



На правах рукопису

НЕНЧУК
Тарас Миколайович

УДК 537.533, 537.312.7

**ЕЛЕКТРОННО-ЕМІСІЙНА СПЕКТРОСКОПІЯ
ПОВЕРХОНЬ ШАРУВАТИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ
ТИПУ A^3B^6 ТА КРЕМНІЮ**

01.04.10 - фізика напівпровідників і діелектриків

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

ЛЬВІВ 1997



АВ 37.127

Робота виконана на кафедрі фізики напівпровідників Львівського державного університету імені Івана Франка.

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук, доцент-дослідник Галій Павло Васильович

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор Іванків Лев Іванович
доктор фізико-математичних наук, професор Берча Дарія Михайлівна

Провідна організація: Інститут фізики напівпровідників НАН України

Захист відбудеться "9" квітня 1997 р. о 15¹⁵ год. на засіданні Спеціалізованої Ради (Д.04.04.08) при Львівському державному університеті ім. Івана Франка за адресою: 290005, м. Львів, вул. Драгоманова 50, аудиторія N 1, фізичний факультет.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Львівського державного університету ім. Івана Франка (м. Львів, вул. Драгоманова, 5).

Автореферат розіслано "28" лютого 1997 р.

Вчений секретар
Спеціалізованої вченої ради,
доктор фізико-математичних наук,
професор

Л. Блажиевський Л.Ф. Блажиевський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Сучасна фізико-хімія поверхні твердої фази є одним з напрямків наукових досліджень, що надзвичайно швидко розвивається. Серед багаточисельних методів дослідження і контролю поверхневого шару матеріалів провідне місце займають методи електронно-емісійної спектроскопії, які є винятково інформативними і перспективними щодо діагностики поверхонь твердого тіла на атомно-молекулярному рівні. Елементний склад поверхні, природа атомних взаємодій на поверхні і в тонкому приповерхневому шарі матеріалу можуть бути проаналізовані методом оже-електронної спектроскопії (ОЕС) як для атомарно-чистих поверхонь (АЧП), так і реальних. Екзоелектронна емісія (ЕЕ) є одним з найбільш чутливих і неруйнуючих методів реєстрації і дослідження поверхневих дефектів і домішок, релаксаційних процесів на поверхні та в системах поверхня-адсорбат. ЕЕ використовується в практиці наукових досліджень, особливо там, де дефектоутворення пов'язане із деформуванням матеріалів або їх радіаційною обробкою. Тому експериментальні дослідження із застосуванням електронно-емісійних методик, дослідження емісії електронів, процесів їх генерації і виходу, кількісний аналіз явищ є актуальними і сприяють вдосконаленню емісійних методик. Прогрес в фізиці поверхні і розв'язання багатьох прикладних проблем нано- і мікроелектронних технологій безпосередньо пов'язані із розвитком методів електронно-емісійної спектроскопії і їх застосуванням.

Особливі умови, в яких знаходяться атоми поверхневих шарів твердого тіла, порівняно з об'ємом, породжують специфіку цих шарів, що відображається у відмінності їхніх мікроскопічних характеристик від об'ємних. Дослідження поверхонь шаруватих напівпровідникових кристалів, в силу квазідвомірності таких матеріалів, є цікавими як з фундаментальної точки зору, так і важливими для практичного застосування. Специфіка кристалічної будови шаруватих напівпровідникових кристалів A^3B^5 дозволяє порівняно легко впливати на їх електронні характеристики різними зовнішніми діями, зокрема, адсорбцією молекул газів на їх поверхні та робить перспективними ці матеріали в плані використання їх як сенсорів газів. З поверхнею твердого тіла пов'язані багатоманітні атомні процеси - адсорбція і десорбція атомів і молекул, міграція атомних частинок по поверхні, дифузія їх з об'єму, реакції на поверхні. Найбільш поширеним впливом на поверхню твердих тіл є деформаційний, який обумовлює складний комплекс фізико-хімічних процесів і приводить до зрушень в електронній

підсистемі матеріалів. Аналіз вищезгаданих поверхневих явищ визначає прогрес в таких важливих областях як твердотільна газова сенсорика та нано- і мікроелектроніка. Отже, поставлені в даній дисертації завдання і проведені для їх розв'язання дослідження слід вважати актуальними.

Мета роботи - електронно-емісійна спектроскопія (оже- та екзоелектрони) поверхонь шаруватих напівпровідникових кристалів селенідів індію, галію, талію та кремнію, як АЧП, отриманих сколюванням у надвисокому вакуумі (НВВ), так і реальних; дослідження взаємозв'язку дефектів структури приповерхневого шару, зумовлених, зокрема, деформацією кристалів, і центрів ЕЕ. Важливими завданнями були дослідження адсорбційної газової активності, та селективності поверхонь сколювання шаруватих напівпровідників із порівняльним аналізом щодо поверхонь інших матеріалів; встановлення механізмів адсорбції; аналіз процесів, стимульованих електронним опроміненням поверхні.

Для досягнення поставленої мети в роботі:

- в комплексі із серійним оже-електронним спектрометром (ОЕ100-2) створена установка, яка дозволяє проводити дослідження методом фототермістимульованої ЕЕ (ФТСЕЕ) та здійснювати мас-спектрометричний аналіз газової атмосфери (МХ7304А).

- методом ОЕС досліджені поверхні сколювання номінально чистих (НЧ) кристалів In_4Se_3 , експоновані в різних газових середовищах. Проведений кількісний оже-аналіз системи адсорбат-адсорбент та розглянутий механізм адсорбції.

