

P 3359/84

**ZESZYTY
NAUKOWE
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ**

JACEK SZUBER

**NIESTECHIOMETRIA, PRZEBUDOWA STRUKTURALNA
I WŁASNOŚCI ELEKTRONOWE POWIERZCHNI ARSENKU GALU**

MATEMATYKA-FIZYKA

**Z. 44
GLIWICE
1984**



P.3359/84

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 797

MATEMATYKA-FIZYKA

ZESZYT CZTERDZIESTY CZWARTY

JACEK SZUBER

**NIESTECHIOMETRIA, PRZEBUDOWA
STRUKTURALNA I WŁASNOŚCI ELEKTRONOWE
POWIERZCHNI ARSENKU GALU**

GLIWICE 1984

OPINIODAWCY:

Prof. dr hab. inż. Jerzy Strojek

Prof. dr hab. Józef Wojaś

KOLEGIUM REDAKCYJNE

Wiesław Gabzdyl (redaktor naczelny), Sławomir Kończak (redaktor działu),
Elżbieta Stinzing (sekretarz redakcji)

OPRACOWANIE REDAKCYJNE

Kazimiera Rymarz

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0072-470X

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej
ul. Kujawska 3, 44-100 Gliwice

Nakł. 150+85 Ark. wyd. 4.33 Ark. druk. 5.375 Papier offset, kl. III, 70x100, 70 g
Oddano do druku 27.02.84 Podpis. do druku 20.03.84 Druk ukończ. w maju 1984
Zam 358/84 U-24 Cena zł 43,-

Skład, fotokopie, druk i oprawę
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

SPIS TREŚCI

	Str.
1. Przedmiot, cel i zakres pracy	5
2. Podstawy teoretyczne i możliwości badawcze wykorzystanych metod doświadczalnych	10
2.1. Spektroskopia elektronów Augera (AES)	10
2.2. Spektroskopia wydajności kwantowej fotoemisji (PYS)	23
2.3. Spektroskopia fotonapięcia powierzchniowego (SPVS)	35
3. Aparatura pomiarowa i metodyka badań	43
3.1. Aparatura pomiarowa	43
3.2. Metodyka badań	51
4. Wyniki badań własnych	53
5. Dyskusja wyników badań własnych	69
6. Podsumowanie i uwagi końcowe	78
Literatura	80
Streszczenia	84

1. PRZEDMIOT, CEL I ZAKRES PRACY

Intensywny rozwój mikroelektroniki półprzewodnikowej, obserwowany zwłaszcza w ostatnich latach, jest powodem wzrastającego zainteresowania współczesnej fizykochemii ciała stałego własnościami fizykochemicznymi powierzchni półprzewodników [1-5]. Działanie bowiem więzkości współczesnych przyrządów półprzewodnikowych opiera się na procesach elektronowych zachodzących na powierzchni oraz w przypowierzchniowym obszarze półprzewodnika [6-9]. O przebiegu tych procesów decydują z kolei własności elektronowe rzeczywistej powierzchni półprzewodnika, będące bezpośrednią konsekwencją jej niejednorodności elektronowej, strukturalnej i chemicznej.

Niejednorodność elektronowa rzeczywistej powierzchni półprzewodnika jest związana z obecnością na niej, wytworzonych w wyniku przerwania periodyczności sieci krystalicznej na powierzchni kryształu, zerwanych wiązań powierzchniowych. Przyczyną niejednorodności elektronowej rzeczywistej powierzchni półprzewodnika są także powierzchniowe defekty elektronowe (dziury i elektrony przewodnictwa) będące termodynamicznymi defektami równowagowymi występującymi zarówno w objętości, jak i na powierzchni kryształu.

Niejednorodność strukturalna rzeczywistej powierzchni półprzewodnika jest natomiast związana z obecnością na niej makroskopowych i mikroskopowych defektów strukturalnych. Makroskopowe defekty strukturalne, do których należą między innymi uskoki powierzchniowe, szczeliny, pęknięcia, pory oraz jamy trawienia są wywołane niektórymi rodzajami obróbki technologicznej powierzchni kryształu i można je wyeliminować z rzeczywistej powierzchni półprzewodnika za pomocą określonych, selektywnych procesów technologicznych. Mikroskopowymi defektami strukturalnymi rzeczywistej powierzchni półprzewodnika są natomiast luki atomowe (defekty Schottky'ego) oraz atomy w położeniach międzywęzłowych (defekty Frenkla) obecne zarówno w objętości, jak i na powierzchni kryształu. Są one termodynamicznymi defektami równowagowymi i ich koncentracja zależy tylko od temperatury kryształu oraz energii aktywacji ich tworzenia. Do mikroskopowych defektów strukturalnych na rzeczywistej powierzchni półprzewodnika należą również, charakterystyczne dla powierzchni półprzewodników o koordynacji tetraedycznej, tzw. powierzchnie przebudowane (nadstruktury powierzchniowe), tzn. takie, w których stałe sieciowe w płaszczyźnie powierzchni są wielokrotnością stałych sieciowych płaszczyzn atomowych o identycznych wektorach Millera, znajdujących się w objętości kryształu. Stopień przebudowy rzeczywistej powierzchni półprzewodnika zależy od konkretnych warunków

technologicznych w jakich była ona przygotowywana i może ulec zmianie pod wpływem warunków zewnętrznych, np. temperatury.

Niejednorodność chemiczna rzeczywistej powierzchni półprzewodnika jest natomiast wynikiem nieuniknionej adsorpcji na powierzchni kryształu w wyniku jej kontaktu z otoczeniem innym niż idealna próżnia aktywnych składników zarówno roztworów chemicznych w trakcie wstępnej mechaniczno-chemicznej obróbki rzeczywistej powierzchni półprzewodnika, jak i otaczającej zawsze powierzchnię kryształu określonej atmosfery gazowej.

Niejednorodność elektronowa, strukturalna i chemiczna rzeczywistej powierzchni półprzewodnika, sięgająca zwykle w jego obszar przypowierzchniowy, determinuje jej własności elektronowe. Jest ona bowiem źródłem dodatkowych, powierzchniowych stanów energetycznych elektronu w kryształach zlokalizowanych w przerwie energetycznej i w górnej części pasma walencyjnego widma energetycznego kryształu. W wyniku ich obsadzenia na powierzchni półprzewodnika indukuje się ładunek powierzchniowy a jego konsekwencją jest wytworzenie się przy powierzchni półprzewodnika obszaru powierzchniowego ładunku przestrzennego, który decyduje o przebiegu procesów elektronowych zachodzących na powierzchni i w przypowierzchniowym obszarze półprzewodnika, na których opiera się z kolei działanie wiążezości współczesnych przyrządów półprzewodnikowych.

Niejednorodność elektronowa, strukturalna i chemiczna rzeczywistej powierzchni półprzewodnika jest zagadnieniem istotnym a jednocześnie wyjątkowo złożonym zwłaszcza w odniesieniu do powierzchni dwukładnikowych półprzewodników grupy III-V [10, 11]. Odnosi się to szczególnie do polarnych powierzchni (100) oraz (111) tych półprzewodników. Niepolarne powierzchnie (110) półprzewodników grupy III-V można bowiem stosunkowo łatwo uzyskać w postaci atomowo czystej w wyniku łupania monokryształu w bardzo wysokiej próżni. Wykazuje ona przy tym stechiometrię powierzchniową i posiada nieprzebudowaną strukturę kryystaliczną. Powierzchnie polarne półprzewodników grupy III-V, a zwłaszcza powierzchnia (100), są wyjątkowo trudnymi obiektami badawczymi, gdyż w procesie ich wytwarzania w postaci atomowo czystej, co ma miejsce w podwyższonej temperaturze i w bardzo wysokiej próżni, wykazują one naturalną tendencję do niestechiometrii powierzchniowej, która jest przyczyną ich przebudowy strukturalnej, co w istotny sposób zmienia ich własności elektronowe. Problem ten w przypadku polarnej powierzchni (100)GaAs ma nie tylko istotne znaczenie poznawcze, gdyż znalazło ono ostatnio także zastosowanie w technologii wytwarzania wysokoczęstotliwościowych diod i tranzystorów polowych [12] oraz jako podłoże do wytwarzania monokryształów GaAs metodą epitaksji molekularnej (MBE-Molecular Beam Epitaxy) [13].

Własności fizykochemiczne polarnej powierzchni (100)GaAs stały się przedmiotem wzrastającego zainteresowania fizykochemii powierzchni półprzewodników dopiero w ostatnich kilku latach [14]. W postaci atomowo czystej można ją wytworzyć zasadniczo w wyniku oczyszczenia tzw. realnej

powierzchni (100)GaAs, będącej wynikiem wstępnej mechaniczno-chemicznej obróbki powierzchni kryształu [15, 16]. Realna powierzchnie (100)GaAs pokryta jest zawsze amorficznym tlenkiem naturalnym zawierającym nie tylko różnego rodzaju tlenki arsenu i galu nasycone parą wodną ale także powierzchniowe makroskopowe defekty strukturalne oraz różnego rodzaju zanieczyszczenia zarówno nieorganiczne, jak i organiczne. Jego grubość i skład chemiczny zależą w istotny sposób od zastosowanej technologii jej przygotowania [17-24].

Najbardziej efektywną metodą oczyszczenia realnej powierzchni (100)GaAs jest jej trawienie jonowe połączone z wygrzaniem kryształu w bardzo wysokiej próżni w temperaturze ok. 850 K [25-30]. Otrzymana w wyniku tego procesu atomowo czysta powierzchnie (100)GaAs jest jednak zbyt mocno zdefektowana i w związku z tym nie może być praktycznie wykorzystywana w technologii wytwarzania na jej bazie współczesnych przyrządów półprzewodnikowych.

Atomowo czystą powierzchnię (100)GaAs pozbawioną w dodatku powierzchniowych defektów strukturalnych można natomiast otrzymać w wyniku termicznej obróbki realnej powierzchni (100)GaAs wiązką elektronową w bardzo wysokiej próżni w temperaturze ok. 800 K [31-34]. W trakcie oczyszczenia realnej powierzchni (100)GaAs opisanymi wyżej metodami, ze wzrostem temperatury wygrzewania kryształu w bardzo wysokiej próżni zechodzi jednak, jak wykazały badania przeprowadzone metodami spektroskopii elektronów Augera (AES-Auger Electron Spectroscopy) [25-32] oraz rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (ESCA-Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) [33, 34], stopniowa desorpcja z realnej powierzchni (100)GaAs nie tylko pary wodnej i tlenu ale również powierzchniowych tlenków arsenu, które w przeciwieństwie do powierzchniowych tlenków galu łatwiej ulegają desorpcji z powierzchni kryształu niż dysekcji termicznej. Jest to przyczyną stopniowego zmniejszenia się, ze wzrostem temperatury wygrzewania próżniowego, koncentracji atomów As w powierzchniowej monowarstwie kryształu, co prowadzi, jak wykazały badania przeprowadzone metodami dyfrakcji elektronów powolnych (LEED-Low Energy Electron Diffraction) [25-29] i dyfrakcji wysokoenergetycznych elektronów odbitych (RHEED-Reflected High Energy Electron Diffraction) [31, 32], do przebudowy strukturalnej powierzchni (100)GaAs do kilku kolejnych nadstruktur powierzchniowych coraz to uboższych w atomy As w powierzchniowej monowarstwie kryształu. Podobną sekwencję zmian koncentracji atomów As w monowarstwie powierzchniowej i struktury krystalicznej ze wzrostem temperatury wygrzewania kryształu w bardzo wysokiej próżni stwierdzono ostatnio również dla powierzchni (100)GaAs otrzymanej metodą epitaksji molekularnej [35-40].

Określenie ścisłych korelacji pomiędzy niestechiometrią i przebudową strukturalną powierzchni (100)GaAs jest istotnym i cennym, zwłaszcza dla technologii elektronowej, osiągnięciem fizykochemii powierzchni półprzewodników ostatnich lat. Jak dotychczas, nie podjęto natomiast próby okre-

ślenia korelacji pomiędzy niestechiometrią i przebudową strukturalną a własnościami elektronowymi powierzchni (100)GaAs, zwłaszcza jej strukturę pasmową, które umożliwiłyby lepsze zrozumienie natury fizykochemicznej procesów elektronowych zachodzących zarówno na powierzchni (100)GaAs, jak i w jej przypowierzchniowym obszarze odgrywających właśnie decydującą rolę w pracy wytworzonych na jej bazie współczesnych przyrządów półprzewodnikowych. W dotychczasowych bowiem badaniach własności elektronowych powierzchni (100)GaAs, przeprowadzonych zresztą jedynie metodami spektroskopii rozkładu energetycznego fotoelektronów (UPS - Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) [37, 40-44], spektroskopii strat energetycznych elektronu (ELS - Electron Loss Spectroscopy) [39, 45, 46] oraz metodę kontaktowej różnicy potencjałów (CPD - Contact Potential Difference) [39, 47-49] w większości przypadków nie określano jednocześnie ani składu chemicznego, ani struktury krystalicznej badanej powierzchni (100)GaAs, co uniemożliwiło praktycznie wiarygodną interpretację fizykochemiczną uzyskanych wyników.

Głównym celem niniejszej pracy jest próba wyjaśnienia wpływu niestechiometrii i przebudowy strukturalnej na własności elektronowe powierzchni (100)GaAs. Ze względu na to, że struktura krystaliczna powierzchni (100)GaAs, jak wykazały wcześniejsze badania przedstawione w literaturze, jest jednoznacznie określona przez jej skład chemiczny (niestechiometrię), w badaniach własnych autora skoncentrowano się zasadniczo na próbie określenia wpływu właśnie niestechiometrii na własności elektronowe powierzchni (100)GaAs, a zwłaszcza na podstawowe parametry jej struktury pasmowej: pracę wyjścia, energię jonizacji, wielkość zagięcia pasm energetycznych (potencjał powierzchniowy), powinowactwo elektronowe oraz rozkład energetyczny obsadzonych stanów powierzchniowych zlokalizowanych w przerwie energetycznej i w górnej części pasma walencyjnego na przykładzie realnej powierzchni (100)GaAs poddanej procesowi obróbki termicznej wiązki elektronowej w bardzo wysokiej próżni.

W badaniach wykorzystano trzy spośród pięciu opracowanych i zestawionych w ramach oryginalnego spektrometru elektronowego metod badawczych do jednoczesnego badania składu chemicznego, struktury krystalicznej i własności elektronowych powierzchni półprzewodników zarówno w warunkach bardzo wysokiej próżni, jak i w określonych atmosferach gazowych. W badaniach składu chemicznego (niestechiometrii) powierzchni (100)GaAs wykorzystano spektroskopię elektronów Augera (AES), natomiast w badaniach jej własności elektronowych wykorzystano dwie wzajemnie uzupełniające się metody badawcze: spektroskopię wydajności kwantowej fotoemisji (PYS - Photoemission Yield Spectroscopy) oraz spektroskopię fotonapięcia powierzchniowego (SPVS - Surface Photovoltage Spectroscopy).

Wyniki badań własnych autora przedstawione w prezentowanej pracy zostały już wcześniej opublikowane w specjalistycznych czasopiśmie krajowych i zagranicznych. Prezentowana praca stanowi próbę ich syntetycznego i z perspektywy czasu krytycznego ujęcia.

