

## Тема 1.1 Основні задачі фізики і хімії поверхні

### Лекція 1. Етапи розвитку фізики і хімії поверхні, її здобуток та перспективи.

В широкому розумінні під терміном "поверхня" розуміють границю розділу двох фаз або матеріалів з різними фізико-хімічними властивостями, наприклад тверде тіло-вакуум, газ або рідина, метал-напівпровідник, діелектрик-напівпровідник. При цьому властивості межі розділу принципово відрізняються від властивостей кожної з них. Тому в науковій літературі часто зустрічається термін "поверхнева фаза".

Дослідження поверхневих явищ на границі напівпровідник-металл або напівпровідник-газове середовище є предметом вивчення фізики поверхні напівпровідників - достатньо широкого розділу фізики твердого тіла.

Можливість існування електронних станів на поверхні напівпровідників була показана І.Є.Таммом у 1932 р. та Шоклі в 1939 р. Дослідження фізики поверхні почалося у кінці сорокових - п'ядесяті роки (транзисторний ефект, роботи Бардіна, Мейєргофа, Шоклі та Пірсона). У другій половині 1960-х років було показано, що метод оже-спектроскопії дозволяє реєструвати хімічні сполуки на поверхні твердого тіла з чутливістю до малих часток моношару. З потреб космічних програм була розроблена технологія виробництва надвисоковакуумних камер (краще ніж  $10^{-9}$  тор), що дозволяють зберігати зразок чистим на протязі значного періоду часу. Також з'явилася можливість проводити контрольовані експерименти на надійно охарактеризованих поверхнях твердих тіл та проводити їх співставлення з теоретичними передбаченнями. Важливим фактором була поява достатньо потужних комп'ютерів, що дало можливість провести теоретичні розрахунки для моделей.

Дослідження фізики поверхні інтенсивно продовжується в теперішній час. Були відкриті фундаментальні особливості поверхневих явищ, пов'язаних з перебудовою енергетичного спектру електронів, фононів, плазмонів, зміною характеру розсіювання, рекомбінації носіїв на поверхні та в приповерхневій області. Дослідження поверхневих явищ в напівпровідниках стало фізичною основою ряду прикладних наук, мікроелектроніки, емісійної електроніки, гетерогенного каталізу, та ін.

Фізику поверхні напівпровідників можливо умовно розділити на два напрямки, що відрізняються як завданнями, що потрібно вирішити, так і методами їх вирішення.

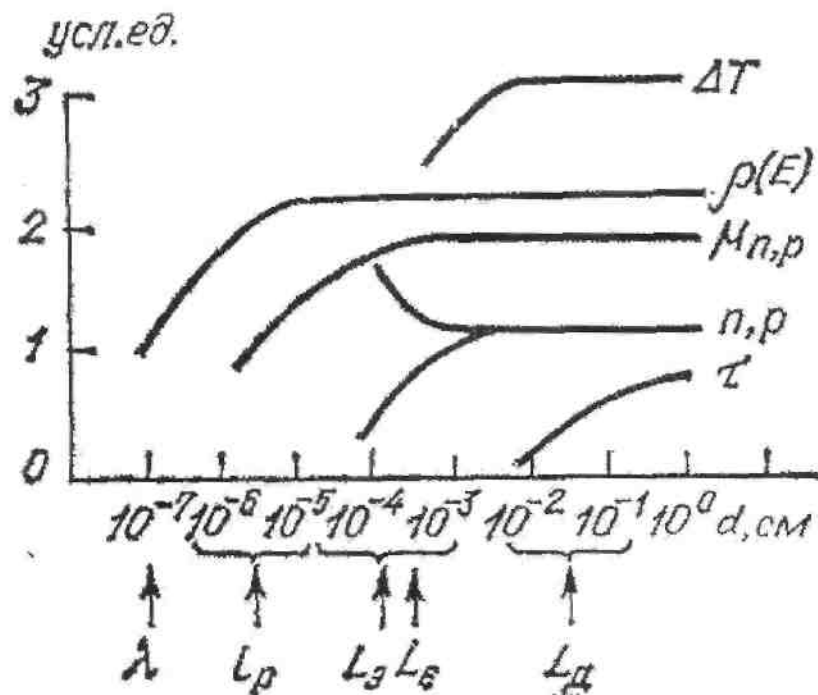
**Перший напрямок** включає дослідження енергетичного спектра електронів на поверхні і особливостей електричних, фотоелектричних та оптичних явищ на поверхні та в приповерхневій області, **другий** - об'єднує дослідження кристалічної структури, природи та властивостей дефектів, хімічного складу поверхневих шарів та адсорбційних покриттів в статистичному режимі та кінетику зміни цих характеристик в процесі