- досліджено вплив інтеркалювання сріблом та температури на адсорбційну газову активність та селективність поверхонь сколів кристалів In_4Se_3 , а також зміну адсорбційних властивостей шаруватих кристалів у ряду In_4Se_3 , $InSe$, $CaSe$, $TlGaSe_2$.

- проведено порівняльний аналіз адсорбційної активності поверхонь сколів шаруватих напівпровідників, кремнію та широкозонних діелектриків KCl , MgO . Розглянуто вплив електронного опромінення на активність поверхонь сколювання кристалів, склад і структуру адсорбованих шарів.

- проведені дослідження ФТСЕЕ поверхонь монокристалічного кремнію, скрайбованих адмазеним різцем, а також оброблених абразивами різної дисперсності.

- розраховані активаційно-кінетичні параметри ФТСЕЕ кремнію та концентрація емісійно-активних центрів (ЕАЦ), розглянуто їх взаємозв'язок із дефектами кристалу та розглянутий механізм ФТСЕЕ.

- методом ФТСБЕ вивчалися процеси термостимульованого релаксаційного вдосконалення структури шаруватого кристалу GaSe.

Наукова новизна роботи полягає в наступному:

- вперше проведені експериментальні дослідження адсорбційної газової активності шаруватих кристалів In_4Se_3 , проаналізовано вплив на неї структурної досконалості поверхонь, інтеркалювання кристалів сріблом, температури, електронного опромінення.

- вперше встановлено, що поверхні шаруватих кристалів In_4Se_3 виявляють селективність із адсорбцією вуглецю і формуванням шару вуглецевого покриття на поверхні, поверхні надвисоковакуумних сколів є дисоціативними щодо молекул CO .

- вперше на основі систематичних експериментальних досліджень методом ОЕС зроблений порівняльний аналіз адсорбційної активності поверхонь сколювання цілого ряду шаруватих кристалів In_4Se_3 , InSe, GaSe, $TlGaSe_2$, кременію і широкозонних діелектриків. Показано, що найбільш адсорбційно активними є сколи In_4Se_3 із коефіцієнтом прилипання CO на рівні поверхонь сколювання кременію із зменшенням активності в ряду кристалів In_4Se_3 , InSe, GaSe, $TlGaSe_2$.

- вперше проведені експериментальні дослідження ФТСБЕ з поверхонь монокристалічного кременію із дефектною структурою, сформованою при деформації приповерхневого шару механічним скрайбування поверхні алмазним різцем. Ідентифіковані ЕАЦ та розрахована їх концентрація.

Наукова новизна роботи полягає також, в застосуванні комплексу високочутливих емісійних методик (ОЕС, ФТСБЕ), які дозволили отримати достатньо повну картину процесів, що відбуваються як на поверхні, так і в тонкому приповерхневому шарі досліджуваних кристалів.

Практичне цінність роботи полягає, перш за все, в фундаментальності отриманих результатів досліджень поверхонь напівпровідникових матеріалів методами ОЕС і ББ і одночасно їх прикладній направленості, а саме пошуку напівпровідникових халькогенідних матеріалів для створення високоєфективних сенсорів для аналізу газової атмосфери, приладів функціональної електроніки. Результати досліджень дають більш повну картину ролі ефектів низької розмірності в електронних властивостях напівпровідникових шаруватих кристалів при їх контакті з оточуючим середовищем. Явище ФТСБЕ може бути застосоване для неруйнуючого контролю дефектів як на поверхні, так і в приповерхневому шарі пластин монокристалічного кременію, які застосовуються в технологічних процесах мікробелектронного виробництва напівпровідникових приладів.

Основні положення, які виносяться на захист:

1. Квазідвоірність та відсутність на поверхнях сколювання "обриваних" ненасичених електронних зв'язків є головними факторами, що обумовлюють особливості адсорбційної газової активності шаруватих напівпровідникових кристалів селенідів індію та галію. Структурна досконалість, температура та попереднє електронне опромінення визначають зміни адсорбційної газової активності та селективності поверхонь сколювання шаруватих кристалів.

2. Поверхні шаруватого кристалу In_4Se_3 , отримані сколюванням у НВВ, проявляють адсорбційну активність до монооксиду вуглецю із коефіцієнтом прилипання на рівні поверхонь сколювання монокристалів Si, а для шаруватих кристалів InSe , TlGaSe_2 , GaSe характерною є незначна адсорбція CO .

3. Для АЧП сколювання кристалів In_4Se_3 , атоми Se є місцями першочергової адсорбції молекул CO . Наявність квазілокалізованих станів (КЛС) та локалізованих станів (ЛС) домішкової природи в забороненій зоні шаруватого напівпровідника обумовлює дисоціативний характер адсорбції CO з десорбцією кисню та адсорбцією атомів вуглецю на поверхні, що також спостерігається для кристалів InSe , GaSe , TlGaSe_2 . Для поверхонь сколу Si на відміну від шаруватих кристалів характерною є наявність адсорбованих кисню і вуглецю.

4. Введення інтеркалюючої домішки срібла в міжшарову щілину кристалів In_4Se_3 приводить до змін в адсорбційній активності із зростанням коефіцієнта прилипання молекул CO і зменшенням часу формування моношару адсорбату та зміною селективності поверхонь сколювання із появою адсорбованого кисню.

5. Виникаючі при деформаційних обробках, дефекти поверхні та приповерхневого шару обумовлюють екзоемісійну активність монокристалічного кремнію. Кінетика ФТОБЕ Si визначається емісією електронів з локальних енергетичних рівнів вакансій емісійно-активного шару, які утворюються в результаті розпаду киснево-вакансійних А-центрів, дифузією вакансій по дислокаційних каналах, регенерацією ЕАЦ на лініях дислокацій.