W rozdziale drugim omówiono w skrócie podstawy teoretyczne i możliwości badawcze wykorzystanych metod doświadczalnych. W rozdziale trzecim opieeno szczegółowo opracowany i zestawiony przez autora oryginalny spektrometr elektronowy wykorzystany w badaniach oraz metodykę tych badań. Wyniki badań własnych przedstawiono w rozdziale czwartym, natomiast rozdział piąty poświęcono na ich dyskusję na tle dostępnych informacji literaturowych. W rozdziale szóstym zamieszczono podsumowanie i uwagi końcowe.

2. PODSTAWY TEORETYCZNE I MOŻLIWOŚCI BADAWCZE WYKORZYSTANYCH METOD DOŚWIADCZALNYCH

W badaniach własnych autora przedstawionych w niniejszej rozprawie wykorzystano nowoczesne metody doświadczalne opracowane i zastosowane w badaniach powierzchni ciała stałego dopiero w ostatnich latach. Ze względu na brak w literaturze polekiej poświęconych im opracowań przeglądowych, z wyjątkiem spektroskopii elektronów Augera, w rozdziale tym w związku z tym przedstawione zostaną w skróconej formie podstawy teoretyczne i możliwości badawcze wykorzystanych metod doświadczalnych, aby z jednej strony pełniej uzasadnić ich wybór w badaniach własnych autora a z drugiej strony, aby praca niniejsza mogła być jednocześnie źródłem podstawowych informacji o nich.

2.1. Spektroskopia elektronów Augera (AES)

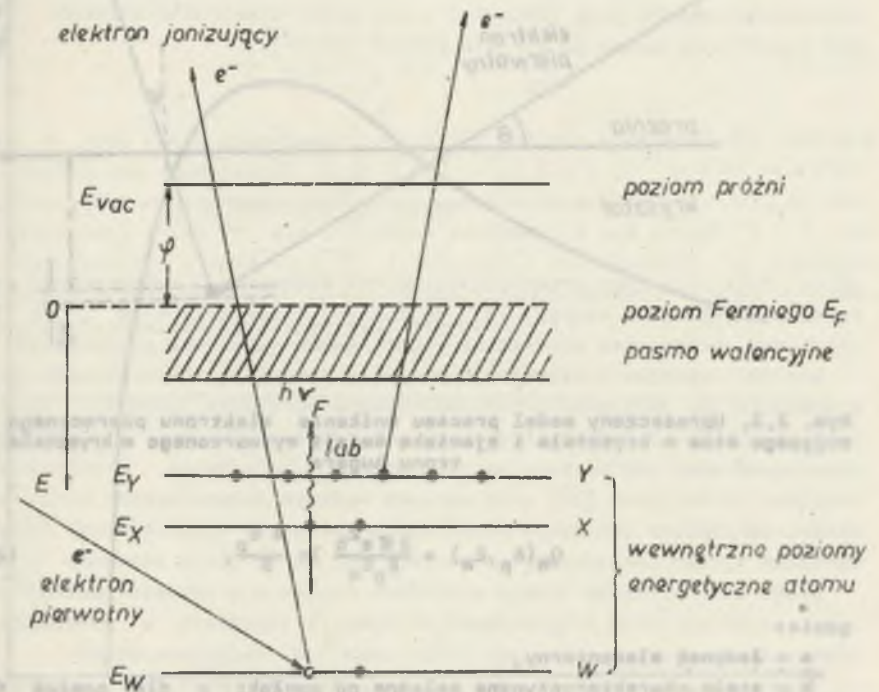
2.1.1. Podstawy teoretyczne spektroskopii elektronów Augera (AES)

Spektroskopia elektronów Augera (AES) wykorzystuje zjawisko emisji ze zjonizowanego atomu w kryształach, w wyniku bezpromienistego przegrupowania elektronów w tym atomie, tzw. elektronu Augera [50-52]. Zgodnie z modelem teoretycznym opracowanym zasadniczo przez Changa [53, 54], Palmberga [55, 56] oraz Bauera [57] można wyróżnić cztery kolejno i niezależnie następujące po sobie etapy tego zjawiska, którymi są:

- jonizacja wewnętrznego poziomu energetycznego wybranego atomu w kryształach przez padający na jego powierzchnię elektron pierwotny lub jon o określonej energii,
- utworzenie w zjonizowanym atomie w kryształach w wyniku bezpromienistego przegrupowania jego elektronów tzw. elektronu Augera,
- transport wytworzonego w kryształach elektronu Augera do jego powierzchni,
- wydostanie się wytworzonego w kryształach i dochodzącego do jego powierzchni elektronu Augera na zewnątrz kryształach.

Pierwszy etap zjawiska emisji elektronu Augera z kryształach polega na jonizacji wewnętrznego poziomu energetycznego wybranego atomu w kryształach przez padający na jego powierzchnię elektron pierwotny o określonej energii. Prawdopodobieństwo jonizacji wewnętrznego poziomu energetycznego W o energii E_W w atomie w kryształach, której uproszczony schemat piaso-

elektron Augera (WXY)



Rys. 2.1. Uproszczony schemat poziomów energetycznych elektronu w kryształach i model pasmowy zjawiska emisji elektronu Augera z kryształach [73]

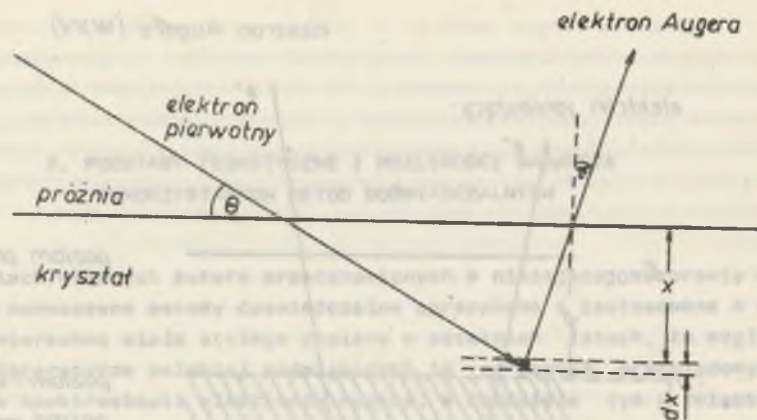
wy przedstawia rys. 2.1, na głębokości x przez padający na powierzchnię kryształach pod kątem θ elektron pierwotny o energii E_p , jak to ilustruje z kolei rys. 2.2, można przybliżyć wyrażeniem [58]:

$$Q'_W(E_p, E_W, \theta, x) \propto Q_W(E_p, E_W) \cdot P(E_p, \theta, x) \cdot r_p(E_p, E, \theta, x) \quad (2.1.1)$$

gdzie:

- $Q_W(E_p, E_W)$ - prawdopodobieństwo powstania luki w atomie na jego wewnętrznym poziomie energetycznym W,
- $P(E_p, \theta, x)$ - prawdopodobieństwo osiągnięcia przez padający na powierzchnię kryształach pod kątem θ elektron pierwotny o energii E_p głębokości x w kryształach,
- $r_p(E_p, E, \theta, x)$ - czynnik jonizacji elektronami walecznie rozproszonymi.

Prawdopodobieństwo powstania luki w atomie na jego wewnętrznym poziomie energetycznym W, czyli tzw. przekrój czynny na jonizację poziomu energetycznego W zależy od jego energii E_W oraz energii E_p elektronu pierwotnego i można go wyrazić wzorem [59]:



Rys. 2.2. Uproszczony model procesu wnikania elektronu pierwotnego jonizującego atom w kryształ i zjawiska emisji wytworzonego w kryształ elektronu Augera

$$Q_W(E_p, E_W) = \frac{2\pi e^2 b}{E_p E_W} \ln \frac{4 E_p}{B}, \quad (2.1.2)$$

gdzie:

e - ładunek elementarny,

b - stała charakterystyczna zależna od powłoki; x dla powłok K i L wynosi odpowiednio 0.35 oraz 0.25,

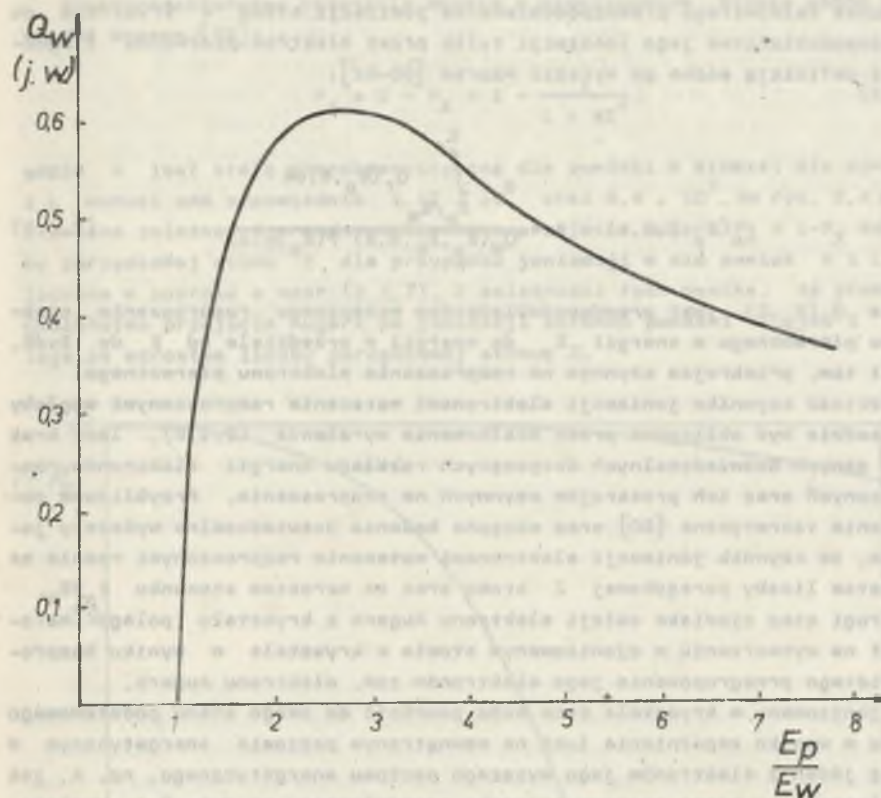
$$B = (1.65 + 2.35 e (1 - \frac{E_p}{E_W})) E_W$$

Wyrażenie (2.1.2) można przybliżyć zależnością [60]:

$$Q_W(E_p, E_W) \cdot E_W^2 \propto f(\frac{E_p}{E_W}), \quad (2.1.3)$$

której przebieg przedstawia rys. 2.3. Wynika z niej, że przekrój czynny na jonizację $Q_W(E_p, E_W)$ wewnętrznego poziomu energetycznego W w atomie ma swoje maksimum dla $E_p \sim 3 E_W$ i szybko maleje do zera w przypadku, gdy $\frac{E_p}{E_W} \rightarrow 1$. Jest to przyczyną, że elektron pierwotny o energii $E_p \leq 2$ keV, zwykle stosowanej w spektroskopii elektronów Augera, jest w stanie zjonizować tylko powłokę K atomów o liczbie porządkowej $Z \leq 14$ (Si), tylko powłokę L atomów o liczbie porządkowej $Z \leq 38$ (Sr) oraz tylko powłokę M atomów o liczbie porządkowej $Z \leq 76$ (Os).

Prawdopodobieństwo osiągnięcia przez padający na powierzchnię kryształu pod kątem θ elektron pierwotny o energii E_p głębokości x w kryształ można natomiast przybliżyć wzorem:



Rys. 2.3. Zależność przekroju czynnego na jonizację wewnętrznego poziomu energetycznego W w atomie o energii E_W od stosunku E_p/E_W , gdzie E_p jest energią elektronu pierwotnego [60]

$$P(E_p, \theta, x) \propto e^{-\frac{x}{L_p(E_p, \theta)}} \quad (2.1.4)$$

gdzie $L_p(E_p, \theta)$ jest charakterystyczną głębokością penetracji pierwotnego elektronu w kryształ. Zależy ona od średniej drogi swobodnej elektronu pierwotnego w kryształ $l_p(E_p)$ oraz od kąta padania pierwotnej wiązki elektronowej na powierzchnię kryształu i można ją wyrazić wzorem:

$$L_p(E_p, \theta) = l_p(E_p) \sin \theta \quad (2.1.5)$$

Czynnik jonizacji elektronami w znacznym stopniu rozproszonymi uwzględnia natomiast udział w procesie jonizacji atomu w kryształ również w znacznym stopniu rozproszony elektron pierwotny, przy czym jest on zdefiniowany jako

stosunek całkowitego prawdopodobieństwa jonizacji atomu w kryształe do prawdopodobieństwa jego jonizacji tylko przez elektron pierwotny i zgodnie z definicją można go wyrazić wzorem [60-62]:

$$r_p(E_p, E, \theta, x) = 1 + \frac{\int_{E_p}^E Q_r(E_p, E) dE}{Q_w(E_p, E_w, \theta, x) P(E_p, \theta, x)} \quad (2.1.6)$$

gdzie $Q_r(E_p, E)$ jest prawdopodobieństwem wstecznego rozproszenia elektronu pierwotnego o energii E_p do energii w przedziale od E do $E+dE$, czyli tzw. przekrojem czynnym na rozpraszanie elektronu pierwotnego.

Wartość czynnika jonizacji elektronami wstecznie rozproszonymi mogłaby w zasadzie być obliczona przez scałkowanie wyrażenia (2.1.6), lecz brak jest danych doświadczalnych dotyczących rozkładu energii elektronów rozproszonych oraz ich przekrojów czynnych na rozpraszanie. Przybliżone obliczenia teoretyczne [60] oraz wstępne badania doświadczalne wykazały jedynie, że czynnik jonizacji elektronami wstecznie rozproszonymi rośnie ze wzrostem liczby porządkowej Z atomu oraz ze wzrostem stosunku E_p/E_w .

Drugi etap zjawiska emisji elektronu Augera z kryształu polega natomiast na wytworzeniu w zjonizowanym atomie w kryształe w wyniku bezpromienistego przegrupowania jego elektronów tzw. elektronu Augera.

Zjonizowany w kryształe atom może powrócić do swego stanu podstawowego tylko w wyniku zapełnienia luki na wewnętrznej poziomie energetycznym w przez jeden z elektronów jego wyższego poziomu energetycznego, np. X , jak to ilustruje schemat pasmowy zjawiska przedstawiony na rys. 2.1. Uwolniona przy tym energia $\Delta E = E_w - E_x$ może zostać między innymi przekazana innemu elektronowi z wyższego poziomu energetycznego atomu np. Y , który dzięki temu opuści atom. Proces ten nazywany jest procesem lub przejściem Augera, a wyemitowany w ten sposób z atomu elektron - elektronem Augera.