адсорбції, окислення та інших хімічних реакцій на поверхні.

У першому напрямку поверхня розглядається як макроскопічний дефект, що призводить до порушення періодичності усередині кристалу. Наслідком цього є виникнення локальних поверхневих електронних станів усередині забороненої зони, що може бути обумовлено також мікроскопічними поверхневими дефектами, домішковими атомами та адсорбованими частинками. На поверхневих станах локалізується заряд, що призводить до виникнення поверхневого потенційного бар'єру. Ці дві обставини - зміни енергетичного спектру електронів на поверхні і формування потенційних бар'єрів - пояснюють особливості електронних явищ на поверхні та в приповерхневій області, які проявляються в так званих розмірних явищах.

Електронні явища в напівпровідниках визначаються рядом характеристичних довжин - довжиною дифузійного зміщення нерівноважних носіїв заряду, довжиною екранування, довжинами вільного пробігу носіїв відносно розсіювання енергії та імпульсу, дебройлевськими довжинами хвиль електронів та дірок. Якщо розміри кристалу або товщина його робочої області того ж порядку, що і для однієї з цих характеристичних довжин, то відповідне явище стає поверхнево чутливим, а його закономірності суттєво змінюються в порівнянні з об'ємом. В цьому і є прояв розмірних явищ.

Для прикладу розглянемо пластинку кремнію при кімнатній температурі. Будемо зменшувати її товщину  $d$  (Рис. 1.). Принаймні до товщин порядку  $10^{-4}$  см це можна зробити реально, з використанням стандартних та відтворюваних методів обробки поверхні напівпровідника (полірування та хімічне травлення). Для отримання більш тонких шарів монокристалічного кремнію необхідно застосовувати методи вакуумної епітаксії. При товщині пластинки кремнію менше 1 мм першою характеристичною довжиною, з якою порівнюється товщина пластинки  $d$  буде довжина дифузії неосновних носіїв заряду, яка в добре очищеному кремнію складає  $10^{-1}$  -  $10^{-2}$  см. При цьому включиться механізм поверхневої рекомбінації електронно-діркових пар і час життя нерівноважних носіїв заряду  $\tau$  суттєво зменшиться (див. Рис. 1).



**Рис. 1.** Схема включення різних механізмів впливу поверхні на електронні явища в кремнії в залежності від товщини кристалу  $d$ .

Подальше зменшення товщини пластини до  $10^{-3}$  -  $10^{-4}$  см призведе до того, що товщина поверхневих бар'єрів, що задаються довжиною екранування  $L_e$  буде порівняна з  $d$  і це змінить середню по товщині рівноважну концентрацію носіїв заряду  $n$  або  $p$ . В залежності від знаку вигину зон може бути як збільшення концентрації носіїв заряду, та і її зменшення. Приблизно у цій області (порядку  $10^{-4}$  см) включається механізм поверхневого охолодження гарячих носіїв заряду, що суттєво змінює закономірності розігріву носіїв заряду в сильних імпульсних полях, так якщо  $d$  порівняно з довжиною охолодження  $L_e$ , то додаткова енергія гарячих електронів, що виражається умовно в зміні їх температури  $\Delta T$ , буде суттєво зменшуватися (див. **рис. 1**). При ще менших  $d$ , що порівняні з довжиною пробіг  $l_p \sim 10^{-6} \div 10^{-5}$  см включається механізм додаткового поверхневого розсіювання і зменшується ефективна рухливість носіїв заряду  $\mu_{n,p}$ . Нарешті при дуже малих товщинах, що порівняні з довжиною хвилі де Бройля  $\lambda$ , включається механізм квантування рівнів в вузьких потенціальних ямах і це перетворює квазінеперервний спектр рівнів в забороненій зоні у дискретний і суттєво знижує густину рівнів  $\rho(E)$  поблизу дна дозволеної зони. Таким чином, при зменшенні товщини пластинки кремнію її основні електрофізичні властивості потерпають радикальних змін (а при самих малих товщинах це призводить до