Апробація роботи. Матеріали дисертації доповідались і обговорювались на наступних конференціях, симпозіумах і семінарах: XX, XXI Всесоюзних конференціях по емісійній електроніці (Київ, 1987р.; Ленінград, 1990р.), Всесоюзному симпозіумі "Емісія с поверхності полупроводников, в том числе экзоэмиссия" (Львів, 1989р.), XI Всесоюзному симпозіумі по механоемісії і механохімії твердих тіл (Черні-

гів, 1990р.), X, XI Міжнародних симпозіумах по екзоелектронній емісії і її застосуваннях (Тбілісі-Єкатеринбург, 1991р.; Глухолази (Польща), 1994р.), V Українській конференції по фізиці і технології тонких плівок складних напівпровідників (Ужгород, 1992р.), Міжнародній конференції "Фізика в Україні" (Київ, 1993р.), XII конференції по емісійній електроніці (Москва, 1994р.), Міжнародній конференції присвяченій 150-річчю Івана Пулюя (Львів, 1995р.), XI Міжнародній конференції по твердотільній дозиметрії (Будапешт, 1995р.), XVI Карпачівському семінарі по екзоелектронній емісії і її застосуваннях (Душнікі Здруй (Польща), 1995р.), XVIII Міжнародному семінарі по фізиці поверхні (Вроцлав, 1996р.) та III, IV конференціях молодих вчених (Львів, 1988р.; 1990р.), ювілейній, присвяченій 40-річчю фізичного факультету (Львів, 1993р.) і щорічних звітних наукових конференціях Львівського державного університету ім.І.Франка (1987-1996р.р.).

Публікації. Основний зміст дисертації викладений в 13 друкованих працях, список ос.ювних з яких наведено в кінці автоореферату.

Структура і об'єм роботи. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків і списку літератури, викладених на 222 сторінках, які включають 148 сторінок машинописного тексту, 47 рисунків, 5 таблиць та 230 бібліографічних найменувань.

Особистий внесок автора. Канал реєстрації екзоемісії та мас-спектрометрії експериментальної установки та методика досліджень розроблені і виконані за участю автора. Друковані праці, написані в співавторстві, базуються на експериментальних результатах, які отримані і в основному інтерпретовані ним самим.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність теми, сформульовані мета роботи, новизна отриманих результатів і основні положення, що виносяться на захист. Відображена практична цінність роботи.

Перший розділ містить огляд робіт, присвячених дослідженням методом ОЕС адсорбованих шарів на поверхнях кристалів, якісного та кількісного їх оже-аналізу, кінетики адсорбції газів на поверхнях кристалів та особливостей емісії оже-електронів із системи адсорбент-адсорбат. Розглянуто ряд особливостей, зумовлених квазидвоірністю шаруватих кристалів та наявністю в них суттєво різних типів хімічного зв'язку, які проявляються в особливостях електронно-енергетичного спектру та адсорбційної газової активності поверхонь сколювання. Проаналізовані літературні дані про механізми адсорбції

СО і характер взаємодій та зв'язків адсорбент-адсорбат. Розглянуто роботи по екзоелектронній емісійній спектроскопії дефектів структури, згідно з якими ЕЕ є високочутливим ефектом, тісно пов'язаним із структурними дефектами приповерхневого шару кристалів, сформованими в результаті, як радіаційного опромінення, так і механічної деформації. Проаналізовані механізми ЕЕ напівпровідникових кристалів, наведені характеристики ряду структурних дефектів, відповідальних за екзоемісійну активність монокристалічного Si.

Обговорені дискусійні і нерозв'язані питання, сформульовані завдання досліджень.

У другому розділі описані: експериментальна установка, створена на базі серійного оже-спектрометра ОЕІОС-2 та доукомплектована мас-спектрометром МХ-7304А і двома каналами реєстрації екзоелектронної емісії та іншими пристроями, для оже- та екзоемісійної електронних спектроскопій як АЧП, отримуваних сколюванням у надвисокому вакуумі (НВВ) (до $5 \cdot 10^{-10}$ Тор), так і реальних; основні вузли та елементи високо- та надвисоковакуумної камер установки, її блок-схема та апаратурне забезпечення. Описані методики проведення експериментів по ОЕС, зокрема, якісному та кількісному оже-аналізу АЧП та поверхонь, покритих шарами адсорбатів, аналізу кінетик адсорбції газів на поверхнях кристалів; мас-спектрометричному аналізу газової атмосфери із оцінкою коефіцієнтів прилипання газів, на основі розрахованих парціальних тисків газів та кінетик адсорбції; фототермостимульованій екзоелектронній емісійній спектроскопії напівпровідників.

Кількісний оже-аналіз АЧП і реальних поверхонь об'єктів досліджень, як гомогенних систем, проводився методом чистих стандартів з матричними поправками. Кінетики адсорбції газових конденсатів на поверхнях сколювання отримували із відношень інтенсивностей реперних піків оже-електронів адсорбату та компонент кристалів на диференційованих кривих $dN(E)/dE$ систем адсорбент-адсорбат. По зміні нахилу кривих кінетик адсорбції зроблено висновки про формування і кількість шарів адсорбату. Кількісний аналіз методом ОЕС систем адсорбент-адсорбат проводився з врахуванням особливостей емісії оже-електронів з таких систем і можливого розсіяння оже-електронів адсорбента на атомах адсорбату, що суттєво проявляється при зміні ступеня покриття поверхні θ , що й враховувалось при оцінці ступенів покриття і товщин адсорбованих шарів.