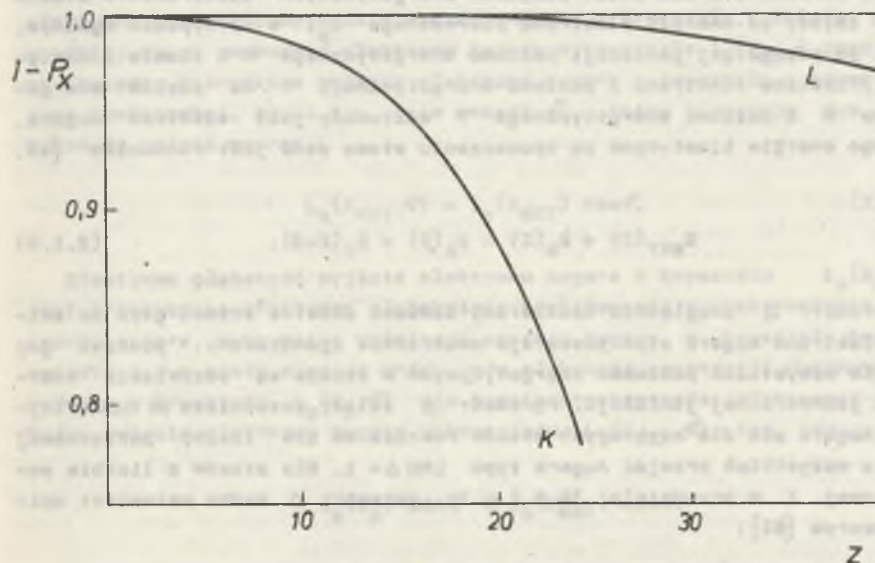
Energia uwolniona w wyniku obsadzenia luki w zjonizowanym atomie na jego wewnętrznej poziomie energetycznym W przez elektron z jego wyższego poziomu energetycznego X może być jednak również wypromieniowana z atomu, jak to również ilustruje schemat pasmowy przedstawiony na rys. 2.1, w postaci kwantu charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego $h\nu_F$. Emisja elektronu Augera ze zjonizowanego atomu jest więc zjawiskiem konkurencyjnym w stosunku do fluorescencji rentgenowskiej.

Zarówno prawdopodobieństwo emisji ze zjonizowanego atomu elektronu Augera P_A jak i prawdopodobieństwo emisji ze zjonizowanego atomu kwantu charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego P_X , które oczywiście muszą spełniać związek $P_A + P_X = 1$, zależą w dosyć złożony sposób od liczby porządkowej atomu Z a pośrednio również od energii E_p elektronu pierwotnego.

Prawdopodobieństwo przejścia Augera w zjonizowanym atomie można przybliżyć wzorem [52]:

$$P_A = 1 - P_X = 1 - \frac{1}{1 + aZ^4} \quad (2.1.7)$$

gdzie a jest stałą charakterystyczną dla powłoki w atomie; dla powłok K i L wynosi ona odpowiednio $1.12 \cdot 10^6$ oraz $6.4 \cdot 10^7$. Na rys. 2.4 przedstawiono zależności prawdopodobieństwa przejścia Augera $P_A = 1 - P_X$ od liczby porządkowej atomu Z dla przypadku jonizacji w nim powłok K i L , obliczone w oparciu o wzór (2.1.7). Z zależności tych wynika, że prawdopodobieństwo przejścia Augera po jonizacji zarówno powłoki K , jak i L maleje ze wzrostem liczby porządkowej atomu Z .



Rys. 2.4. Zależność prawdopodobieństwa przejścia Augera $P_A = 1 - P_X$ od liczby porządkowej atomu Z dla przypadku jonizacji w nim powłok K i L [52]

Jak wykazano wcześniej, elektron pierwotny o energii $E_p \leq 2$ keV, stosowanej zwykle w spektroskopii elektronów Augera, jest w stanie zjonizować tylko powłokę K atomów o liczbie porządkowej $Z < 14$ oraz tylko powłokę L atomów o liczbie porządkowej $Z \leq 38$. Z zależności przedstawionych na rys. 2.4 wynika więc, że prawdopodobieństwo przejścia Augera po jonizacji w atomie powłoki K i L elektronem pierwotnym o energii $E_p \leq 2$ keV jest większe od 0.96. Można przypuszczać, że prawdopodobieństwo przejścia Augera po jonizacji w atomie powłoki M elektronem pierwotnym o energii $E_p \leq 2$ keV jest jeszcze większe.

Przejście Augera i będący jego wynikiem elektron Augera oznacza się symbolicznie za pomocą trzech liter WXY, które określają trzy kolejne poziomy energetyczne w atomie, biorące udział w procesie Augera [53, 54]. Do zapisu przejść oraz elektronów Augera stosuje się symbolikę zapożyczoną ze spektroskopii rentgenowej. Wewnętrzne, jonizowane poziomy energetyczne atomu oznaczają się K, L, M, N oraz O. Sprzężenia spinowo-orbitalne wyższych podpoziomów energetycznych atomu oznaczają się natomiast L_I , L_{II} , L_{III} , M_I , M_{II} , M_{III} itd.

Dla atomów w kryształach mogą zachodzić również przejścia z udziałem elektronów z pasma walencyjnego. Tego rodzaju procesy oznaczają się WXV lub WVW w zależności od tego, ile elektronów z pasma walencyjnego bierze udział w przejściach.

Energia kinetyczna elektronu Augera po opuszczeniu atomu jest oczywiście określona przez układ poziomów energetycznych elektronów w atomie i nie zależy od energii elektronu pierwotnego E_p . W przypadku ogólnym, jeśli po pierwotnej jonizacji poziomu energetycznego W w atomie i następnym przeskoku elektronu z poziomu energetycznego X na poziom energetyczny Y z poziomu energetycznego Y emitowany jest elektron Augera, to jego energia kinetyczna po opuszczeniu atomu dana jest równaniem [53, 54]:

$$E_{WXY}(Z) = E_W(Z) - E_X(Z) - E_Y(Z+\Delta). \quad (2.1.8)$$

Parametr Δ uwzględnia nadmiarowy ładunek dodatni atomu, gdyż po emisji elektronu Augera atom pozostaje dwukrotnie zjonizowany, podczas gdy energie wszystkich poziomów energetycznych w atomie są oczywiście energiami jednokrotnej jonizacji. Parametr Δ zależy zasadniczo od typu przejścia Augera ale dla niektórych atomów również od ich liczby porządkowej Z. Dla wszystkich przejść Augera typu LMN $\Delta = 1$. Dla atomów o liczbie porządkowej Z w przedziale $36 \leq Z \leq 71$ parametr Δ można natomiast opisać wzorem [63]:

$$\Delta = 0.69 + 0.85 \frac{71-Z}{35}. \quad (2.1.9)$$

Powyższe rozważenie odnosi się tylko do atomu swobodnego. Energia elektronu Augera emitowanego z atomu w kryształach zależy dodatkowo również od energii i charakteru wiązania chemicznego, jakie tworzy atom w kryształach ze swoimi najbliższymi sąsiadami. Zmienia się bowiem w tym przypadku położenie energetyczne jego wewnętrznych poziomów, co prowadzi do tzw. przesunięcia chemicznego energii emitowanego z atomu elektronu Augera, które może dochodzić nawet do kilku eV [64].

Trzeci etap zjawiska emisji elektronu Augera z kryształu to transport wytworzonego w kryształach elektronu Augera do jego powierzchni.

Wytworzony w kryształach w wyniku bezpromiennego przegrupowania elektronów w zjonizowanym atomie elektron Augera poruszając się do powierzchni kryształu może stracić część swojej początkowej energii kinetycznej E_{WXY} na skutek rozproszeń na sąsiednich elektronach kryształu. Prawdopodobieństwo osiągnięcia przez wytworzony w kryształach, w przypowierzchniowym obszarze na głębokości x, elektron Augera o początkowej energii kinetycznej E_{WXY} powierzchni kryształu bez istotnych strat energii można opisać przybliżonym wyrażeniem [54]:

$$D(E_{WXY}, x) \propto e^{-\frac{x}{L_0(E_{WXY}, \theta)}}, \quad (2.1.10)$$

gdzie $L_0(E_{WXY}, \theta)$ jest tzw. charakterystycznym prawdopodobieństwem rozproszczenia elektronu Augera w kryształach, które określa się często jako tzw. efektywną głębokość wyjścia elektronu Augera z kryształu. Zależy ona od średniej drogi swobodnej elektronu Augera w kryształach $l_a(E_{WXY})$ oraz od kąta pomiędzy kierunkiem wyjścia elektronu Augera z kryształu i normalną do jego powierzchni, czyli tzw. kąta emisji θ , który ilustruje rys. 2.2 i można ją opisać wzorem:

$$L_0(E_{WXY}, \theta) = l_a(E_{WXY}) \cos \theta. \quad (2.1.11)$$

Efektywną głębokość wyjścia elektronu Augera z kryształu $L_0(E_{WXY}, \theta)$ jest praktycznie efektywną głębokością analizowania w spektroskopii elektronów Augera. Maksymalna wydajność procesu Augera w kryształach będzie w związku z tym miała miejsce wtedy, gdy głębokość penetracji elektronu pierwotnego w kryształach $L_p(E_p, \theta)$ nie będzie przekraczała efektywnej głębokości wyjścia elektronu Augera z kryształu $L_0(E_{WXY}, \theta)$, tzn. gdy

$$l_p(E_p) \sin \theta \leq l_a(E_{WXY}) \cos \theta.$$

Średnie drogi swobodne elektronu pierwotnego w kryształach $l_p(E_p)$ jest zazwyczaj kilkakrotnie większe od średniej drogi swobodnej elektronu Augera w kryształach $l_a(E_{WXY})$. W związku z tym maksymalna wydajność procesu Augera w kryształach powinna mieć miejsce przy niewielkim kącie padania θ wiązki pierwotnej na powierzchnię kryształu. Potwierdziły to badania doświadczalne. Wykazały one, że kąt padania θ pierwotnej wiązki elektronowej na powierzchnię kryształu, przy którym wydajność procesu Augera w kryształach jest największa, mieści się w przedziale $10-20^\circ$. Przy zbyt małych kątach padania wiązki pierwotnej $\theta < 5^\circ$, ze względu na to, że pierwotna wiązka elektronowa nie wnika wtedy w ogóle do przypowierzchniowej warstwy kryształu i jedynie ślizga się po jego powierzchni, wydajność procesu Augera w kryształach jest minimalna.

Czwarty etap zjawiska emisji elektronu Augera z kryształu polega na wydostaniu się wytworzonego w kryształcie i dochodzącego do jego powierzchni elektronu Augera na zewnątrz kryształu.

Po osiągnięciu przez wytworzony w kryształcie elektron Augera powierzchni kryształu bez istotnych strat początkowej energii kinetycznej E_{WXY} może on praktycznie zawsze wydostać się na zewnątrz kryształu. Prawdopodobieństwo przekroczenia przez dochodzący do powierzchni kryształu elektron Augera poziomu próżni E_{vac} , co ilustruje schemat pasmowy zjawiska przedstawiony na rys. 2.1, opisuje bowiem funkcja progowa:

$$B(E_{WXY}) = \begin{cases} 1 & \text{dla } E_{WXY} \geq \varphi \\ 0 & \text{dla } E_{WXY} < \varphi \end{cases} \quad (2.1.12)$$

gdzie φ jest pracą wyjścia elektronu z kryształu a energia kinetyczna elektronu Augera $E_{WXY} > 10 \text{ eV}$ jest zawsze dużo większa od pracy wyjścia elektronu z kryształu φ . Pracę wyjścia elektronu z kryształu φ należy zresztą w związku z tym dodatkowo uwzględnić w wyrażeniu na energię kinetyczną elektronu Augera emitowanego z kryształu. Uwzględniając dodatkowo fakt, że energia elektronu Augera emitowanego z kryształu jest praktycznie zawsze mierzona względem poziomu Fermiego E_F materiału analizatora, można ją zatem ostatecznie wyrazić wzorem [53, 54]:

$$E_{WXY}(Z) = E_W(Z) - E_X(Z) - E_Y(Z+\Delta) - \varphi_a \quad (2.1.13)$$

gdzie φ_a jest pracą wyjścia elektronu z materiału analizatora.

Prawdopodobieństwo, że wytworzony w kryształcie na głębokości x , w wyniku bezpromienistego przegrupowania elektronów, w zjonizowanym przez elektron pierwotny o energii E_p atomie, elektron Augera o energii kinetycznej E_{WXY} opuści kryształ będzie iloczynem prawdopodobieństw czterech kolejno i niezależnie następujących po sobie etapów zjawiska emisji elektronu Augera z kryształu i można go wyrazić wzorem:

$$Q_A(E_p, E, E_{WXY}, \theta, x) = Q'_W(E_p, E_W, \theta, x, E) \cdot P_A \cdot D(E_{WXY}, \varphi) \cdot B(E_{WXY}) \quad (2.1.14)$$

Natężenie prądu emitowanych z kryształu elektronów Augera wytworzonych w przypowierzchniowej warstwie kryształu o grubości dx na głębokości x w wyniku jonizacji atomów pierwiastka o liczbie porządkowej Z i koncentracji n_Z wiązką elektronów pierwotnych o energii E_p i natężeniu prądu I_p oraz przejścia Augera typu WXY można w związku z tym wyrazić przybliżonym wzorem [57]

$$dI_A(Z, E_p, \theta, x, E_{WXY}) \propto Q'_W(E_p, E_W, \theta, x, E) \cdot P_A \cdot D(E_{WXY}, \varphi) \cdot B(E_{WXY}) \cdot$$

$$\cdot n_Z(x) \cdot I_p \cdot dx \quad (2.1.15)$$

Wzór ten po uwzględnieniu wyrażeń (2.1.1), (2.1.4), (2.1.5) oraz (2.1.10) - (2.1.12) można zapisać w postaci:

$$dI_A(Z, E_p, \theta, x, E_{WXY}) \propto Q'_W(E_p, E_W) \cdot r_p(E_p, E, \theta, x) \cdot P_A \cdot I_p \cdot n_Z(x) \cdot \int_0^x \frac{1}{I_p(E_p) \sin \theta} \cdot \frac{1}{I_a(E_{WXY}) \cos \theta} dx \quad (2.1.16)$$

Całkowity prąd emitowanych z kryształu elektronów Augera pierwiastka o liczbie porządkowej Z w wyniku przejścia Augera typu WXY mógłby w zasadzie być obliczony przez oszacowanie wzoru (2.1.16), lecz brak jest jednak dokładnych danych doświadczalnych dotyczących zwłaszcza przekrojów czynnych na jonizację wewnętrznych poziomów energetycznych w atomach $Q'_W(E_p, E_W)$ głębokości wnikania pierwotnej wiązki elektronowej do kryształów $L_p(E_p, \theta)$ oraz rozkładu energii elektronów rozpraszonych i przekrojów czynnych na rozpraszanie. W związku z tym zamiast całkować wzór (2.1.16) wygodniej jest opierać się na pewnych założeniach idealizujących budowę przypowierzchniowego obszaru kryształu oraz upraszczających mechanizm zjawisk rozpraszania zarówno elektronów pierwotnych jak i wytworzonych w kryształcie elektronów Augera zastąpić go wyrażeniem przybliżonym.

Przy założeniu, że:

- elektrony Augera są emitowane izotropowo z atomu macierzystego,
- skład ciała stałego jest jednorodny w płaszczyźnie o grubości monowarstwy atomowej równoległej do powierzchni,
- natężenie prądu elektronów pierwotnych jest stałe w przypowierzchniowym obszarze kryształu,
- rozkład energii i rozkład kątowy elektronów wstecznie rozpraszonych jest stały w całym obszarze przypowierzchniowym kryształu,
- przekrój czynny na jonizację wewnętrznego poziomu energetycznego oraz prawdopodobieństwo przejścia Augera są niezależne od składu ciała stałego,
- powierzchnia ciała stałego jest idealnie płaska,

wzór (2.1.16) można przybliżyć wyrażeniem [65, 66]:

$$I_A^1(Z, E_p, x_1, E_{WXY}) \propto Q'_W(E_p, E_W) \cdot P_A \cdot \text{cosec} \theta \cdot N_0 \cdot I_p \cdot r_p \cdot c_1(Z) \cdot \int_0^{x_1} \frac{1}{I_a(E_{WXY}) \cos \theta} dx \quad (2.1.17)$$

gdzie:

- $I_A^1(Z, E_p, x_1, E_{WXY})$ - natężenie prądu elektronów Augera pierwiastka o liczbie porządkowej Z wytworzonych w wyniku przejścia Augera typu WXY w kryształ w i -tej monowarstwie atomowej odległej o x_1 od powierzchni kryształu,
- N_0 - liczba atomów przypadająca na jednostkę powierzchni danej monowarstwy atomowej,
- I_p - natężenie prądu elektronów pierwotnych w przypowierzchniowej monowarstwie atomowej na głębokości x_1 ,
- r_p - czynnik jonizacji elektronami wstecznie rozproszonymi w przybliżeniu jednakowy dla wszystkich monowarstw atomowych w przypowierzchniowym obszarze kryształu,
- $c_1(Z)$ - stężenie pierwiastka o liczbie porządkowej Z w i -tej monowarstwie atomowej.

