbach E. Oxygen adsorption on Si(111) on different modifications: 7x7, 1x1, Ni, and sputtered. // Surf. Sci. -1985.-V.152/153.- P.1086-1096.

8. Hofer U., Puschmann A., Coulman D., Umbach E. Adsorption of molecular oxygen on Si(111). // Surf. Sci. - 1989.- V.211/212.-P.948-958.

Основні матеріали дисертації опубліковані в таких друкованих працях:

1. Мельник П.В., Находкин Н.Г., Тяпкин П.В., Федорченко Н.М. Вакуумний маніпулятор. Авторское свидетельство № 1302352, СССР.

2. Мельник П.В., Находкин Н.Г., Тяпкин П.В., Федорченко Н.М. Адсорбція кисню на Si(100) и Si(111) // Тезиси докладов VIII Всесоюзного совещания по физике поверхностных явлений в полупроводниках. Киев.-1984. С.45.

3. Мельник П.В., Находкин Н.Г., Тяпкин П.В., Федорченко Н.М. Исследование процессов адсорбции кислорода на Si(100) и Si(111). // Тезиси докладов XIX Всесоюзной конференции по эмиссионной электронике. Ташкент.-1984.-С.96.

4. Мельник П.В., Находкин Н.Г., Федорченко Н.М. Работа выхода системы кремний-кислород на начальных этапах взаимодействия. // Тезиси докладов Всесоюзной школы по физике поверхности. Карпаты.-1986.-С.55.

5. Мельник П.В., Находкин Н.Г., Тяпкин П.В., Федорченко Н.М. Исследование начальных стадий адсорбции кислорода на кремнии. // Тезиси докладов VI Всесоюзного симпозиума по ВЗ, ФЗЗ, и спектроскопии поверхности твердого тела. Рязань.-1986.-С.133.

6. Мельник П.В., Находкин Н.Г., Федорченко Н.М. Изменение электронных свойств поверхности Si(111)-7x7 при взаимодействии с кислородом. // Тезиси докладов XX Всесоюзной конференции по эмиссионной электронике. Киев.-1987.-С.38.

7. Мельник П.В., Находкин Н.Г., Федорченко Н.М. Влияние адсорбции кислорода на электронные свойства поверхности Si(111)-7x7. // Поверхность. Физика, химия, механика.-1988.-№ 8.-С.138-141.

8. Мельник П.В., Находкин Н.Г., Федорченко Н.М. Изменение

электронных свойств поверхности Si(111)-7x7 при взаимодействии с кислородом. //Известия АН СССР. Сер.Физ.-1988.-Т.52, N 8.-С.1471-1475.

9. Мельник П.В., Находкин Н.Г., Федорченко Н.И. Начальные стадии окисления Si(100) и Si(111) с различной степенью упорядочения.//Тезисы докладов Всесоюзного симпозиума "Электронные процессы на поверхности и в тонких слоях полупроводников". Новосибирск.-1988.-Ч.2.-С.79-80.

10. Мельник П.В., Находкин Н.Г., Федорченко Н.И. Взаимодействие ионов водорода с Si(111)-7x7 и Si(100)-2x1.//Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Поверхность-89". Черногоровка.-1989.-С.79.

11. Мельник П.В., Находкин Н.Г., Федорченко Н.И. Влияние имплантации ионов аргона на изгиб зон Si(111). //Тезисы докладов Всесоюзного совещания-семинара "Диагностика поверхности ионными пучками". Одесса.-1990.-С.187-189.

12. Мельник П.В., Находкин Н.Г., Федорченко Н.И. Влияние степени упорядоченности на электронные и адсорбционные свойства Si(111).// Тезисы докладов VII Всесоюзного симпозиума по ВЭ, ФЭЭ, и спектроскопии поверхности твердого тела. Ташкент.-1990.-С. 171-172.

13. Мельник П.В., Находкин Н.Г., Федорченко Н.И. Влияние упорядочения на электронные и адсорбционные свойства Si(111). //Український фізичний журнал.-1991.-Т.36, №2.-С.278-285.

14. Мельник П.В., Находкин Н.Г., Федорченко Н.И. Адсорбция кислорода на Si(111) с различной степенью упорядочения. // Тезисы докладов XXI Всесоюзной конференции по эмиссионной электронике. Ленинград.-1991.-Т.1.-С.69.

15. Мельник П.В., Находкин Н.Г., Федорченко Н.И. Адсорбция кислорода на Si(111) с различной степенью упорядочения. //Поверхность.Физика, химия, механика.-1992.-N 9.-С.47-51.

16. Находкин Н.Г., Андрейчук В.С., Бондарчук А.Б., Воскобойников А.М., Гойса С.Н., Каченко В.А., Коблянский Ю.В., Коваль И.Ф., Крынько В.Н., Кулик С.П., Лысенко В.Н., Мельник П.В., Федорченко Н.И., Шека Д.И. Исследование физико-химических и электронных процессов на поверхности твердых тел при воздействии частиц и электромагнитного излучения. //Физико-химические, структур-

ные и эмиссионные свойства тонких пленок и поверхности твердого тела. Тематический сборник научных трудов под общей редакцией академика АН Украины Находкина Н.Г. Киев УМК ВО.-1992.-С.7-70.

17. Мельник П.В., Находкин Н.Г., Федорченко Н.И. Изменение фото-ЭДС поверхности Si(111) при имплантации и десорбции аргона. //Український фізичний журнал.-1993.-Т.3, №2.-С.102-107.

18. Mel'nik P.V., Nakhodkin M.G., Fedorchenko M.I. The electronic and adsorption properties of the Si(111) surface with different degrees of ordering. 5th International Conference on Electron Spectroscopy. July 26 - August 1, 1993, Kiev, p2.20.

ФЕДОРЧЕНКО МИКОЛА ІВАНОВИЧ

**ЕЛЕКТРОННІ ТА АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ (111) ГРАНІ
КРЕМНІЇ З РІЗНИМ СТУПЕНЕМ УПОРЯДКУВАННЯ.**

Підписано до друку 01.01.94⁴ формат паперу 60x84/16

Папір офсетний 72 гр/м². Офсетний друк. Ум.-друк.

аркушів 1,20. Об.-вид.аркушів 0,80. Тираж 100. Зам.І .

Безкоштовно.

Інститут фізики АН України, ВНТІ

252028, Київ-28, ДСП, проспект Науки, 46.

1506A

AB 29.089

AB 29.089

БЕЗКОШТОВНО