перебудови самого зонного спектру).

В інших напівпровідниках спостерігаються аналогічні закономірності з тією різницею, що характеристичні довжини суттєво змінюються (на порядки величин) від напівпровідника до напівпровідника і суттєво залежать від температури, ступеня легування та досконалості кристалічної структури.

Далі, для проявлення поверхнево-чутливої природи конкретного явища не обов'язково, щоби розміри самого кристалу були порівняні з характеристичними довжинами. Достатньо, щоб розміри локалізації приповерхневого явища в кристалі, наприклад, характерні розміри провідного каналу в МДП-транзисторах, товщина області в якій поглинається світло в фоторезисторах та ін., були порівняні з характеристичними довжинами.

Фундаментальну роль у всіх цих явищах грає присутність ПЕС, які можуть бути різної природи, наприклад тамовські ПЕС із-за спотворення періодичної ходи потенціалу в поверхневих комірках кристалу, ПЕС із-за розриву хімічних зв'язків на поверхні, ПЕС із-за локальних поверхневих недосконалостей типу структурних дефектів, домішок або комплексів з тих та інших.

Наявність ПЕС призводить до ряду особливостей фізичних властивостей поверхні напівпровідника. Основні з них наступні:

- 1) поверхневий заряд та супутній йому поверхневий бар'єр;
- 2) робота виходу та контактна різниця потенціалів;
- 3) поверхнева провідність;
- 4) екранування зовнішнього електричного поля в ефекті поля;
- 5) поверхнева рекомбінація та прилипання нерівноважних носіїв заряду;
- 6) поверхневі канали випромінювальної та безвипромінювальної рекомбінації;
- 7) кінетичні властивості поверхні, що проявляються в ємності та флуктуаційних процесах;
- 8) поверхневе розсіювання носіїв заряду;
- 9) квантування носіїв заряду в поверхневих каналах;
- 10) внутрідолинна та міждолинна релаксація носіїв заряду на поверхні;
- 11) особливості оптичних явищ у приповерхневій області кристалу.

Окрім цього, в приповерхневій області можуть грати велику роль поверхневі квазічастинки типу поверхневих фононів, екситонів, плазмонів з параметрами та дисперсією, що

відрізняються від об'ємних. Цей факт є суттєвим для оптичних процесів в приповерхневій області напівпровідника.

Так, при товщинах робочої області, близьких до довжини дифузійного зміщення, відбувається поверхнева рекомбінація, і час життя стає поверхнево-чутливим. У таких умовах стан поверхні впливає на всі нерівноважні процеси.

Якщо товщина кристалу є порівненою з дебаєвською довжиною, то рівноважні концентрації і носіїв, і відповідно, провідності постійна. Хола можуть визначатися не рівнем легування, величиною та знаком поверхневого заряду.

При розмірах робочої області порівняних з довжинами вільного пробігу відносно розсіювання імпульсу та енергії, включаються механізми поверхневого розсіювання гарячих носіїв. Це проявляється в особливостях явищ переносу як в слабких, так і в сильних електричних полях. Поверхнево-чутливими виявляються рухливість, і відповідно, величина магнітоопору,  $e \cdot r \cdot c$  Хола, та інші величини.