Całkowity prąd emitowanych z kryształu elektronów Augera pierwiastka o liczbie porządkowej Z w wyniku przejścia Augera typu WXY będzie zetem w przybliżeniu równy sumie wyrażen (2.1.17) względem kolejnych monowarstw atomowych odległych o x_1 od powierzchni kryształu [65, 67]

$$I_A(Z, E_p, E_{WXY}) \propto Q_W(E_p, E_W) \cdot P_A \cdot \cos \theta \cdot N_0 \cdot I_p \cdot r_p \sum_{i=1}^{\infty} c_1(Z) \cdot \frac{x_1}{I_A(E_{WXY}) \cos \theta} \quad (2.1.18)$$

Przy założeniu, że prawdopodobieństwo osiągnięcia przez wytworzony w kryształach elektron Augera jego powierzchni nie zależy od tzw. kąta emisji θ oraz że wszystkie emitowane z kryształu elektrony Augera osiągnęły analityzator bez istotnych strat energii, wyrażenie (2.1.16) można zapisać w uproszczonej postaci jako [65-68]:

$$I_A(Z, E_{WXY}) \propto k \cdot N_0 \cdot C(Z) \cdot I_p(E_{WXY}) \quad (2.1.19)$$

gdzie k jest stałą zależną od energii i natężenie prądu elektronów pierwotnych oraz elektronów rozproszonych w przypowierzchniowym obszarze kryształu, typu przejścia Augera oraz od typu analizatora, natomiast $C(Z)$ jest stężeniem pierwiastka o liczbie porządkowej Z w przypowierzchniowym obszarze kryształu.

2.1.2. Możliwości badawcze spektroskopii elektronów Augera (AES)

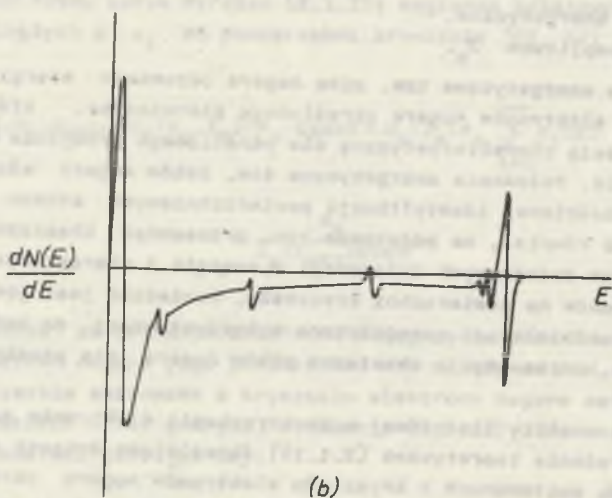
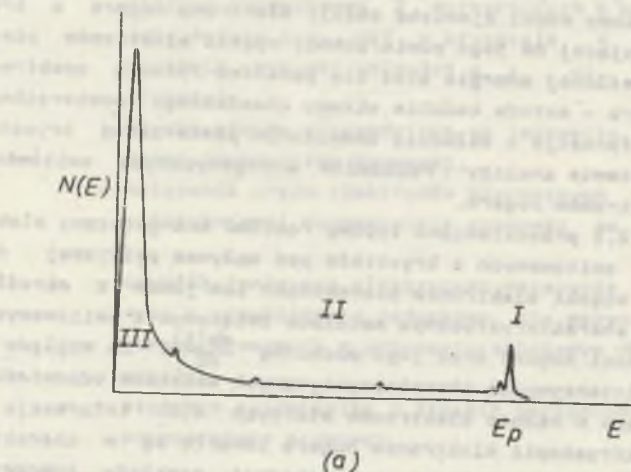
Opracowany przez Changa [53, 54], Palmberga [55, 56] oraz Bauera [57] czterostopniowy model zjawiska emisji elektronu Augera z kryształu pod wpływem padającej na jego powierzchnię wiązki elektronów pierwotnych lub jonów o określonej energii stał się podstawą rozwoju spektroskopii elektronów Augera - metody badania składu chemicznego powierzchni kryształu, w której informacje o składzie chemicznym powierzchni kryształu uzyskuje się na podstawie analizy rozkładów energetycznych emitowanych z kryształu elektronów Augera.

Na rys. 2.5 przedstawiono typowy rozkład energetyczny elektronów wtórnych $N(E)$ emitowanych z kryształu pod wpływem padającej na jego powierzchnię wiązki elektronów pierwotnych lub jonów o określonej energii E_p wraz z charakterystycznym maksimum związanym z emitowanymi z kryształu elektronami Augera oraz jego pochodną $\frac{dN(E)}{dE}$. Ze względu na niewielką zazwyczaj intensywność charakterystycznych maksimów odpowiadających elektronom Augera w widmie elektronów wtórnych $N(E)$ informacje wykorzystywane w spektroskopii elektronów Augera zawarte są w charakterystycznych parametrach tzw. pików Augera na pochodnej rozkładu energetycznego elektronów wtórnych $\frac{dN(E)}{dE}$, którymi są zasadniczo ich:

- położenie energetyczne,
- względna amplituda J'_0 .

Położenie energetyczne tzw. pików Augera odpowiada energii emitowanych z kryształu elektronów Augera określonego pierwiastka, która to energia jest wielkością charakterystyczną dla określonego przejścia Augera w określonym atomie. Położenie energetyczne tzw. pików Augera służy w związku z tym do jakościowej identyfikacji powierzchniowych atomów emitujących. Może ono być również, na podstawie tzw. przesunięć chemicznych pików Augera, źródłem dodatkowych informacji o energii i charakterze wiązań chemicznych atomów na powierzchni kryształu. Konieczna jest jednak w tym celu wysoka rozdzielczość energetyczna wykorzystywanej do badań aparatury, gdyż te tzw. przesunięcia chemiczne pików Augera nie przekraczają zwykle kilku eV.

Podstawą analizy ilościowej w spektroskopii elektronów Augera jest natomiast wyrażenie teoretyczne (2.1.19) określające związek pomiędzy wielkością prądu emitowanych z kryształu elektronów Augera określonego pierwiastka i jego stężeniem na powierzchni kryształu. Ze związku tego nie można jednak niestety określić bezwzględnej koncentracji atomów określonego pierwiastka na powierzchni kryształu. O ile bowiem średnią drogę swobodną elektronu Augera o określonej energii E_{WXY} w kryształach można dokładnie wyznaczyć z tzw. uniwersalnej krzywej doświadczalnej [69], to wyznaczenie stałej k w wyrażeniu (2.1.19) na drodze teoretycznej jest w chwili obecnej na aktualnym etapie rozwoju metody spektroskopii elektronów Augera praktycznie niemożliwe. Sytuację dodatkowo utrudnia fakt, że w



Rys. 2.5. Typowy rozkład energetyczny emitowanych z kryształu elektronów wtórnych $N(E)$ oraz jego pochodna $dN(E)/dE$
 obszar I - elektrony rozproszone elastycznie oraz plazmony, obszar II - elektrony Augera, obszar III - elektrony rozproszone nieelastycznie

wyniku pomiarów nie otrzymuje się bezpośrednio natężenia prądu elektronów Augera ale wielkość do niego proporcjonalną, mianowicie względną amplitudę pików Augera J'_0 o określonym kształcie w widmie $\frac{dN(E)}{dE}$ względem E . Z tych powodów stężenie atomów określonego pierwiastka na powierzchni kryształu można praktycznie określić tylko metodą porównawczą przez porównanie wielkości sygnału Augera określonego pierwiastka zbadanej powierzchni z wielkością sygnału Augera z tzw. powierzchni wzorcowej, tzn. takiej, na której natężenie określonego pierwiastka jest znane. W przypadku związków dwuskładnikowych rolę powierzchni wzorcowej spełnia najlepiej żupana w bardzo wysokiej próżni powierzchnia badanego materiału o ściśle określonej orientacji i tym samym ściśle określonym względnym stężeniu obu składników.

Spektroskopia elektronów Augera jest zatem wyjątkowo cenną metodą badawczą składu chemicznego powierzchni kryształu. Ze względu na niewielką efektywną głębokość analizowania oraz dyskretną naturę poziomów energetycznych w kryształach i związaną z tym charakterystyczną dla określonego przejścia Augera w wybranych atomie energię emitowanego z kryształu elektronu Augera umożliwia zarówno jakościową identyfikację pierwiastków w przypowierzchniowym obszarze kryształu, jak i określenie ich względnego stężenia.

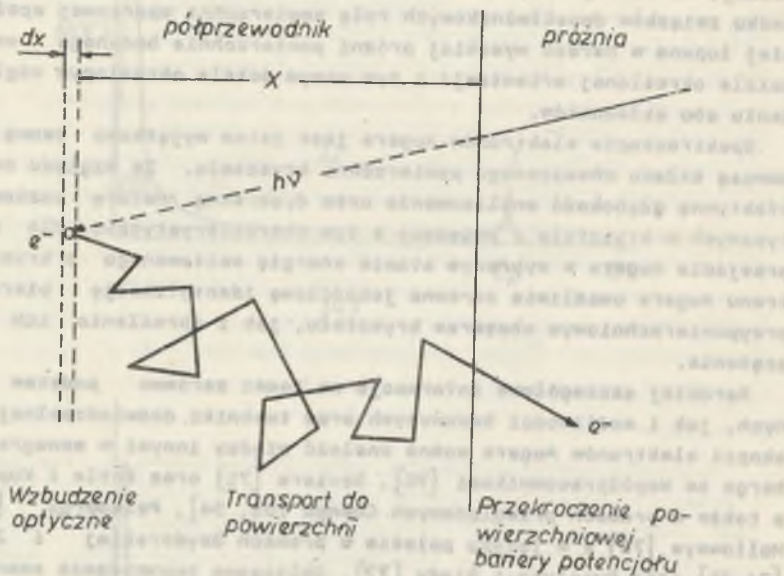
Bardziej szczegółowe informacje na temat zarówno podstaw teoretycznych, jak i możliwości badawczych oraz techniki doświadczalnej spektroskopii elektronów Augera można znaleźć między innymi w monografiach Palaberga ze współpracownikami [70], Seviere [71] oraz Ertla i Kuppersa [72], a także w pracach przeglądowych Chang [53, 54], Palaberga [55, 56] i Hollowaya [73] a w języku polskim w pracach Szymerekiej i Jabłońskiego [74-76] oraz Bukaluka i Siudy [77]. Obliczone teoretycznie energie przejść Augera w przedziale 10-3000 eV dla pierwiastków o liczbie porządkowej od 3 do 92 można natomiast znaleźć w katalogu Coghiana i Clausinga [78].

2.2. Spektroskopia wydajności kwantowej fotoemisji (PYS)

2.2.1. Podstawy teoretyczne spektroskopii wydajności kwantowej fotoemisji (PYS)

Spektroskopia wydajności kwantowej fotoemisji (PYS), jedna z dwóch odmian doświadczalnych, obok spektroskopii rozkładu energetycznego fotoelektronów, nadfioletowej spektroskopii fotoelektronowej wykorzystuje zjawisko emisji elektronów z kryształu pod wpływem padającego na jego powierzchnię promieniowania nadfioletowego o określonej energii fotonów $h\nu$, przy czym zgodnie z modelem teoretycznym opracowanym przez Spicera [79, 80] a rozwiniętym przez Kane'a [81] oraz Bellantyne'a [82] można wyróżnić trzy kolejne i niezależnie następujące po sobie etapy tego zjawiska, którymi są:

- optyczne wzbudzenie elektronu w kryształach przez padające na jego powierzchnię promieniowanie nadfioletowe o określonej energii fotonów $h\nu$,
- transport wzbudzonego optycznie w kryształach elektronu do jego powierzchni,
- wydostanie się wzbudzonego optycznie w kryształach i dochodzącego do jego powierzchni elektronu na zewnątrz kryształu, a które ilustruje rysunek 2.6.



Rys. 2.6. Uproszczony model trzech kolejnych i niezależnie następujących po sobie etapów zjawiska fotoemisji elektronu z przypowierzchniowej warstwy kryształu

Pierwszy etap zjawiska fotoemisji elektronu z kryształu polega na optycznym wzbudzeniu elektronu w kryształach przez padające na jego powierzchnię promieniowanie nadfioletowe o określonej energii fotonów $h\nu$.

Prawdopodobieństwo optycznego wzbudzenia elektronu w kryształach na głębokości x przez foton o energii $h\nu$ do wyższego stanu energetycznego o energii w przedziale od E do $E+dE$ można przybliżyć wyrażeniem:

$$P'(h\nu, E, x) \propto P(h\nu, E) \cdot P(h\nu, x), \quad (2.2.1)$$

gdzie:

$P(h\nu, E)$ - prawdopodobieństwo optycznego wzbudzenia elektronu w kryształach przez foton o energii $h\nu$ do wyższego stanu energetycznego o energii w przedziale od E do $E+dE$,

$P(h\nu, x)$ - prawdopodobieństwo osiągnięcia przez padający na powierzchnię kryształu foton o energii $h\nu$ głębokości x w kryształach.

Prawdopodobieństwo optycznego wzbudzenia elektronu w kryształach przez foton o energii $h\nu$ do wyższego stanu energetycznego o energii w przedziale od E do $E+dE$ zależy od tzw. elementu macierzowego określonego przejścia M (w fotoemisji elektronu z kryształu możliwe są przejścia energetyczne zarówno z zachowaniem wektora pędu-przejścia proste, jak i ze zmianą wektora pędu-przejścia skośne) oraz od gęstości stanów początkowych $n_i(E-h\nu)$ i końcowych $n_f(E)$ w kryształach i dla przypadku przejść skośnych można go przybliżyć wzorem:

$$P(h\nu, E) \propto M^2 \cdot n_i(E-h\nu) \cdot n_f(E) dE. \quad (2.2.2)$$

W przypadku półprzewodnika, w którym stanami początkowymi są zasadniczo obsadzone poziomy energetyczne w paśmie walencyjnym, natomiast stanami końcowymi, jak to ilustruje uproszczony schemat pasmowy zjawiska fotoemisji z półprzewodnika przedstawiony na rys. 2.7, są nieobsadzone poziomy energetyczne powyżej poziomu próżni E_{vac} , wzór (2.2.2), przy dodatkowym założeniu, że gęstość stanów końcowych $n_f(E_{vac})$ jest stała i niezależna od energii E optycznie wzbudzonego elektronu, upraszcza się do postaci [83]:

$$P(h\nu, E) \propto M^2 \cdot n_v(E-h\nu) dE, \quad (2.2.3)$$

gdzie $n_v(E-h\nu)$ oznacza gęstość obsadzonych stanów energetycznych w paśmie walencyjnym półprzewodnika.