Проаналізований вибір параметрів термо ($295+650\text{K}$, $\beta=0,1+0,15\text{K/s}$)

та фотостимуляції (дейтерієва лампа ДДС-30 Вт, відповідні світло-фільтри, монохроматор МУМ-1 (200+800 нм)) для надійної реєстрації кінетик ФТСЕЕ.

На основі мас-спектрометричного аналізу розраховувались парціальні тиски газів атмосфери надвисоковакуумної камери, основними компонентами якої були монооксид вуглецю та водень.

У кінці розділу описані об'єкти дослідження: кристали шаруватих напівпровідників (In_4Se_3 , $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$, InSe , GaSe , TlGaSe_2) та монокристалічного Si , АЧП яких отримували сколюванням у НВВ по міжшарових площинах (кристали A^3B^6 , $\text{A}^3\text{B}^6\text{C}^3$) та площинах спайності (Si , KCl , MgO). Контроль елементного складу АЧП методом ОЕС дозволяв оцінювати можливі сегреговані на поверхнях неконтрольовані домішки та надстехіометричні компоненти з точністю не нижче 0,1% моношару.

У третьому розділі наведені результати досліджень методом ОЕС поверхонь сколювання (100) шаруватих напівпровідникових кристалів In_4Se_3 , експонованих як на повітрі, так і у НВВ, розглянуто особливості їх адсорбційної газової активності. На основі аналізу кінетик адсорбції розраховані коефіцієнти прилипання CO , проведений кількісний аналіз адсорбованого шару із оцінкою ступеня покриття поверхні. Запропоновано механізм дисоціативної адсорбції CO на поверхнях сколювання. Досліджено вплив інтеркалювання сріблом кристалів, температури та електронного опромінення на адсорбційну газову активність поверхонь сколювання In_4Se_3 .

Методом ОЕС досліджували поверхні сколювання, експоновані в різних газових середовищах з певними парціальними тисками газів: надвисоковакуумний скот (НВС) – поверхні експонувались до атмосфери газів, одним із основних компонентів якої був монооксид вуглецю із парціальним тиском $5 \cdot 10^{-9}$ Тор та сколи експоновані в лабораторній атмосфері, зокрема, "свіжий" скот (ОВС) (час експозиції < 15 хв.).

Встановлено, що для АЧП кристалів шаруватих напівпровідників In_4Se_3 відсутня адсорбційна активність до азоту, кисню, парів води, аргону. АЧП In_4Se_3 проявляють адсорбційну активність до CO ($P_{\text{CO}} \approx 5 \cdot 10^{-9}$ Тор), причому для поверхонь сколу властива каталітична дія при адсорбції молекул CO з їх дисоціацією і адсорбцією вуглецю на поверхні. На основі аналізу кінетик адсорбції CO (залежностей відношень інтенсивностей піків оже-електронів $I_{\text{C}}/I_{\text{Se}}$, $I_{\text{C}}/I_{\text{In}}$ як функцій часу експозиції) встановлено, що атоми Se є місцями першочергової адсорбції CO та розрахований коефіцієнт прилипання CO $\alpha = 1,65 \cdot 10^{-2}$ для НЧ In_4Se_3 . Згідно отриманої часової залежності сту-

пеня покриття $\theta(t)$ поверхні НВС вуглецем, за рахунок повного покриття атомів Se θ досягає значень $\approx 0,5 + 0,53$. В діапазоні $\theta \approx 0,5 + 0,65$ проходить процес адсорбції на атоми In^+ , які є однократно іонізованими в кристалічній структурі In_4Se_3 , при цьому структура адсорбату характеризується т.з. структурою "граткового газу". При $\theta > 1$ відбувається перебудова структури адсорбату та формування моношарового покриття поверхні вуглецем.

На основі аналізу особливостей адсорбційної газової активності, кристалічної та електронно-енергетичної структури поверхонь сколу шаруватих кристалів In_4Se_3 , яка характеризується наявністю КЛС, природа яких обумовлена впливом коливного руху шарів на електронну підсистему кристалу, та ЛС домішкової природи типу Мотта, в околі рівня Фермі шаруватого кристалу, запропоновано механізм дисоціативної адсорбції CO на АЧП In_4Se_3 . Зв'язування молекули CO з поверхнею In_4Se_3 відбувається шляхом часткового перерозподілу електронної густини нерозділеної пари електронів найвищого заповненого рівня - 5b-молекулярної орбіталі (МО) CO на незайняті Моттівські стани в околі рівня Фермі. Зворотня донорно-акцепторна взаємодія з переносом густини електронного заряду з КЛС або ЛС типу Мотта на $2\pi^*$ незаповнені МО CO приводить до дисоціації молекули CO з десорбцією кисню і зв'язуванням вуглецю 5b- зв'язками з поверхнею In_4Se_3 . Першочерговість адсорбції вуглецю на атомах Se та зміна структури низькоенергетичного спектру оже-електронів Se ($40+100\text{eV}$) для поверхні із сформованим моношаром вуглецю, порівняно з АЧП, дозволяє зробити висновок, що стани типу Мотта на поверхні сколів просторово локалізуються в околі атомів Se, що і визначає їх пріоритетність як центрів адсорбції. Зроблено висновок, що КЛС та ЛС типу Мотта відіграють роль поверхневих станів для поверхонь сколу In_4Se_3 .