В тонких напівпровідникових плівках та приповерхневих каналах з довжиною порядку дебройлевської хвилі проявляються квантово-розмірні ефекти. Відбувається квантування енергетичного спектру електронів в вузьких приповерхневих потенційних ямах та інші ефекти, що призводить до осцилюючої залежності кинетичних коефіцієнтів від товщини та інших ефектів.

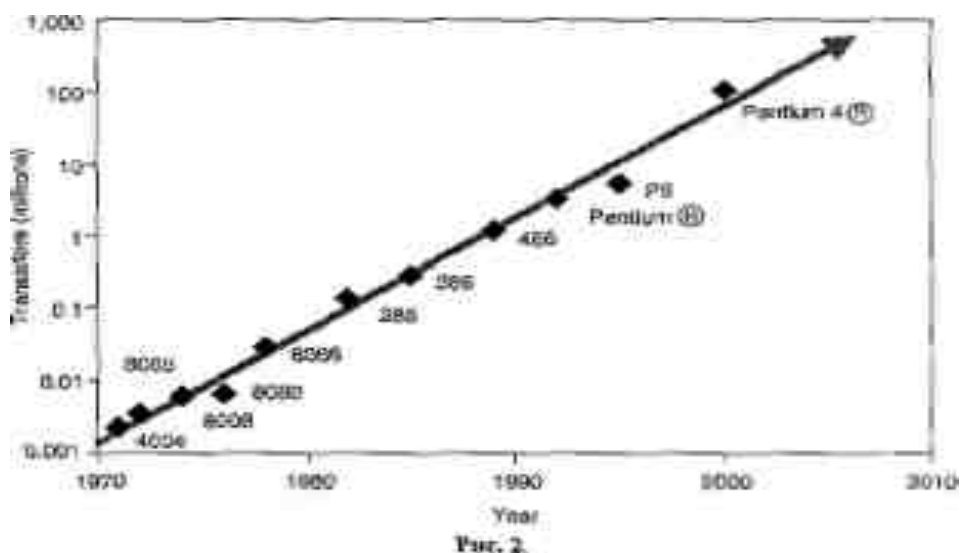
Таким чином, товщина області, яку можна вважати поверхневою в різних явищах та в різних матеріалах може відрізнятися на декілька порядків, від долей моношару до сотен та тисяч моношарів.

На теперішній час в області фізики напівпровідників досягнуті значні успіхи. Розроблена загальна феноменологічна теорія рівноважних та нерівноважних електронних процесів для експериментально обґрунтованих моделей поверхні. Великі досягнення в технології отримання та контролю атомарно-чистої та реальної поверхні напівпровідників (германію, кремнію та інш) з відтворенністю параметрів.

Особливо важливим успіхом фізики поверхні, що сильно стимулювало її подальший розвиток було створення МДН-транзисторів та розвиток інтегральних електронних мікросхем. До числа **найважливіших факторів**, що стимулюють розвиток досліджень поверхні та границь розділу є **загальна тенденція до мініатюризації напівпровідникових приладів та елементів**

**інтегральних мікросхем.** В ряді випадків геометричні розміри робочих елементів є такими, що структура поверхні та границь розділу грає визначальну роль в роботі відповідних пристроїв. Як вже було згадано вище двома домінуючими тенденціями у мікроелектроніці були мініатюризація електронних систем та зростання інформаційної щільності (густини запису інформації), що впливає з мініатюризації. Перші інтегральні схеми у 50-ті роки містили десятки елементів з розміром - 1мм. Тенденції мініатюризації призвели до сучасного розміру елементів  $\sim 70$  нм (у чіпі міститься 100 мільйонів транзисторів) і ця тенденція буде продовжуватися. Гордон Мур у 1965 році побудував залежність кількості транзисторів  $N$  на одній інтегральній схемі (чіпі, одній напівпровідниковій пластинці) від часу появи їх на ринку  $t$ , тобто залежність  $\lg N = f(t)$ . Ця залежність була прямою лінією, яку згадують у літературі як емпіричний „закон Мура" (Moore's law). На рис. 2 показано, як з роками збільшувалася кількість транзисторів на чіпі (площа чіпів з технологічних причин залишається незмінною - квадратного сантиметру).