Prawdopodobieństwo osiągnięcia przez padający na powierzchnię kryształu foton o energii $h\nu$ głębokości x w kryształach, które ilustruje rys. 2.6, można natomiast przybliżyć wzorem:

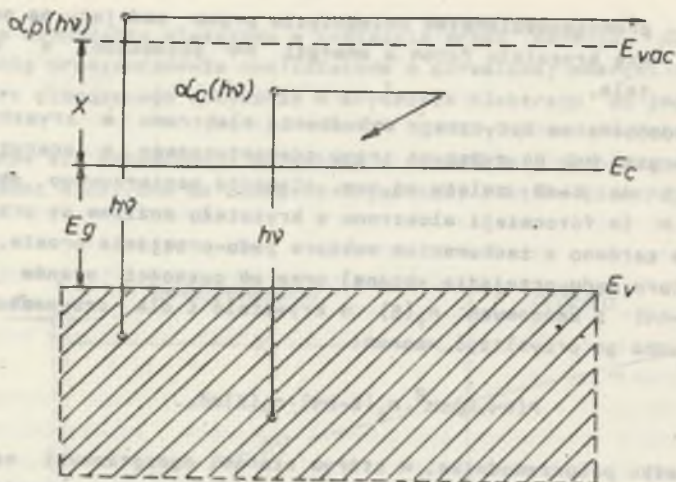
$$P(h\nu, x) \propto e^{-\alpha(h\nu)x} = \frac{1}{I_0(h\nu)} \quad (2.2.4)$$

gdzie:

$\alpha(h\nu)$ - całkowity współczynnik absorpcji światła w kryształach zdefiniowany jako względna szybkość zmniejszenia się natężenia światła wzdłuż jego drogi w kryształach,

$$\alpha(h\nu) = \frac{1}{I(h\nu)} \cdot \frac{dI(h\nu)}{dx}$$

$I_0(h\nu)$ - głębokość wnikania światła do kryształu, która dla większości półprzewodników i stosowanego w fotoemisji promieniowania nadfioletowego nie przekracza 10 nm [84].



Rys. 2.7. Uproszczony model pasmowy zjawiska fotoemisji z półprzewodnika bez uwzględnienia obecności obsadzonych stanów powierzchniowych i związanego z tym zagięcia pasm energetycznych przy jego powierzchni. Całkowity współczynnik absorpcji światła

$$\alpha(h\nu) = \alpha_p(h\nu) + \alpha_c(h\nu),$$

gdzie $\alpha_p(h\nu)$ i $\alpha_c(h\nu)$ są współczynnikami absorpcji światła dla przejść optycznych elektronów odpowiednio powyżej i poniżej poziomu próżni E_{vac} [84]

Drugi etap zjawiska fotoemisji elektronu z kryształu to transport wzbudzonego optycznie w kryształ elektronu do jego powierzchni.

Optycznie wzbudzony w przypowierzchniowej warstwie półprzewodnika elektron poruszając się do powierzchni kryształu traci na swej drodze część swojej energii na skutek rozprożeń, między innymi na fononach, sąsiednich elektronach walencyjnych i przypowierzchniowych defektach strukturalnych. Istotną rolę odgrywają zwłaszcza rozproszenie na fononach oraz na sąsiednich elektronach walencyjnych. Prawdopodobieństwo osiągnięcia przez wzbudzonego optycznie na głębokości x w kryształ elektron o energii E powierzchni półprzewodnika bez istotnych strat energii można przybliżyć wzorem [84]:

$$Q(E, x) \approx e^{-\frac{x}{L(E)}}, \quad (2.2.5)$$

gdzie $L(E)$ jest tzw. charakterystycznym prawdopodobieństwem rozproszenia wzbudzonego optycznie w kryształ elektronu, które określa się często jako tzw. efektywną głębokość wyjścia wzbudzonego optycznie elektronu z kryształu. Zależy ona zasadniczo od energii E optycznie wzbudzonego w

kryształ elektronu, a więc pośrednio od energii fotonów $h\nu$ padającego na powierzchnię kryształu promieniowania nadfioletowego.

Przy niedużej energii fotonów $h\nu \leq 6$ eV, co ma zwykle miejsce w spektroskopii wydajności kwantowej fotoemisji, prawdopodobieństwo rozproszenia elektron-elektron, a więc prawdopodobieństwo generacji pary elektron-dziura w półprzewodniku jest dużo mniejsze od prawdopodobieństwa rozproszenia elektron-fonon, w związku z czym optycznie wzbudzony w kryształ elektron na swej drodze do powierzchni kryształu traci swoją energię tylko na skutek emisji fononów, z tym że średnia strata energii optycznie wzbudzonego w kryształ elektronu jest w tym przypadku niewielka, gdyż nie przekracza wielkości energii fononu optycznego $k\theta$, gdzie θ jest temperaturą Debye'a dla danego kryształu. Z tych powodów efektywna głębokość wyjścia wzbudzonego optycznie w kryształ elektronu $L(E)$ zależy w tym przypadku przede wszystkim od głębokości wnikania światła do kryształu $l_a(h\nu)$ w stosunku do średniej drogi swobodnej elektronu w kryształ $l_0(E)$.

W przypadku gdy głębokość wnikania światła do kryształu $l_a(h\nu)$ jest mniejsza od średniej drogi swobodnej optycznie wzbudzonego w kryształ elektronu $l_0(E)$, co ma zwykle miejsce w półprzewodnikach, efektywna głębokość wyjścia optycznie wzbudzonego elektronu z kryształu $L(E)$ jest w przybliżeniu równa średniej drodze swobodnej optycznie wzbudzonego w kryształ elektronu $l_0(E)$ i większość wzbudzonych optycznie w przypowierzchniowym obszarze półprzewodnika elektronów dochodzi do powierzchni kryształu bez istotnych strat swojej pierwotnej energii E .

Trzeci etap zjawiska fotoemisji elektronu z kryształu polega natomiast na wydostaniu się wzbudzonego optycznie w kryształ i dochodzącego do jego powierzchni elektronu na zewnątrz kryształu.

Po osiągnięciu przez wzbudzonego optycznie w kryształ elektron powierzchni półprzewodnika bez istotnych strat swojej pierwotnej energii E może on wydostać się na zewnątrz kryształu, z tym że prawdopodobieństwo przekroczenia przez niego poziomu próżni E_{vac} , jak to ilustruje uproszczony schemat pasmowy zjawiska przedstawiony na rys. 2.7, opisuje funkcja progu [79, 84]:

$$B(E) = \begin{cases} 0 & \text{dla } E < \varphi \\ 1 & \text{dla } E \geq \varphi \end{cases} \quad (2.2.6)$$

gdzie φ jest pracą wyjścia elektronu z kryształu.

Prawdopodobieństwo, że elektron wzbudzony optycznie w przypowierzchniowym obszarze kryształu na głębokości x przez fonon o energii $h\nu$ do wyższego stanu energetycznego o energii w przedziale od E do $E+dE$ opuści kryształ, będzie iloczynem prawdopodobieństw trzech niezależnie następujących po sobie kolejnych etapów zjawiska fotoemisji elektronu z kryształu i można go przybliżyć wyrażeniem [79, 84]:

$$P'_0(h\nu, E, x) \propto P'(h\nu, E, x) \cdot Q(E) \cdot B(E). \quad (2.2.7)$$

Liczbę fotoemitowanych elektronów wzbudzonych optycznie w przypowierzchniowym obszarze półprzewodnika o grubości dx na głębokości x przez światło o energii fotonów $h\nu$ i natężeniu $N_0(h\nu)$ do wyższego stanu energetycznego o energii w przedziale od E do $E+dE$ można w związku z tym przybliżyć wyrażeniem:

$$dN_0(h\nu, E, x) \propto N_0(h\nu) \cdot [1-R(h\nu)] \cdot P'_0(h\nu, E, x), \quad (2.2.8)$$

gdzie $R(h\nu)$ jest współczynnikiem odbicia światła od powierzchni kryształu. Wyrażenie to po uwzględnieniu wzorów (2.2.1), (2.2.5) oraz (2.2.6) można zapisać w postaci:

$$dN_0(h\nu, E, x) \propto N_0(h\nu) \cdot [1-R(h\nu)] \cdot M^2 \cdot n_V(E-h\nu) \cdot e^{-[\alpha(h\nu) - \frac{1}{L(E)}]x} dE dx. \quad (2.2.9)$$

Wydażność kwantową fotoemisji z półprzewodnika zdefiniowaną jako liczbę emitowanych z kryształu fotoelektronów przypadających na jeden pochłonięty w kryształach foton o energii $h\nu$ bez uwzględnienia obecności na powierzchni półprzewodnika obsadzonych stanów powierzchniowych i związanego z tym zagięcia pasm energetycznych przy powierzchni półprzewodnika można w związku z tym przybliżyć wyrażeniem:

$$Y(h\nu) \propto \int_{E_V}^{h\nu} \int_0^{\infty} M^2 \cdot n_V(E) \cdot e^{-[\alpha(h\nu) + \frac{1}{L(E)}]x} dE dx = \int_{E_V}^{h\nu} M^2 \cdot n_V(E) \frac{L(E)}{1+\alpha(h\nu)L(E)} dE, \quad (2.2.10)$$

które przy założeniu, że:

- elementy macierzowe przejść optycznych M pozostają stałe w niewielkim przedziale zmian energii fotonów $h\nu$ padającego na powierzchnię kryształu promieniowania nadfioletowego,
- efektywna głębokość wyjęcia wzbudzonego optycznie elektronu z kryształu $L(E)$ nie zależy od energii pierwotnej elektronu E i maleje jak $\frac{1}{\alpha(h\nu)}$, upraszcza się do postaci [83]:

$$Y(h\nu) \propto L \int_{E_V}^{h\nu} n_V(E) dE, \quad (2.2.11)$$

gdzie:

$n_V(E)$ - tzw. efektywna gęstość obsadzonych stanów energetycznych w paśmie walencyjnym półprzewodnika bez uwzględnienia obecności na powierzchni półprzewodnika obsadzonych stanów powierzchniowych i związanego z tym zagięcia pasm energetycznych przy powierzchni kryształu,

E_V - tzw. energia progowa fotoemisji z półprzewodnika, odpowiadająca energii najwyższego obsadzonego poziomu energetycznego w półprzewodniku, która w przypadku nieuwzględnienia obecności na powierzchni półprzewodnika obsadzonych stanów powierzchniowych jest wierzchołek pasma walencyjnego w objętości kryształu.

Obecność na rzeczywistej powierzchni półprzewodnika obsadzonych stanów powierzchniowych zlokalizowanych w przerwie energetycznej półprzewodnika poniżej poziomu Fermiego E_F oraz w górnej części pasma walencyjnego jest jednak przyczyną, że w fotoemisji z półprzewodnika oprócz elektronów z obsadzonych objętościowych stanów energetycznych pasma walencyjnego półprzewodnika będą również zawsze uczestniczyły elektrony z obsadzonych stanów powierzchniowych. Całkowita wydażność kwantowa fotoemisji z półprzewodnika będzie w związku z tym zawsze sumą wydażności kwantowej fotoemisji z obsadzonych stanów energetycznych pasma walencyjnego półprzewodnika $Y_{vs}(h\nu)$ oraz wydażności kwantowej fotoemisji z obsadzonych stanów powierzchniowych $Y_{ss}(h\nu)$, co można zapisać jako:

$$Y(h\nu) = Y_{vs}(h\nu) + Y_{ss}(h\nu). \quad (2.2.12)$$

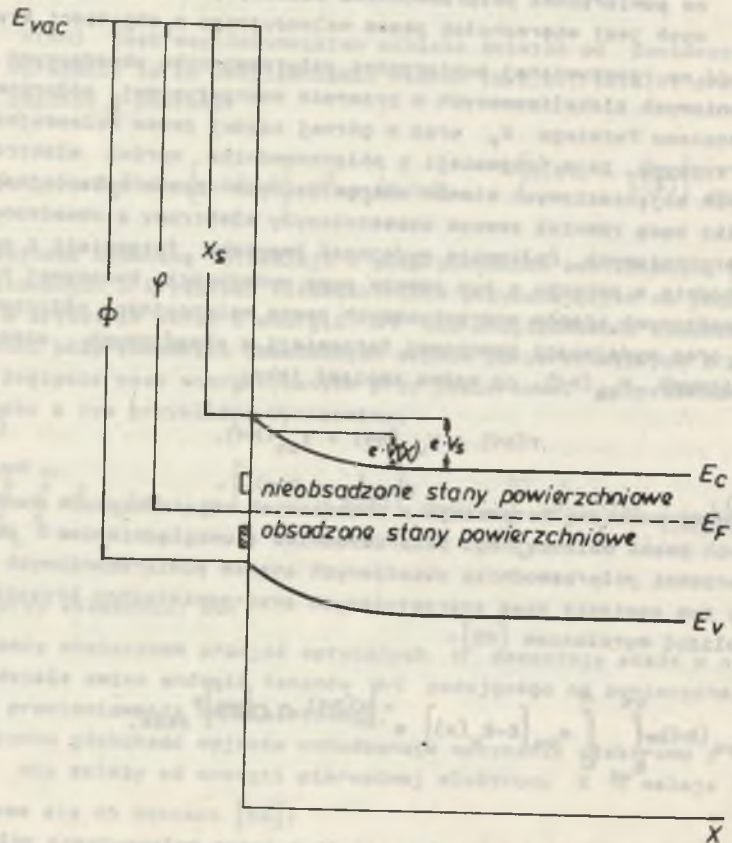
Wydażność kwantową fotoemisji z obsadzonych objętościowych stanów energetycznych pasma walencyjnego półprzewodnika z uwzględnieniem obecności na powierzchni półprzewodnika obsadzonych stanów powierzchniowych i związanego z tym zagięcia pasm energetycznych przy powierzchni kryształu można przybliżyć wyrażeniem [83]:

$$Y_{vs}(h\nu) \propto \int_{E_{vs}}^{h\nu} \int_0^{\infty} n_{vs}[E-E_V(x)] \cdot e^{-[\alpha(h\nu) + \frac{1}{L(E)}]x} dE dx, \quad (2.2.13)$$

gdzie:

E_{vs} - tzw. energia progowa fotoemisji z pasma walencyjnego półprzewodnika z uwzględnieniem zagięcia pasm energetycznych przy powierzchni kryształu, zwana energią jonizacji półprzewodnika Φ . Odpowiada ona energii najwyższego obsadzonego poziomu energetycznego w paśmie walencyjnym półprzewodnika, która jest w tym przypadku, jak to ilustruje schemat pasmowy ujemnie naładowanej powierzchni półprzewodnika typu n przedstawiony na rys. 2.8, wierzchołek pasma walencyjnego na powierzchni kryształu.

$n_{Vs} [E - E_V(x)]$ - tzw. efektywna gęstość obsadzonych objętościowych stanów energetycznych w paśmie walencyjnym półprzewodnika, ze względu na zagięcie pasm energetycznych przy powierzchni kryształu, zależna również od odległości energetycznej $E_V(x)$ wierzchołka pasma walencyjnego w obszarze powierzchniowego ładunku przestrzennego od poziomu próżni E_{vac} , jak to ilustruje schemat pasmowy ujemnie naładowanej powierzchni półprzewodnika typu n, przedstawiony na rys. 2.8.