Для поверхонь НВС невідпалених $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$ та інтеркальованих сріблом кристалів In_4Se_3 (2,5+3 ат. % Ag на АЧП згідно аналізу методом ОЕС) зареєстровано зменшення загального часу формування моношару адсорбату (зріст адсорбційної активності щодо CO із коефіцієнтами прилипання CO $2,32 \cdot 10^{-2}$ і $4,63 \cdot 10^{-2}$, відповідно), а також наявність невеликої кількості адсорбованого кисню на поверхнях як СВС, так і НВС, на відміну від НЧ кристалів In_4Se_3 . Для поверхонь $\text{In}_4\text{Se}_3(\text{Ag})$ невідпалених кристалів характерним є зріст кількості адсорбційних центрів, якими виступають, головним чином, дефекти шаруватої структури, що "завуальовує" характерний для ідеальної поверхні мікромеханізм адсорбції. Інтеркалювання кристалу, яке супроводжу-

ється вдосконаленням структури поверхні і розглядається як спосіб трьохмеризації кристалу, веде до зросту концентрації ЛО на поверхні сколу та обумовлює зміни адсорбційної активності інтеркалату.

Взаємодія поверхонь сколювання In_4Se_3 з киснем і його адсорбція проявляється також зі зростом температури ($T=600\text{K}$) і часу експозиції в лабораторній атмосфері, що обумовлене появою термічно розірваних і, відповідно, ненасичених зв'язків на поверхні In_4Se_3 .

Встановлено, що вплив на кінетику адсорбції електронно-стимульованих процесів під дією зонduючого променя є меншим від порогу чутливості методу ОЕС. Підвищена адсорбційна активність області поверхні, опромінених електронним зондом, порівняно з неопроміненими проявляється тільки після тривалої експозиції поверхні кристалу у атмосфері з парціальними тисками $\text{CO } 10^{-3}+10^{-4}$ Тор.

У четвертому розділі методом ОЕС досліджено зміну адсорбційних властивостей поверхонь сколювання шаруватих напівпровідникових кристалів в ряду In_4Se_3 (100) \rightarrow InSe (0001) \rightarrow GaSe (0001) \rightarrow TlGaSe_2 . Для порівняння адсорбційних властивостей АЧП кристалів, які володіють різними типами хімічного зв'язку і, відповідно, відмінною електронно-енергетичною структурою поверхонь сколу проведений також оже-аналіз поверхонь монокристалічного кремнію (111) та іонних кристалів KCl (100), MgO (100).

Встановлено, що АЧП шаруватих напівпровідникових кристалів InSe , GaSe , TlGaSe_2 , так як і In_4Se_3 , характеризуються низькою адсорбційною активністю до азоту, кисню, парів води. Селеніди індію, галію, талію адсорбційно активні до CO із коефіцієнтами прилипання для кристалів InSe ($9 \cdot 10^{-9}$); GaSe , TlGaSe_2 ($< 10^{-9}$). Для поверхонь НВС InSe , GaSe , TlGaSe_2 не спостерігається адсорбційна активність до CO при парціальних тисках $5 \cdot 10^{-9}$ Тор. Адсорбція CO реєструється тільки при парціальних тисках більших за $10^{-3}+10^{-4}$ Тор, при цьому для кристалів GaSe , TlGaSe_2 формування моношару адсорбату за кінетиками адсорбції не зареєстровано. На відміну від поверхонь сколювання НЧ кристалу In_4Se_3 для поверхонь НВС InSe та GaSe характерною є неоднорідність ступеня покриття адсорбатом, що є одним із часткових проявів наявності політипізму в структурі кристалів.

Експерименти показали, що для поверхонь сколювання кремнію, на відміну від шаруватих напівпровідників характерною є висока адсорбційна активність до кисню, поряд із активністю до монооксиду вуглецю, що обумовлено характеристиками електронного спектру поверхні Si із наявністю "обірваних" ненасичених електронних зв'язків і значною

для АЧП концентрацією поверхневих станів ($10^{14} + 10^{15} \text{ см}^{-2}$). Коефіцієнт прилипання молекул CO для поверхні Si (111) складає $2,9 \cdot 10^{-2}$. Поверхні СВС кремнію "пасивуються" адсорбованим киснем, внаслідок чого конкуруюча адсорбція газів, які містять у своєму складі вуглець, та його відносні концентрації на таких поверхнях є суттєво меншими, ніж для НВС Si із шаром адсорбату (кисень, вуглець), сформованим у атмосфері в парціальним тиском CO $5 \cdot 10^{-9} \text{ Тор}$. Електронно-стимульовані процеси під впливом електронного зонду на поверхні Si, при ступенях покриття адсорбатом $\theta \geq 1$, приводять до початкової очистки поверхні із розривом зв'язків Si-O та наступного росту шару адсорбату при експозиції поверхні у атмосфері в парціальним тиском CO $5 \cdot 10^{-9} \text{ Тор}$.

Характеристика адсорбційної активності кристалів

Поверхня сколювання кристалу	Коефіцієнт прилипання CO	Експозиція CO, необхідна для формування моношару адсорбату, Л
In_4Se_3 номінально чистий	$1,65 \cdot 10^{-2}$	125,0
In_4Se_3 (Ag) невідпалений	$2,32 \cdot 10^{-2}$	90,0
In_4Se_3 (Ag) Інтеркальований	$4,63 \cdot 10^{-2}$	45,0
Si	$2,90 \cdot 10^{-2}$	72,0
InSe	$9,0 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^6$
GaSe, TlGaSe ₂	$< 10^{-9}$	формування моношару за кінетиками адсорбції не зареєстровано
KCl, MgO	—	відсутні відмінності в оже-спектрах НВС і СВС

Зроблено висновок, що адсорбційна активність поверхонь сколювання шаруватих кристалів In_4Se_3 , як НЧ, так і інтеркальованих сріблом, відносно моноокису вуглецю є співмірною із такою ж для поверхонь сколу (111) монокристалічного Si, що підтверджує існування для них значної концентрації КЛС і ЛС, зокрема, в інтеркальованих сріблом кристалах, відповідальних за адсорбцію CO на поверхнях ско-