Сучасний світовий рівень розвитку можна характеризувати мікролітографією на рівні 0.1 мкм (або на рівні  $\sim 70$  нм), кількістю елементів у 64 (128) разрядному процесорі на рівні 50-60 мільйонів елементів. В Росії створено 32 разрядний процесор з кількістю елементів 1.5 мільйона (мікролітографія 0.5 мкм). Відповідно зменшувався і розмір елементів в інтегральних схемах (рис. 3), з'явилися повідомлення про перші реалізації мікролітографії на рівні 0.07 мкм (70 нм). Такі розміри елементів призвели до потреби досліджень властивостей структур з



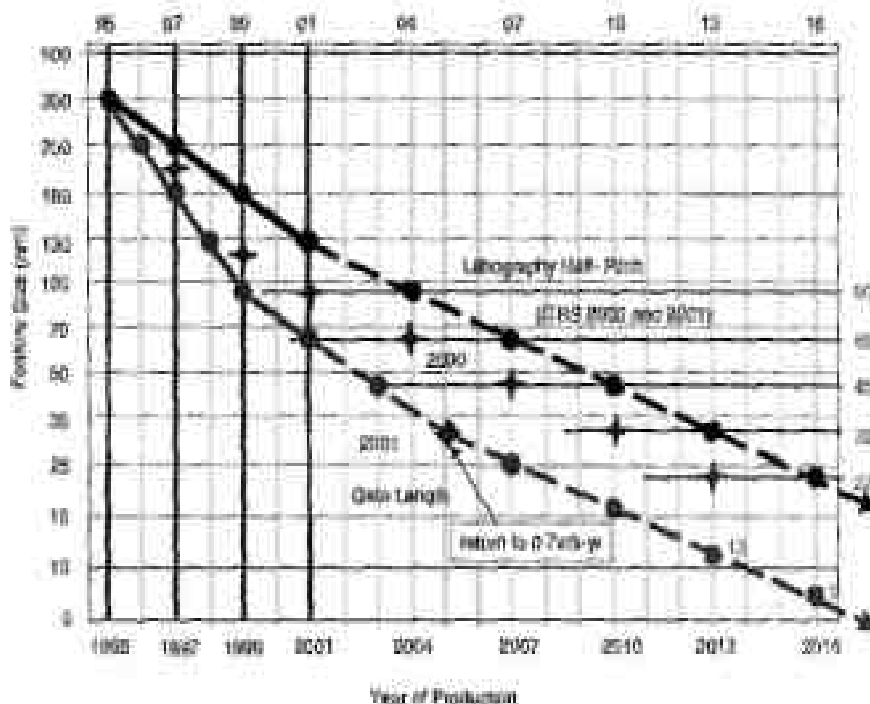


Рис. 3

нанорозмірами. Цей напрямок досліджень зараз інтенсивно розвивається - нанофізика, наноелектроніка.

В області прикладних досліджень були розроблені методи виявлення причин нестабільності та погіршення параметрів напівпровідникових приладів, пов'язаних з явищами на поверхні, що внесло суттєвий внесок в проблему підвищення надійності напівпровідникових пристроїв

*Другий напрямок* розвитку фізики поверхні об'єднує роботи по вивченню структури решітки та хімії поверхні Хімічні перетворення на поверхні охоплюють широке коло явищ. До них відносяться зміни атомної структури, тобто перебудова атомних зв'язків на поверхні, адсорбція речовини з газової або рідкої фази в різних формах, що характеризуються широким діапазоном енергій зв'язку, каталіз, утворення на поверхні другої твердої фази - окислу або іншої хімічної сполуки