Rys. 2.8. Schemat pasm energetycznych ujemnie naładowanej powierzchni półprzewodnika typu n
 ϕ - praca wyjścia, Φ - energia jonizacji półprzewodnika, X_s - powinowactwo elektronowe powierzchni, V_s - wysokość bariery potencjału na powierzchni półprzewodnika, $V(x)$ - wysokość bariery potencjału w obszarze powierzchniowego ładunku przestrzennego półprzewodnika w odległości x od powierzchni kryształu

W przypadku gdy przebieg bariery potencjału w obszarze powierzchniowego ładunku przestrzennego ma charakter bariery Schottky'ego, tzn. gdy

$$V(x) = V_s \left[1 - \left(\frac{x}{L_D} \right)^2 \right], \quad (2.2.14)$$

gdzie L_D jest długością ekranowania Debye'a określającą grubość obszaru powierzchniowego ładunku przestrzennego w półprzewodniku, wyrażenie (2.2.13) na wydajność kwantową fotoemisji z pasma walencyjnego półprzewodnika z uwzględnieniem zagięcia pasm energetycznych przy powierzchni półprzewodnika można przybliżyć zależnością:

$$Y_{Vs}(h\nu) \propto \int_{E_{Vs}}^{h\nu} \int_0^{\infty} \left\{ E - E_{Vs} - eV_s \left[1 - \left(\frac{x}{L_D} \right)^2 \right] \right\}^n dE dx, \quad (2.2.15)$$

przy czym n jest parametrem zależnym od założonego modelu przejścia optycznego i mechanizmu rozpraszania optycznie wzbudzonych elektronów [81].

Przy założeniu, że efektywna głębokość wyjęcia optycznie wzbudzonego w kryształ elektronu $L(E)$ jest dużo mniejsza od długości ekranowania Debye'a L_D , tzn. gdy $\frac{L(E)}{L_D} \ll 1$, co ma zwykle miejsce w przypadku fotoemisji z niezdegenerowanych półprzewodników, zależność (2.2.15) można zapisać w postaci:

$$Y_{Vs}(h\nu) \propto \int_{E_{Vs}}^{h\nu} (E - E_{Vs})^n dE. \quad (2.2.16)$$

Wydajność kwantową fotoemisji z obsadzonych stanów powierzchniowych zlokalizowanych w przerwie energetycznej półprzewodnika poniżej poziomu Fermiego E_f oraz w górnej części pasma walencyjnego można natomiast przybliżyć wyrażeniem [83]:

$$Y_{ss}(h\nu) \propto \int_{E_{ss}}^{h\nu} n_{ss}(E) dE, \quad (2.2.17)$$

gdzie:

$n_{ss}(E)$ - tzw. efektywna gęstość obsadzonych stanów powierzchniowych, niezależna od typu i poziomu domieszkowania półprzewodnika, określona jedynie przez rodzaj przejścia optycznego, przy czym zarówno dla przejść prostych, jak i skośnych ze stanów powierzchniowych można ją przybliżyć wzorem [82]:

$$n_{ss}(E) \propto (E - E_{ss})^3, \quad (2.2.18)$$

E_{ss} - tzw. energia progowa fotoemisji z obsadzonych stanów powierzchniowych w półprzewodniku równa praktycznie pracy wyjścia φ . Odpowiada ona energii najwyższego obsadzonego stanu powierzchniowego w przerwie energetycznej półprzewodnika zlokalizowanego bezpośrednio poniżej poziomu Fermiego E_F , co ilustruje schemat pasmowy ujemnie naładowanej powierzchni półprzewodnika typu n przedstawiony na rys. 2.8.

Wykorzystując wzór (2.2.18) wydajność kwantową fotoemisji z obsadzonych stanów powierzchniowych zlokalizowanych w przerwie energetycznej półprzewodnika poniżej poziomu Fermiego E_F oraz w górnej części pasma walencyjnego można w związku z tym przybliżyć wyrażeniem:

$$Y_{ss}(h\nu) \propto \int_{E_{ss}}^{h\nu} (E - E_{ss})^3 dE. \quad (2.2.19)$$

Pochodna wydajności kwantowej fotoemisji z półprzewodnika będzie w związku z tym odzwierciedlać rozkład efektywnej gęstości wszystkich obsadzonych stanów energetycznych półprzewodnika i będzie zawsze sumą wyrazu proporcjonalnego do gęstości obsadzonych objętościowych stanów energetycznych pasma walencyjnego półprzewodnika określonej przez rodzaj przejścia optycznego i efektywną głębokość wyjścia optycznie wzbudzonego elektronu z kryształu oraz wyrazu proporcjonalnego do gęstości obsadzonych stanów powierzchniowych określonej jedynie przez rodzaj przejścia optycznego.

2.2.2. Możliwości badawcze spektroskopii wydajności kwantowej fotoemisji (PYS)

Opracowany przez Spicere [79, 80] a rozwinięty przez Kane'a [81] i Ballentyne'a [82] trójstopniowy model teoretyczny zjawiska emisji z kryształu elektronów pod wpływem padającego na jego powierzchnię promieniowania nadfioletowego o określonej energii fotonów $h\nu$ stał się podstawą rozwoju spektroskopii wydajności kwantowej fotoemisji - metody badania własności elektronowych powierzchni półprzewodników, w której informacje o własnościach elektronowych powierzchni półprzewodnika uzyskuje się na podstawie analizy widm wydajności kwantowej fotoemisji z półprzewodnika oraz ich pochodnej.

Widmo wydajności kwantowej fotoemisji $Y(h\nu)$ odzwierciedla wkład do fotoemisji wszystkich obsadzonych stanów energetycznych półprzewodnika zarówno powierzchniowych, jak i objętościowych zlokalizowanych poniżej poziomu Fermiego E_F w przedziale energii od E_F do $h\nu - E_F$. Ze wzrostem bowiem energii fotonu $h\nu$ pochłoniętego przez kryształ o $d(h\nu)$ wydajność kwantowa fotoemisji wzrosła o $dY(h\nu)$, gdyż w fotoemisji będą w tym przypadku uczestniczyły również wszystkie dodatkowe obsadzone stony ener-

getyczne zlokalizowane w przedziale energii od $h\nu$ do $h\nu + d(h\nu)$ poniżej poziomu próżni E_{vac} .

Na rys. 2.9 pokazano schematycznie dla trzech wybranych przypadków strukturę pasm energetycznych przy powierzchni półprzewodnika i odpowiadający jej kształt widma wydajności kwantowej fotoemisji $Y(h\nu)$.

Praktycznie w każdym widmie wydajności kwantowej fotoemisji z półprzewodnika można stosunkowo łatwo wydzielić jego gałąź niskoenergetyczną, za którą odpowiedzialna są elektrony emitowane z obsadzonych stanów powierzchniowych zlokalizowanych w przerwie energetycznej półprzewodnika poniżej poziomu Fermiego E_F oraz jego gałąź wysokoenergetyczną, za którą odpowiedzialne są elektrony emitowane zarówno z obsadzonych stanów powierzchniowych, jak i objętościowych, zlokalizowanych w górnej części pasma walencyjnego półprzewodnika.

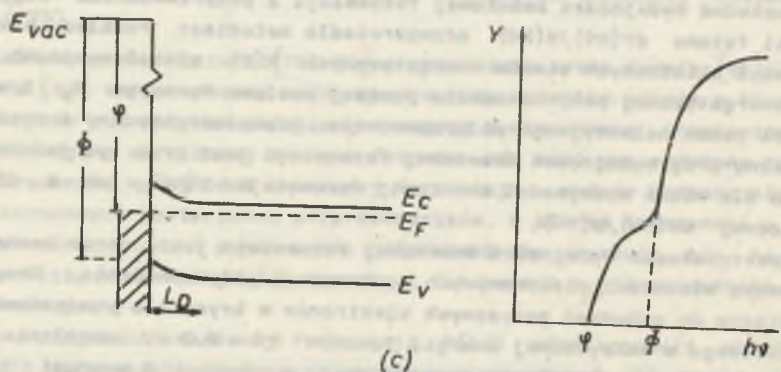
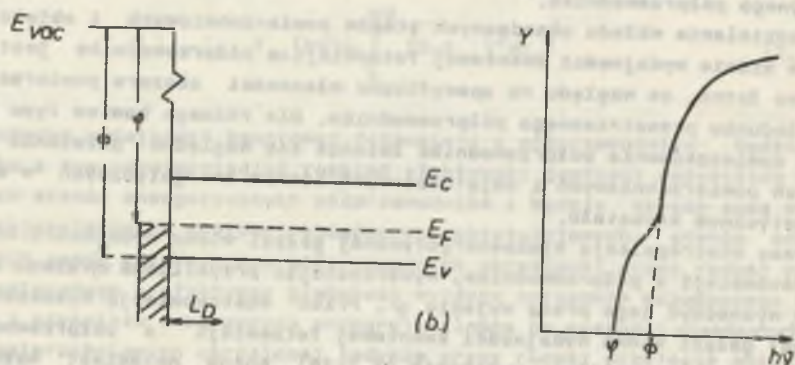
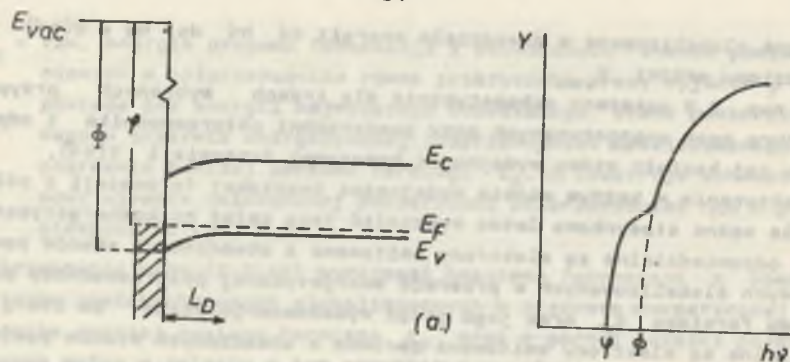
Rozdzielenie wkładu obsadzonych stanów powierzchniowych i objętościowych w widmie wydajności kwantowej fotoemisji z półprzewodnika jest stosunkowo łatwe, ze względu na specyficzne własności obszaru powierzchniowego ładunku przestrzennego półprzewodnika. Dla różnego bowiem typu i poziomu domieszkowania półprzewodnika zmienia się względne położenie obsadzonych powierzchniowych i objętościowych stanów energetycznych w widmie energetycznym kryształu.

Przez ekstrapolację niskoenergetycznej gałęzi widma wydajności kwantowej fotoemisji z półprzewodnika, wykorzystując przybliżone wyrażenie (2.2.19), można wyznaczyć jego pracę wyjścia φ . Przez ekstrapolację wysokoenergetycznej gałęzi widma wydajności kwantowej fotoemisji z półprzewodnika, wykorzystując przybliżone wyrażenie (2.2.16), można natomiast wyznaczyć jego energię jonizacji Φ .

Pochodne wydajności kwantowej fotoemisji z półprzewodnika względem energii fotonu $dY(h\nu)/d(h\nu)$ odzwierciedla natomiast rozkład efektywnej gęstości obsadzonych stanów energetycznych $N(E)$ zlokalizowanych w przerwie energetycznej półprzewodnika poniżej poziomu Fermiego E_F i w górnej części pasma walencyjnego półprzewodnika. Niskoenergetyczny i wysokoenergetyczny próg wydajności kwantowej fotoemisji jest przy tym jednakowo zerowo dla widma wydajności kwantowej fotoemisji $Y(h\nu)$, jak i dla jego pochodnej $dY(h\nu)/d(h\nu)$.

Spektroskopie wydajności kwantowej fotoemisji jest zatem cenną metodą badawczą własności elektronowych powierzchni półprzewodnika. Przy wykorzystaniu do wzbudzeń optycznych elektronów w kryształach promieniowanie nadfioletowe o maksymalnej energii fotonów $h\nu = 6.2$ eV umożliwia one wyjątkowo dokładne określenie zarówno pracy wyjścia φ i energii jonizacji półprzewodnika, jak i rozkładu energetycznego obsadzonych stanów energetycznych zarówno powierzchniowych, jak i objętościowych zlokalizowanych w przerwie energetycznej i w górnej części pasma walencyjnego półprzewodnika w zakresie energii około 2 eV poniżej poziomu Fermiego E_F .

Bardziej szczegółowe informacje na temat zarówno podstaw teoretycznych, jak i możliwości badawczych oraz techniki doświadczalnej spektroskopii wy-



Rys. 2.9. Schemat pasm energetycznych powierzchni półprzewodnika oraz odpowiadający mu kształt krzywej wydajności kwantowej fotoemisji dla trzech wybranych przypadków [83]

a) silnie domieszkowany półprzewodnik typu p - powierzchniowa bariera potencjału dodatnia $V_s > 0$, b) słabo domieszkowany półprzewodnik typu p - płaska pasma powierzchniowe, c) silnie domieszkowany półprzewodnik typu n - powierzchniowa bariera potencjału ujemna $V_s < 0$

dażności kwantowej fotoemisji można znaleźć między innymi w pracy Guichera [83] oraz w pracach przeglądowych Verniera [85], Gudate i Eastmana [86] Sebenne's [87], Wojasa [88] oraz autora niniejszej monografii [89].

2.3. Spektroskopія фотонапряжения поверхностного (SPVS)

2.3.1. Podstawy teoretyczne spektroskopii фотонапряжения поверхностного (SPVS)

Spektroskopія фотонапряжения поверхностного (SPVS) wykorzystuje zjawisko zmiany potencjału powierzchniowego półprzewodnika przy oświetleniu wynikające ze zmiany ładunku w stanach powierzchniowych pod wpływem przejść energetycznych indukowanych światłem o określonej energii fotonów $h\nu$.

Obsadzenie istniejących na powierzchni półprzewodnika a zlokalizowanych w jego przerwie energetycznej i w górnej części pasma walencyjnego stanów powierzchniowych, których źródłem jest niejednorodność elektronowa, strukturalna i chemiczna rzeczywistej powierzchni półprzewodnika jest jak wiadomo przyczyną ustalenia się równowagi termodynamicznej układów nośników ładunku w przypowierzchniowym obszarze półprzewodnika, której efektem jest wytworzenie w tym obszarze powierzchniowego ładunku przestrzennego i zagięcie pasm energetycznych przy powierzchni kryształu. Zaburzenie tej równowagi prowadzi do zmiany zagięcia pasm energetycznych przy powierzchni półprzewodnika.

W ustalonej temperaturze czynnikiem zakłócającym opisaną wyżej równowagę termodynamiczną układu nośników ładunku w przypowierzchniowym obszarze półprzewodnika może być strumień monochromatycznego światła o określonej energii fotonów $h\nu$, padający na powierzchnię kryształu. Może on bowiem wygenerować w przypowierzchniowym obszarze półprzewodnika nadmierowe nośniki ładunku, które będą przyczyną zmiany rozkładu powierzchniowego ładunku przestrzennego na kierunku do powierzchni kryształu. Jej rezultatem będzie między innymi zmiana zagięcia pasm energetycznych przy powierzchni półprzewodnika i wytworzenie się na powierzchni półprzewodnika фотонапряжения поверхностного, którego wielkość zgodnie z definicją można opisać wzorem [90]:

$$\delta V_s = V_s^* - V_s \quad (2.3.1)$$

gdzie V_s oraz V_s^* oznaczają wysokość bariery potencjału na powierzchni półprzewodnika odpowiednio przed i po oświetleniu.

Rozkład energetyczny фотонапряжения поверхностного $\delta V_s(h\nu)$ zależy od mechanizmu jego powstawania na oświetlonej powierzchni półprzewodnika, który jest różny w zależności od wielkości energii fotonów $h\nu$ monochromatycznego światła padającego na powierzchnię półprzewodnika w stosunku do wielkości przerwy energetycznej półprzewodnika E_g .