лу. Концентрація поверхневих станів на АЧП НЧ кристалу In_4Se_3 є меншою, ніж $5 \cdot 10^{11} + 8 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, а для інтеркальованих сріблом кристалів - $3 \cdot 10^{12} + 1,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, при відомій оцінці сумарної концентрації станів в околі рівня Фермі $(4+7) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ для НЧ In_4Se_3 і її зростанні на 1+2 порядки при інтеркалюванні кристалу сріблом. В той же час низька адсорбційна активність InSe та GaSe пов'язана із невеликою концентрацією поверхневих станів $\leq 10^{10} \text{ см}^{-2}$ на їх поверхнях сколювання. З огляду на кристалічну структуру, іонний тип зв'язку найбільш інертними при експозиції до аналогічних газових середовищ, що й у випадку поверхонь сколювання кристалів шаруватих напівпровідників і кремнію, є поверхні сколювання кристалів KCl і MgO , що очевидно, пов'язане з відсутністю для них "обірваних" зв'язків, внаслідок іонного типу зв'язку, окрім поверхневих станів зумовлених наявністю точкових дефектів поверхні, концентрації яких можуть досягати $\leq 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

У п'ятому розділі наведені результати екзоелектронної емісійної спектроскопії дефектів приповерхневого шару монокристалічного кремнію, створених механічною обробкою поверхні: абразивами різної дисперсності та скрайбуванням алмазним різцем. На основі спектрів ФТСЕЕ (295+650 К) реальних поверхонь Si ідентифіковані ЕАЦ і розраховані їх концентрація та інші кінетичні параметри процесів ФТСЕЕ. Розглянуто роль дислокацій і комплексів точкових дефектів у процесі ФТСЕЕ. Проаналізовано вплив адсорбованих і окисних шарів реальних поверхонь Si , досліджуваних методом ОЕС, на процеси ЕЕ. На прикладі кристалу GaSe вивчалась можливість екзоемісійного контролю процесів термостимульованого релаксаційного вдосконалення структури шаруватих кристалів.

Встановлено, що спектри ФТСЕЕ абразивно оброблених реальних поверхонь Si мають суттєво відмінну структуру у випадках "грубої" обробки абразивом M10 , з наявністю максимумів на кривих ЕЕ, і "тонкої" обробки ($\text{M5}, \text{M3}, \text{M2}, \text{АСМ1/0}$), при відсутності чітко виражених піків ЕЕ. В останньому випадку певної залежності екзосуми ($\sum_d = \int I_E(T) dt$) від зернистості абразиву не спостерігається. Зроблено висновок, що результати ФТСЕЕ досліджень, абразивно оброблених поверхонь Si , можуть бути основою дефектоскопічного аналізу кремнієвих пластин на стадіях "грубої" і "тонкої" обробок абразивами. Однак встановити природу ЕАЦ ФТСЕЕ при обробці Si абразивами доволі важко, внаслідок складної деформованої структури приповерхневого шару, яка складається із великої кількості мікротріщин, притертих

дрібних осколків, дислокаційних петель, точкових дефектів і їх комплексів та особливостей адсорбційних процесів на розвинутій поверхні.

Скрайбування поверхні приводить до формування краще контрольованої структури приповерхневого шару і визначеного складу поверхні, що дозволило проаналізувати вплив певних типів дефектів структури приповерхневого шару Si на кінетику ФТСЕЕ, зокрема, роль дислокацій та комплексів точкових дефектів. Аналіз отриманих, в цьому випадку, спектрів ФТСЕЕ свідчить, що ЕЕ відбувається за механізмом припорогової фотоелектронної емісії із локальних енергетичних рівнів: термодинамічно нерівноважних вакансій приповерхневого шару, які утворюються внаслідок відпалу, в певних температурних діапазонах, комплексів точкових дефектів, і дислокацій, які не відпалюються при температурах реєстрації ЕЕ, обумовлюючи постійний "фон" ЕЕ.

Відсутність виснаження ФТСЕЕ при термоциклюванні свідчить про те, що постачання вакансій в емісійно-активний приповерхневий шар ($10 \cdot 10^2$ нм) здійснюється шляхом дифузії по дислокаційних каналах із значних глибин, крім того можливою є регенерація комплексів точкових дефектів на лініях дислокацій, які є ефективними стоками і джерелами дефектів, з наступним їх відпалом.

Аналіз методом ОЕО таких емісійно-активних реальних поверхонь монокристалічного Si із оцінкою кількісного складу (система $SiO_x C_x / Si$) і товщини шару адсорбату (0,31 нм на скрайбі та 0,64 нм на нескрайбованій ділянці поверхні) дозволив зробити висновок про те, що ФТСЕЕ обумовлена відпалом і міграцією "об'ємних" структурних дефектів в приповерхневому шарі, а не виникає внаслідок певних фізико-хімічних процесів в адсорбованих шарах.

Концентрація емісійно-активних центрів (ЕАЦ) та параметри кінетики ФТСЕЕ монокристалічного Si

Температура максимуму, К ($\beta=0,15$ К/с)	Густина струму (j), 10^{-10} А/см ²	Енергія активності (E_a), еВ	Частотний фактор (K_0), с ⁻¹	Концентрація ЕАЦ ($N_{\text{ЕАЦ}}$), см ⁻³
570 + 580	1,28 + 1,76	1,27 + 1,5	$1,2 \cdot 10^9 + 1,5 \cdot 10^{11}$	$(1,2+4,7) \cdot 10^{16}$

На основі експериментально отриманих спектрів ФТСЕЕ механічно скрайбованих алмазним різцем монокристалів Si проведений розрахунок

параметрів кінетики ФТСЕЕ і концентрації ЕАЦ. Порівняння їх з відомими величинами енергії активації, концентрацій і температурних діапазонів відпалу дефектів Si дозволило зробити висновок про те, що максимуми ФТСЕЕ обумовлені відпалом киснево-вакансійних А-центрів.