Методи дослідження складу поверхонь та ідентифікації домішок, що пов'язані з поверхнею надзвичайно важливі, вони дають можливість отримання об'єктивної інформації до суттєвих уточнень модельних уявлень, відвідання помилкових і так далі. Важливість методів можна проілюструвати тим, що групи розробників методів рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, скануюча тунельна мікроскопія

(1986) отримали за розробку цих методів нобелівські премії. Цей напрямок почав розвиватися в сорокові роки і на теперішній час переживає період бурного розвитку та зростання, що по'язано з розробкою нових методів досліджень. Схеми роботи сканувальної тунельної мікроскопії та атомно силової мікроскопії по

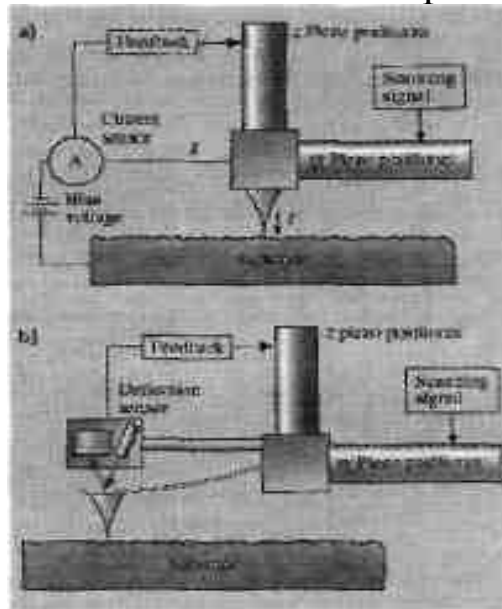


Рис. 4. Схеми роботи: сканувальної тунельної мікроскопії (а) та атомно-силової мікроскопії.

Сканувальна тунельна мікроскопія (Рис. 4а) працює тільки для провідних поверхонь, оскільки провідність потрібна для отримання тунельного струму. Атомна силова мікроскопія (АСМ, рис. 4б) була розвинута для досліджень як провідних так і непровідних поверхонь. Вістря закріплюється на гнучкому кантилеверу. Сила взаємодії між вістрям та поверхнею оцінюється за допомогою вимірювання відхилення кантилевера. Топографічне зображення поверхні отримується нанесенням цього відхилення як функції положення в площині  $x, y$ . Методи сканувальних зондових мікроскопів дають можливість отримувати зображення поверхонь, об'єктів на атомарному рівні. Як приклад можливостей СТМ наведемо зображення реконструйованої поверхні Si (111)  $7 \times 7$  (Рис. 5), яке отримане за допомогою скануючого тунельного мікроскопу. Світлі кружки - атоми Si.



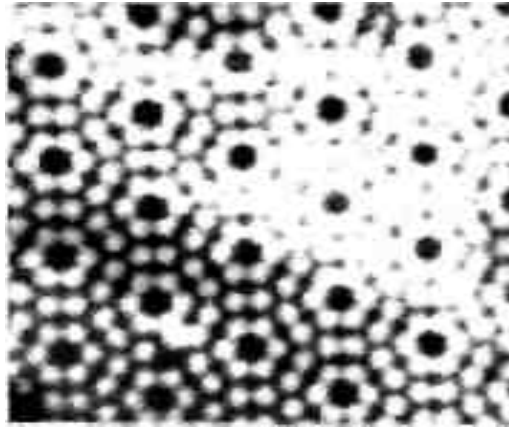


Рис. 5. Топографічне зображення реконструйованої поверхні Si (111) 7x7, яке отримане за допомогою скануючого тунельного мікроскопу.

Як інший приклад можливостей АСМ на рис. 6 приведено зображення квантових точок *InAs* отримане за допомогою атомно силової мікроскопії. Нагадаємо, що у напівпровідниках  $\lambda_B$  знаходиться в межах від 10 до 100 нм.