W przypadku gdy energia fotonów $h\nu$ monochromatycznego światła padającego na powierzchnię półprzewodnika jest nie mniejsza od wielkości przerwy energetycznej półprzewodnika E_g , tzn. gdy $h\nu \geq E_g$, światło wnikające w przypowierzchniowy obzary półprzewodnika generuje w nim nadmierowe pary elektron-dziura, które ulegają rozdzielaniu w obzary powierzchniowego ładunku przestrzennego, powodując zmianę rozkładu w przypowierzchniowym obzary półprzewodnika. Jej rezultatem będzie między innymi zmiana zagięcia pasm energetycznych w przypowierzchniowym obzary półprzewodnika i tym samym wytworzenie na jego powierzchni fotonapięcia powierzchniowego. Jego rozkład energetyczny $\delta V_s(h\nu)$ zależy w tym przypadku od koncentracji nadmiarowych nośników ładunku, określonej przez natężenie światła $N_0(h\nu)$ padającego na powierzchnię kryształu i współczynnik absorpcji światła $\alpha(h\nu)$ w półprzewodniku oraz od stopnia ich rozdzielania w przypowierzchniowym obzary półprzewodnika, o którym z kolei decydują z jednej strony wielkość pierwotnego zagięcia pasm energetycznych eV_s i powierzchniowa rekombinacja nadmiarowych nośników ładunku a z drugiej - dyfuzja nadmiarowych nośników ładunku na kierunku od oświetlonej powierzchni w głąb kryształu - efekt Dembersa [90, 91].

W przypadku gdy energia fotonów $h\nu$ monochromatycznego światła padającego na powierzchnię półprzewodnika jest mniejsza od wielkości przerwy energetycznej półprzewodnika E_g , tzn. gdy $h\nu < E_g$, światło wnikające w przypowierzchniowy obzary półprzewodnika wymusza przejścia energetyczne elektronów pomiędzy zlokalizowanymi w przerwie energetycznej półprzewodnika stanami powierzchniowymi i najbliższymi dozwolonymi pasmami energetycznymi kryształu, powodując zmianę obsadzenia stanów powierzchniowych. Jej rezultatem będzie między innymi również zmiana zagięcia pasm energetycznych przy powierzchni półprzewodnika i tym samym wytworzenie na jego powierzchni fotonapięcia powierzchniowego.

W zależności od energii fotonów $h\nu$ monochromatycznego światła padającego na powierzchnię półprzewodnika i względnego położenia energetycznego stanów powierzchniowych w stosunku do wierzchołka pasma walencyjnego i dna pasma przewodnictwa na powierzchni półprzewodnika można wyróżnić dwa graniczne przypadki [92, 93]:

$$h\nu \geq E_{cs} - E_t$$

oraz

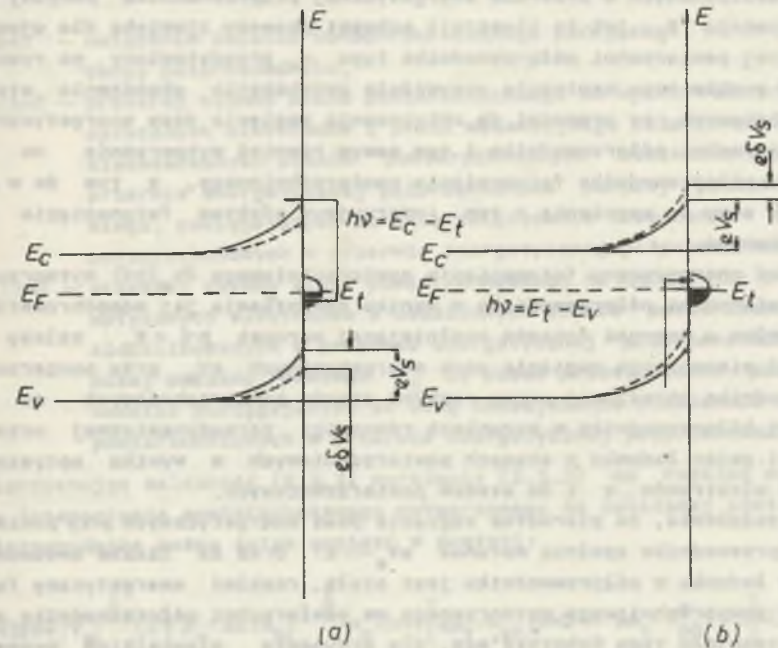
$$h\nu \geq E_t - E_{vs}$$

gdzie:

E_{cs} - energia dna pasma przewodnictwa na powierzchni półprzewodnika,

E_{vs} - energie wierzchołka pasma walencyjnego na powierzchni półprzewodnika,

E_t - położenie energetyczne wybranego stanu powierzchniowego zlokalizowanego w przerwie energetycznej półprzewodnika.



Rys. 2.10. Model pasmowy powstawania fotonapięcia powierzchniowego na ujemnie naładowanej powierzchni półprzewodnika typu n dla przypadku

a - zmniejszenia obsadzenia stanów powierzchniowych w przerwie energetycznej półprzewodnika i związanego z tym zmniejszenia bariery potencjału na powierzchni kryształu, b - zwiększenia obsadzenia stanów powierzchniowych w przerwie energetycznej półprzewodnika i związanego z tym zwiększenia bariery potencjału na powierzchni kryształu - tzw. inwersyjny efekt fotonapięcia powierzchniowego

W przypadku gdy energia fotonów oświetlających powierzchnię półprzewodnika spełnia warunek $h\nu \geq E_{cs} - E_t$, światło wnikające w przypowierzchniowy obzary półprzewodnika wymusza przejścia energetyczne elektronów z obsadzonych stanów powierzchniowych zlokalizowanych w przerwie energetycznej półprzewodnika poniżej poziomu Fermiego E_F do pasma przewodnictwa półprzewodnika, jak to ilustruje schemat pasmowy zjawiska dla ujemnie naładowanej powierzchni półprzewodnika typu n, przedstawiony na rysunku 2.10a. W wyniku tego następuje oczywiście zmniejszenie obsadzenia stanów powierzchniowych, co prowadzi do zmniejszenia zagięcia pasm energetycznych przy powierzchni półprzewodnika i tym samym wytworzenia na powierzchni półprzewodnika fotonapięcia powierzchniowego.

W przypadku gdy energie fotonów oświetlających powierzchnię półprzewodnika spełnia warunek $h\nu \geq E_t - E_{vs}$, światło wnikające w przypowierzchniowy obzary półprzewodnika wymusza przejścia energetyczne elektronów z obsadzonych stanów powierzchniowych zlokalizowanych w przerwie energetycznej półprzewodnika powyżej poziomu Fermiego E_F do pasma walencyjnego półprzewodnika, jak to ilustruje schemat pasmowy zjawiska dla ujemnie naładowanej powierzchni półprzewodnika typu n, przedstawiony na rysunku 2.10b. W wyniku tego następuje oczywiście zwiększenie obsadzenia stanów powierzchniowych, co prowadzi do zwiększenia zagięcia pasm energetycznych przy powierzchni półprzewodnika i tym samym wytworzenia na powierzchni półprzewodnika fotonapięcia powierzchniowego.

niowy obazar półprzewodnika wymusza przejście energetyczne elektronów z pasma walencyjnego półprzewodnika do nieobsadzonych stanów powierzchniowych zlokalizowanych w przerwie energetycznej półprzewodnika powyżej poziomu Fermiego E_F , jak to ilustruje schemat pasmowy zjawiska dla ujemnie naładowanej powierzchni półprzewodnika typu n, przedstawiony na rysunku 2.10b. W wyniku tego następuje oczywiście zwiększenie obsadzenia stanów powierzchniowych, co prowadzi do zwiększenia zagięcia pasm energetycznych przy powierzchni półprzewodnika i tym samym również wytworzenie na powierzchni półprzewodnika fotonapięcia powierzchniowego, z tym że w tym przypadku mamy do czynienia z tzw. inwersyjnym efektem fotonapięcia powierzchniowego.

Rozkład energetyczny fotonapięcia powierzchniowego $\delta V_s(h\nu)$ wytworzonego na powierzchni półprzewodnika w wyniku oświetlenia jej monochromatycznym światłem o energii fotonów spełniającej warunek $h\nu < E_g$ zależy od wielkości pierwotnego zagięcia pasm energetycznych eV_s przy powierzchni półprzewodnika określonej przez rozkład stanów powierzchniowych na powierzchni półprzewodnika w warunkach równowagi termodynamicznej oraz od wielkości zmian ładunku w stanach powierzchniowych w wyniku optycznych wzbudzeń elektronów z i do stanów powierzchniowych.

Przy założeniu, że pierwotne zagięcie pasm energetycznych przy powierzchni półprzewodnika spełnia warunek $eV_s \gg kT$ oraz że liczba swobodnych nośników ładunku w półprzewodniku jest stała, rozkład energetyczny fotonapięcia powierzchniowego wytworzonego na powierzchni półprzewodnika z barierą potencjału typu Schottky'ego, dla przypadku niewielkich sygnałów fotonapięcia powierzchniowego, tzn. gdy $\frac{\delta V_s}{V_s} \ll 1$, można opisać wyrażeniem [92-94]:

$$\delta V_s(h\nu) = 2e \cdot |V_s|^{1/2} \cdot (2\epsilon\epsilon_0 \cdot e \cdot k \cdot T \cdot n_b)^{-1/2} \cdot \Delta n_c(h\nu), \quad (2.3.2)$$

gdzie:

$q\Delta p_c(h\nu) = \Delta n_c(h\nu)$ - wielkość zmiany ładunku w stanach powierzchniowych w wyniku wzbudzeń optycznych elektronów z i do stanów powierzchniowych, przy czym Δp_c oraz Δn_c są zmianami koncentracji powierzchniowej odpowiednio dziur i elektronów w stanach powierzchniowych w wyniku oświetlenia,

n_b - koncentracja większościowych nośników ładunku w objętości półprzewodnika.

Wielkość zmiany ładunku w stanach powierzchniowych w wyniku wzbudzeń optycznych elektronów z i do stanów powierzchniowych w ustalonych warunkach równowagi można w pierwszej przybliżeniu z pominięciem termicznych wzbudzeń elektronów na powierzchni półprzewodnika oraz rekombinacji wzbudzonych nośników ładunku opisać zależnością:

$$\Delta n_c(h\nu) = N_0(h\nu) \left[q \cdot p_t \cdot K_{ph}^p(h\nu) - e \cdot n_t \cdot K_{ph}^d(h\nu) \right] \quad (2.3.3)$$

gdzie:

$N_0(h\nu)$ - natężenie światła monochromatycznego padającego na powierzchnię półprzewodnika,

$K_{ph}^p(h\nu)$ - przekrój czynny stanu powierzchniowego na wychwytywanie dla przejść optycznych elektronów z pasma walencyjnego półprzewodnika do nieobsadzonych stanów powierzchniowych zlokalizowanych w przerwie energetycznej półprzewodnika powyżej poziomu Fermiego, pociągających za sobą zwiększenie obsadzenia stanów powierzchniowych w przerwie energetycznej półprzewodnika,

$K_{ph}^d(h\nu)$ - przekrój czynny stanu powierzchniowego na wychwytywanie dla przejść optycznych elektronów z obsadzonych stanów powierzchniowych zlokalizowanych w przerwie energetycznej półprzewodnika poniżej poziomu Fermiego E_F do pasma przewodnictwa półprzewodnika pociągających za sobą zmniejszenie obsadzenia stanów powierzchniowych w przerwie energetycznej półprzewodnika.

Wykorzystując zależność (2.3.3) wyrażenie (2.3.2) na rozkład energetyczny fotonapięcia powierzchniowego wytworzonego na zubożonej powierzchni półprzewodnika można zatem zapisać w postaci:

$$\delta V_s(h\nu) = 2e \cdot |V_s|^{1/2} \cdot (2\epsilon\epsilon_0 \cdot e \cdot k \cdot T \cdot n_b)^{-1/2} \cdot N_0(h\nu) \left[q p_t \cdot K_{ph}^p(h\nu) - e n_t \cdot K_{ph}^d(h\nu) \right] \quad (2.3.4)$$

Ze względu na to, że powierzchniowe przekroje czynne na wychwytywanie dla przejść optycznych elektronów z i do stanów powierzchniowych są w pierwszym przybliżeniu funkcjami skokowymi: [92, 93]

$$K_{ph}^d(h\nu) \begin{cases} = 0 \Leftrightarrow h\nu < E_{cs} - E_t \\ \neq 0 \Leftrightarrow h\nu \geq E_{cs} - E_t \end{cases}$$

natomiast

$$K_{ph}^p(h\nu) \begin{cases} = 0 \Leftrightarrow h\nu < E_t - E_{vs} \\ \neq 0 \Leftrightarrow h\nu \geq E_t - E_{vs} \end{cases}$$

z wyrażenie (2.3.4) wynika, że w przypadku gdy energia fotonów $h\nu$ osiąga wartości graniczne, tzn. gdy $h\nu = E_{cs} - E_t$ lub $h\nu = E_t - E_{vs}$, wraz ze skokową zmianą powierzchniowych przekrojów czynnych na wychwytywanie dla przejść optycznych elektronów z i do stanów powierzchniowych następuje zawsze skokowa zmiana w roz-

kładzie energetycznym wytworzonego na powierzchni półprzewodnika fotonapięcia powierzchniowego.

W przypadku obecności na powierzchni półprzewodnika pasm stanów powierzchniowych zlokalizowanych w jego przerwie energetycznej rozkład energetyczny fotonapięcia powierzchniowego $\delta V_s(h\nu)$ będzie zawierał oczywiście wkład wszystkich stanów powierzchniowych zlokalizowanych w przedziale energii

$$E_{cs} - E_{tb} \leq h\nu < E_g$$

lub

$$E_{tb} - E_{vs} \leq h\nu < E_g$$

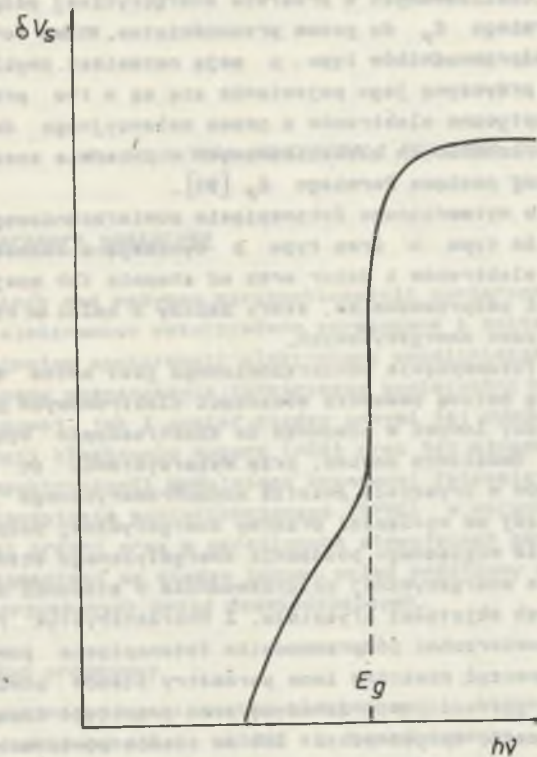
gdzie E_{tb} oznacza położenie energetyczne odpowiednio ostatniego obsadzonego stanu powierzchniowego w przerwie energetycznej półprzewodnika względem dna pasma przewodnictwa na powierzchni półprzewodnika oraz ostatniego nieobsadzonego stanu powierzchniowego w przerwie energetycznej półprzewodnika względem wierzchołka pasma walencyjnego na powierzchni półprzewodnika.