Проведений екзоемісійний терморелаксаційний аналіз поверхонь НВС шаруватих кристалів GaSe свідчить про реалізацію термостимульованих процесів релаксаційного вдосконалення структури шарів та поверхні, які супроводжуються відпалом дефектів, виведенням домішок, що виступають в ролі ЕАЦ, до природних стоків шаруватого кристалу - поверхні та міжшарових щілин.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що поверхні надвисоковакуумного сколу шаруватого кристалу In_4Se_3 є адсорбційно активними до монооксиду вуглецю із коефіцієнтом прилипання на рівні поверхонь сколювання Si - $1,65 \cdot 10^{-2}$ і $2,9 \cdot 10^{-2}$, відповідно, при парціальному тиску CO $5 \cdot 10^{-9}$ Тор. Для шаруватих кристалів InSe , TlGaSe_2 , GaSe характерною є незначна адсорбція CO із коефіцієнтом прилипання $9 \cdot 10^{-9}$ для InSe та менше 10^{-9} для TlGaSe_2 і GaSe при парціальних тисках CO $10^{-4} + 10^{-3}$ Тор.

2. На основі аналізу кінетики адсорбції CO і особливостей кристалічної та електронної структури поверхні сколу шаруватого кристалу In_4Se_3 встановлено, що атоми Se є місцями першочергової адсорбції CO . Дисоціативний характер адсорбції CO спричинений наявністю квазілокалізованих станів (КЛС), обумовлених динамічно розпорядкованим станом кристалу, та локалізованих станів (ЛС) домішкової природи, в околі рівня Фермі шаруватого кристалу.

3. Атомарно-чисті поверхні (АЧП) шаруватих напівпровідникових кристалів селенідів індію та галію є селективно адсорбційно активними із адсорбцією атомів вуглецю. Розрахована кінетика ступеня покриття АЧП In_4Se_3 вуглецем при парціальному тиску CO $5 \cdot 10^{-9}$ Тор.

4. Особливості адсорбційної газової активності шаруватих напівпровідникових кристалів селенідів індію та галію обумовлені їх кристалічною та електронно-енергетичною структурою АЧП, отримуваних сколюванням. Встановлено, що нагрів кристалу In_4Se_3 приводить до взаємодії поверхонь сколу із активним окислювачем киснем з його хемосорбцією. Поверхні надвисоковакуумних сколів попередньо бомбардовані електронами зондуемого електронного променя виявляють підвище-

ну адсорбційну активність при експозиції в атмосфері з парціальними тисками $\text{CO } 10^{-3} + 10^{-4} \text{ Тор}$.

5. Інтеркалювання сріблом (2+3ат.%) кристалів In_4Se_3 приводить до зміни адсорбційної активності поверхонь сколювання. Зростання концентрації ЛС в околі рівня Фермі інтеркальованого шаруватого кристалу та концентрації атомів Ag на міжшарових поверхнях сколювання обумовлює зростання коефіцієнту прилипання молекул CO до величини $4,63 \cdot 10^{-2}$ і зменшення часу формування моношару адсорбату із одночасною корекцією селективності поверхонь з появою адсорбованого кисню.

6. Встановлено, що поверхні надвисоковакуумних сколів кристалів InSe та GaSe характеризуються неоднорідністю ступеня покриття адсорбратом, на відміну від поверхонь НЧ кристалу In_4Se_3 , що є одним із часткових проявів неупорядкованості матеріалу, зокрема, наявності для них політипізму.

7. Електронно-енергетична структура поверхонь сколювання кремнію в наявності ненасичених зв'язків, на відміну від поверхонь сколювання шаруватих кристалів селенідів індію і галію, обумовлює їх здатність до активної взаємодії з киснем. Встановлено, що поверхні надвисоковакуумних сколів Si, експоновані до парціального тиску $\text{CO } 5 \cdot 10^{-9} \text{ Тор}$ характеризуються вдвічі більшим співвідношенням інтенсивностей оже-піків вуглецю до кисню, ніж поверхні, отримані сколюванням в лабораторній атмосфері. Найбільш адсорбційно інертними, порівняно з поверхнями сколювання кристалів In_4Se_3 , InSe, GaSe, TlGaSe_2 та Si, є поверхні сколювання іонних кристалів KCl та MgO.

8. На основі дослідження кінетики ФТСЕЕ монокристалічного кремнію із дефектним приповерхневим шаром, сформованим механічними обробками, зроблено висновок, що ФТСЕЕ Si визначається емісією електронів з локальних енергетичних рівнів: термодинамічно нерівноважних вакансій приповерхневого шару, які утворюються в результаті віддалу емісійно-активних центрів (ЕАЦ) в певних температурних діапазонах, і дислокацій, що не відпалюються при температурах реєстрації ЕЕ. Встановлено, що максимуми ФТСЕЕ обумовлені розпадом киснево-вакансійних А-центрів монокристалічного Si.