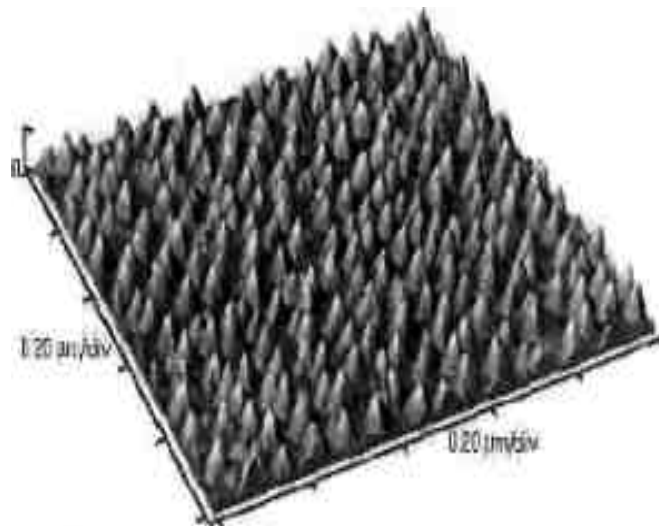


Рис. 6. Атомно силове зображення квантових точок *InAs*

Методи досліджень ґрунтуються на дослідженні електронної, іонної та фотонної емісії з поверхні твердих тіл при використанні усіх видів збудження - електронних, іонних та молекулярних пучків, електромагнітного випромінювання, електричного поля та нагріву. Оскільки концентрація атомів в приповерхневих фазах, як правило є меншою ніж в об'ємі матеріалу, то не потребує різкого підвищення, чутливості методів структурного та елементного аналізу. Зрозуміло також, що для правильної інтерпретації експериментальних даних необхідно досконале розуміння метода, методики, пристроя або апаратури та об'єкту, що вивчається.

При цьому також дуже важливо комплексне використання різних

методів та методік. Використання одного метода може привести до помилкових висновків. Наприклад, за допомогою електронної Оже-спектроскопії (одного з методів аналізу поверхні) було показано, що багато висновків про чистоту поверхні, що були зроблені на основі відтворюваності картин ДПЕ (дифракція повільних електронів), були помилковими. І навпаки, виявилось, що поверхні оброблені шляхом простої хімічної чистки та знегаживання (що вважалися "брудними") виявилися "чистими". Найважливіші моменти, які потрібно враховувати є наступними: 1) переваги та недоліки різних методів, чим вони обумовлені. 2) як порівнювати результати, що отримані різними методами? 3) в якій мірі можливості різних методів є обмеженими фізичними принципами, що лежать в їх основі? Тому експериментальне визначення складу поверхні розділу стає необхідною частиною будь якого серйозного експериментального дослідження поверхні твердого тіла.

Якісний та кількісний елементний склад поверхні та адсорбційних покриттів можна визначити методами електронної спектроскопії, в основі яких вивчення енергетичного спектру вторинних електронів для наведених вище збуджень Це - електронна Оже-спектроскопія, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, спектроскопія розсіювання повільних та швидких іонів та інші.

Для хімічного аналізу поверхні широко використовується група методів, що ґрунтується на дослідженні спектра мас вторинних іонів при іонному бомбардуванні поверхні - маспектрометрія вторинних іонів.

Кристалічна структура поверхні, геометричне положення та природа дефектів досліджується методами дифракції повільних іонів, електронної мікроскопії, мікроскопії атомних сил та тунельної мікроскопії. Можливості сучасних методів досліджень проілюструємо на прикладі тунельної мікроскопії. Виявляється можливим за допомогою цього методу пересувати окремі атоми по поверхні, утворювати різні поверхневі структури, нанозображення. Приклад такого зображення показаний на рис 7.



Рис. 7. букви "NTT" з нанометровими розмірами, що були записані на поверхні шару  $\text{Ag}_x\text{Se}$ . Рамка розміром 176 нм на 149 нм.

Два наведених вище напрямки в фізиці поверхні розвивалися паралельно і у кожному досягнут значний прогрес. Об'єднання таких взаємодоповнюючих підходів до дослідження фізичних явищ на поверхні сприяє побудові їх єдиної картини та поглибленню розуміння їх природи.