9. Аналіз характеру кінетик ФТСЕЕ при термоцикуванні дозволяє стверджувати, що постачання вакансій в емісійно-активний приповерхневий шар відбувається шляхом дифузії по дислокаційних каналах із значних глибин, крім того на лініях дислокацій проходить регенерація ЕАЦ з наступним їх розпадом при нагріванні. Для поверхонь Si,

скрайбованих алмазним різцем, проведення розрахунків параметрів кінетики ФТСЕЕ, а також оцінка концентрації ЕАЦ.

Основні результати дисертації опубліковані в роботах:

1. Галій П.В., Ненчук Т.М., Савчин В.П., Стахира І.М. Дослідження адсорбційної активності шаруватих напівпровідникових кристалів селенідів індію та галію // Укр. фіз. журн. - 1995. - Т.40, №3-4. - С.230-235.
2. Ненчук Т.Н., Галій П.В., Спитковський І.М., Стахира І.М. Дислокації і екзоemisсійні властивості кремнія // Укр. фіз. журн. - 1992. - Т.37, №6. - С.894-898.
3. Gally P.V., Nenchuk T.M., Stakhira J.M., Spitzkovsky J.M. Dislocations and Exoemission Properties of Silicon // Поверхность. Фізика, хімія, механіка. - 1992. - №8. - С.61-65.
4. Галій П.В., Гудь І.З., Ненчук Т.Н., Поплавський Е.П. Роль примесей в термостимулированной экзoeлектронной эмиссии радиационно - возбужденных ионных соединений // Изв. АН СССР, Сер.Физ. - 1991. - Т.65, №12. - С.2432-2436.
5. Галій П.В., Ненчук Т.Н., Спитковський І.М., Цаль Н.А. Фототермостимулированная экзoeлектронная эмиссия с поверхности кремния после абразивной обработки // Физическая электроника. - 1988. - №37. - С.58-62.
6. Галій П.В., Ненчук Т.М., Савчин В.П. Радіаційне дефектоутворення і радіоліз поверхні кристалів CsI при опроміненні електронами // Укр. фіз. журн. - 1994. - Т.39, №4. - С.460-456.
7. Gally P.V., Nenchuk T.M., Stakhira J.M. Exoemission Studies of Cleaved Surfaces of GaSe Layered Semiconductors // Scientific Reports of the Technical University of Opole, Physics. - 1994. - V.18, №204. - P.96.
8. Галій П.В., Ненчук Т.М., Савчин В.П., Стахира І.М. Адсорбционная активность слоистых кристаллов селенидов индия // Сб. кратк. содерж. докл. XXII конф. по эмиссионной электронике. - М.: МИФИ, 1994. - Т.3. - С.124-126.
9. Gally P.V., Nenchuk T.M., Stakhira J.M., Flycia Ya.M. Auger Electron Spectroscopy Analysis of Adsorbed Gas Condensates on the Cleavage Crystal Surfaces of Indium and Gallium Chalcogenides // Abstr. 18th Inter. Seminar on Surface Physics. - Polonica Zdroj, Poland, 1996. - P.91.

Nenchuk T.M. Electron-emission spectroscopy of A^3B^6 type layered semiconductors and silicon surfaces.

Thesis on obtaining of the scientific degree of candidate of Physical and Mathematical Sciences; speciality 01.04.10- physics of semiconductors and dielectrics, Lviv State University, Lviv, 1997.

13 scientific papers containing studies of the electron emission properties (Auger- and exoelectron spectroscopies) of In_4Se_3 , $InSe$, $TlGaSe_2$, $CaSe$ layered semiconductor crystal and c-Si surfaces atomically clean, obtained by cleavage in ultrahigh vacuum, and real one are defended. It is found that peculiarities of layered crystal adsorptial gas activity are stipulated by their quasitwo-dimensionality and surface electron energetic structure. The comparative analysis of their adsorptial gas activity with cleavages of Si and ionic crystals KCl , MgO was conducted. It is found that photothermostimulated exoelectron emission kinetics of c-Si with the defect structure obtained by mechanical deformation is stipulated by annealing of oxygen-vacancy A-centres and presence of developed dislocation structure in nearsurface layer.

Ненчук Т.Н. Электронно-эмиссионная спектроскопия поверхностей слоистых полупроводников типа A^3B^6 и кремния.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 - физика полупроводников и диэлектриков, Львовский государственный университет, Львов, 1997.

Защищаются 13 научных работ, содержащих результаты электронно-эмиссионных спектроскопий (оже- и экзoeлектронной) поверхностей кристаллов слоистых полупроводников In_4Se_3 , $InSe$, $CaSe$, $TlGaSe_2$ и Si, как атомарно-чистых, полученных скалыванием в сверхвысоком вакууме, так и реальных. Установлено, что особенности адсорбционной газовой активности слоистых кристаллов обусловлены их квазидвумерностью и электронно-энергетической структурой поверхности. Проведен сравнительный анализ их адсорбционной газовой активности с поверхностями скола Si, ионных кристаллов KCl , MgO . Установлено, что кинетика фототермостимулированной экзoeлектронной эмиссии Si с дефектной структурой, сформированной в результате механической деформации, определяется отжигом кислородно-вакансионных A-центров и наличием развитой дислокационной структуры приповерхностного слоя.

Ключові слова: оже-(екзо)-електронна спектроскопія, шаруваті кристали, кремній, поверхня сколу, поверхневі стани, емісійно-активні центри.

Підано до друку 25.02.97. Формат 6Сх84/16. Папір друк. МІ.
Друк офсетн. Умовн. друк. арк. 1, . . . Обл.-вид. арк. 1, 2. Умовн. фарб.
відб. 1, 3. Тираж 100. Зам. 43.

Машинно-офсетна лабораторія Львівського держуніверситету
Ів. І. Франка. 290602 Львів, вул. Університетська, 1.

435859

AB 37.127