2.3.2. Możliwości badawcze spektroskopii fotonapięcia powierzchniowego (SPVS)

Opracowany przez Łagowskiego ze współpracownikami [92-94] model teoretyczny zjawiska powstawania na oświetlonej powierzchni półprzewodnika fotonapięcia powierzchniowego w wyniku zmiany obsadzenia stanów powierzchniowych zlokalizowanych w przerwie energetycznej półprzewodnika stał się podstawą rozwoju spektroskopii fotonapięcia powierzchniowego - metody badania własności elektronowych powierzchni półprzewodników, w której informacje o własnościach elektronowych powierzchni półprzewodnika uzyskuje się na podstawie analizy rozkładów energetycznych wytworzonego na oświetlonej powierzchni półprzewodnika fotonapięcia powierzchniowego.

Na rys. 2.11 przedstawiono typowy kształt widma fotonapięcia powierzchniowego półprzewodnika $\Delta V_s(h\nu)$. W każdym praktycznie widmie fotonapięcia powierzchniowego niezdegenerowanych półprzewodników można stoatkowo łatwo wydzielić jego gałąź wysokoenergetyczną (dla $h\nu < E_g$), która zawiera wkład nadmiarowych par elektron-dziura optycznie wzbudzonych w przypowierzchniowym obszarze półprzewodnika i rozdzielanych w polu elektrostatycznym obszaru powierzchniowego ładunku przestrzennego półprzewodnika oraz jego gałąź niskoenergetyczną (dla $h\nu < E_g$), która zawiera wkład elektronów optycznie wzbudzonych z lub do stanów powierzchniowych zlokalizowanych w przerwie energetycznej półprzewodnika.

Rozkład energetyczny fotonapięcia powierzchniowego w gałęzi wysokoenergetycznej jest określony przez koncentrację nadmiarowych par elek-



Rys. 2.11. Typowy kształt widma fotonapięcia powierzchniowego półprzewodnika $\Delta V_s(h\nu)$

tron-dziura wytworzonych w przypowierzchniowym obszarze półprzewodnika oraz przez stopień ich rozdzielenie w polu elektrostatycznym powierzchniowego ładunku przestrzennego półprzewodnika. Odzwierciedla on zasadniczo przebieg zależności widmowej współczynnika absorpcji światła w kryształach $\alpha(h\nu)$ z wyłączeniem oczywiście samej krawędzi absorpcji, tzn. dla $h\nu = E_g$ a jego znak jest zgodny ze znakiem zmiany zagięcia pasm energetycznych przy powierzchni półprzewodnika po jego oświetleniu, będącej wynikiem zmiany rozkładu ładunku w przypowierzchniowym obszarze półprzewodnika.

Rozkład energetyczny fotonapięcia powierzchniowego w gałęzi niskoenergetycznej jest natomiast określony przez rozkład energetyczny stanów powierzchniowych zlokalizowanych w przerwie energetycznej półprzewodnika względem dozwolonych pasm energetycznych objętości kryształu i w związku z tym również przez typ i poziom domieszkania półprzewodnika.

Widma fotonapięcia powierzchniowego półprzewodników typu n mają zwykle dodatkowo zboczę, gdyż jedną przyczyną jego pojawiania się są w tym przypadku zasadniczo przejścia optyczne elektronów z obsadzonych stanów po-

wierzchniowych zlokalizowanych w przerwie energetycznej półprzewodnika poniżej poziomu Fermiego E_F do pasma przewodnictwa. Widma fotonapięcia powierzchniowego półprzewodników typu p mają natomiast zwykle ujemne zbicia, gdyż jedyną przyczyną jego pojawiania się są w tym przypadku zasadniczo przejścia optyczne elektronów z pasma walencyjnego do nieobsadzonych stanów powierzchniowych zlokalizowanych w przerwie energetycznej półprzewodnika powyżej poziomu Fermiego E_F [95].

Różnice w znaku wytworzonego fotonapięcia powierzchniowego na powierzchni półprzewodnika typu n oraz typu p wynikają z różnic w koncentracji nadmiarowych elektronów i dziur oraz od stopnia ich wzajemnej separacji na powierzchni półprzewodnika, który zależy z kolei od wielkości pierwotnego zagięcia pasa energetycznych.

Spektroskopia fotonapięcia powierzchniowego jest zatem cenną ale raczej uzupełniającą metodą badawczą własności elektronowych powierzchni półprzewodników, między innymi w stosunku do spektroskopii wydajności kwantowej fotoemisji. Umożliwia bowiem, przy wykorzystaniu do wzbudzeń optycznych elektronów w kryształach światła monochromatycznego o energii fotonów $h\nu$ mniejszej od wielkości przerwy energetycznej półprzewodnika, dokładne określenie względnego położenia energetycznego stanów powierzchniowych w przerwie energetycznej półprzewodnika w stosunku do dozwolonych pasm energetycznych objętości kryształu. Z charakterystyk relaksacyjnych wytworzonego na powierzchni półprzewodnika fotonapięcia powierzchniowego można również wyznaczyć niektóre inne parametry stanów powierzchniowych, między innymi ich gęstość powierzchniową oraz przekroje czynne na wychwyty elektronów dla przejść optycznych z lub do stanów powierzchniowych [96].

Bardziej szczegółowe informacje na temat zarówno podatak teoretycznych jak i możliwości badawczych oraz techniki doświadczalnej spektroskopii fotonapięcia powierzchniowego można znaleźć między innymi w pracach Łagowskiego [97], Lutha [98, 99] oraz Lutha i Heilandsa [100].

3. APARATURA POMIAROWA I METODYKA BADAŃ

3.1. Aparatura pomiarowa

W badaniach nad wpływem niestechiometrii powierzchni (100)GeAs na jej własności elektronowe wykorzystano opracowany i zestawiony przez autora [101] oryginalny spektrometr elektronowy umożliwiający zarówno przeprowadzenie procesu oczyszczenia termicznego powierzchni kryształu metodą wiązki elektronowej, jak i pomiar między innymi jej składu chemicznego metodą spektroskopii elektronów Augera (AES) oraz jej własności elektronowych, np. metodami spektroskopii wydajności kwantowej fotoemisji (PYS) i spektroskopii fotonapięcia powierzchniowego (SPVS) w warunkach bardzo wysokiej, bezolejowej próżni oraz w określonych atmosferach gazowych. Jego podstawowymi fragmentami są między innymi układ próżniowy oraz układy pomiarowe a.in. wykorzystanych metod doświadczalnych.

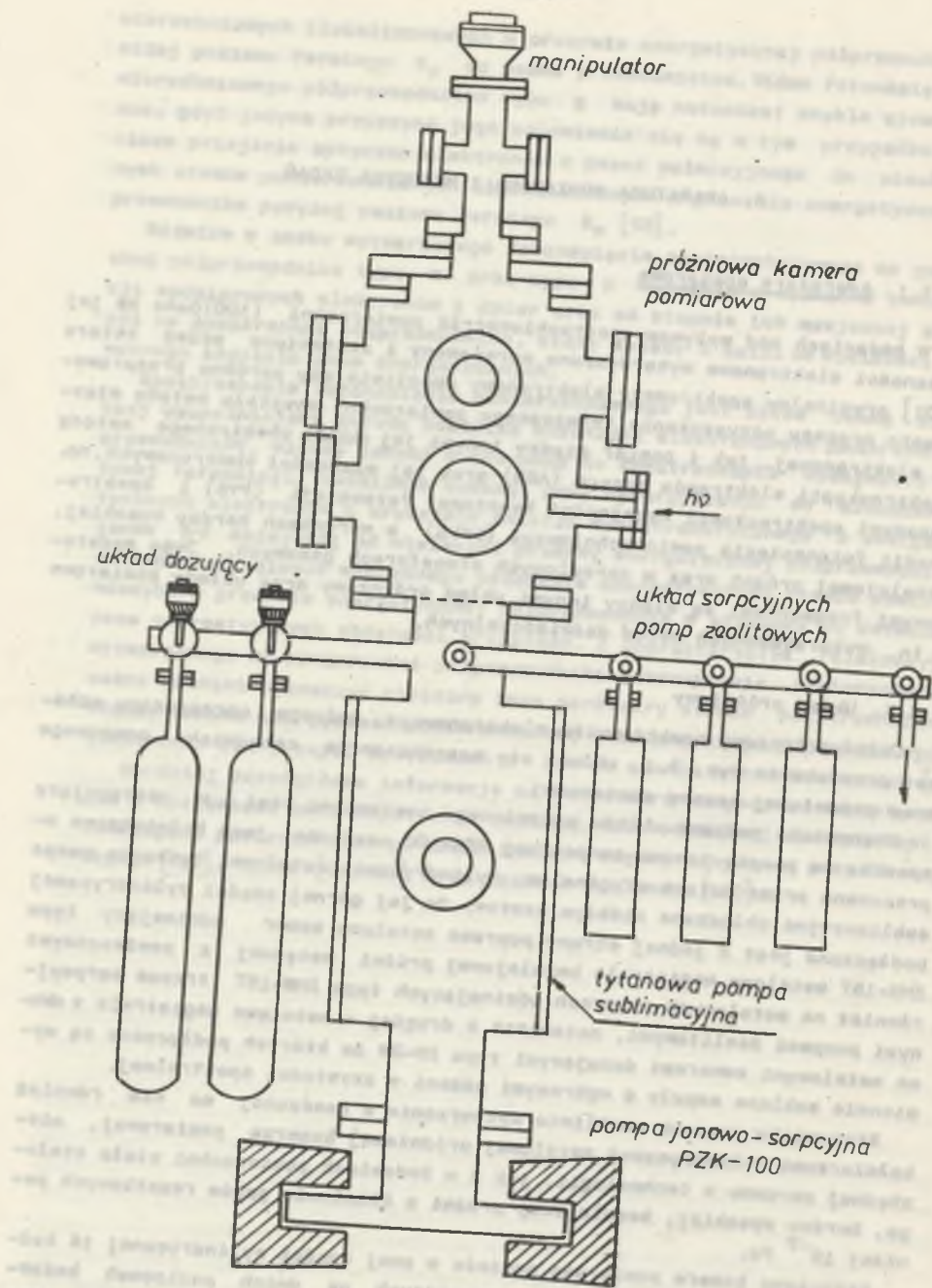
3.1.1. Układ próżniowy

Układ próżniowy spektrometru elektronowego, którego uproszczony schemat przedstawia rys. 3.1, składa się zasadniczo ze stanowiska pompowego oraz próżniowej kamery pomiarowej.

Stanowisko pompowe układu próżniowego zestawiona jest w następujący sposób: na pompie jonowo-sorpcyjnej PZK-100 osadzona jest koźnierkowo opracowana przez autora oryginalna, cylindryczna, metalowa, tytanowa pompa sublimacyjna chłodzona ciekłym azotem. Do jej górnej części cylindrycznej podłączona jest z jednej strony poprzez metalowy zawór odcinający typu ZMW-15T metalowa magistrala bezolejowej próżni wstępnej z zawieszonymi również na metalowych zaworach odcinających typu ZMW-15T trzema sorpcyjnymi pompami zeolitowymi, natomiast z drugiej - metalowa magistrala z dwoma metalowymi zaworami dozującymi typu ZD-2W do których podłączane są wymiernie szklane ampuły z wybranymi gazami o czystości spektralnej.

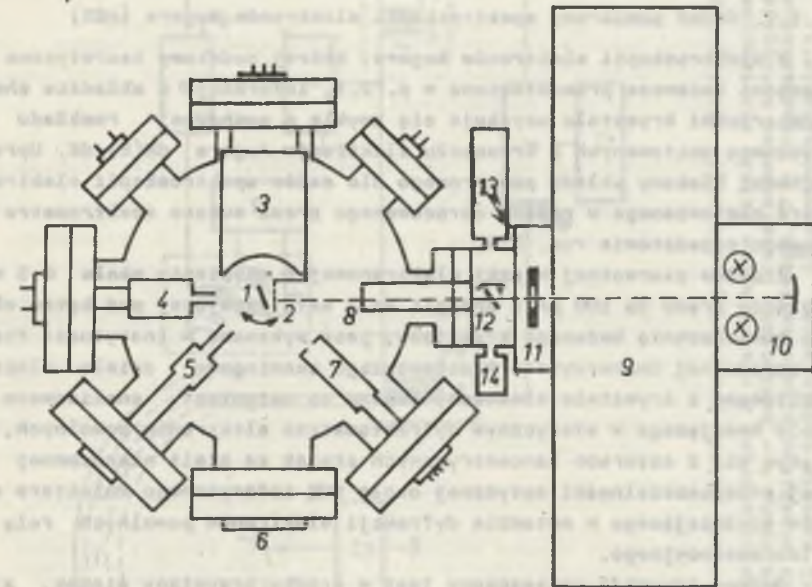
Stanowisko pompowe umożliwia wytworzenia w osadzonej na nim również koźnierkowo cylindrycznej metalowej próżniowej komorze pomiarowej, niezbędnej zarówno w technologii, jak i w badaniach powierzchni ciała stałego, bardzo wysokiej, bezolejowej próżni o ciśnieniu gazów resztkowych poniżej 10^{-7} Pa.

Próżniowa komora pomiarowa posiada w swej części cylindrycznej 16 koźnierzy o różnych średnicach rozmieszczonych na dwóch poziomach badawczych. W badaniach przedstawionych w niniejszej pracy wykorzystano jej dolny poziom wyposażony między innymi w wykonane na jego wybranych koź-



Rys. 3.1. Uproszczony schemat układu próżniowego spektrometru elektronowego

nierzach elementy stanowisk pomiarowych zestawionych metod doświadczalnych: skaningowe działo elektronowe i czterośiatkowy dyfraktometr elektronów powolnych dla celów np. spektroskopii elektronów Augera (AES), kanałowy powielacz elektronowy dla celów spektroskopii wydajności kwantowej fotoemisji (PYS), siatkową elektrodę odniesienia dla celów spektroskopii fotonepęcia powierzchniowego (SPVS) oraz wziernik, kwarcowe okno optyczne, sondę próżniomierza jonizacyjnego typu PW-12 i proste działo elektronowe do termicznej obróbki powierzchni kryształu metodą wiązki elektronowej. Schemat rozmieszczenia elementów wyposażenia dolnego poziomu badawczego próżniowej kamery pomiarowej spektrometru elektronowego przedstawia rys. 3.2.



Rys. 3.2. Uproszczony schemat rozmieszczenia elementów wyposażenia dolnego poziomu badawczego próżniowej kamery pomiarowej spektrometru elektronowego

1 - badany kryształ w uchwycie na manipulatorze, 2 - siatkowa elektroda odniesienia, 3 - czterośiatkowy dyfraktometr elektronów powolnych, 4 - skaningowe działo elektronowe (AES-LEED), 5 - działo elektronowe do termicznej obróbki kryształu, 6 - wziernik, 7 - kanałowy powielacz elektronowy w uziemionej osłonie metalowej, 8 - kwarcowe okno optyczne, 9 - wysokorozdzielczy monochromator SPM-2 z optyką kwarcową, 10 - lampy deuterowa i wolframowa monochromators SPM-2, 11 - modulator mechaniczny, 12 - cienka płytka kwarcowa - dzielnik światła, 13 - fotopowielacz M12FQC51, 14 - fotodioda FG-2

Na górnym koźniercu próżniowej kamery pomiarowej osadzony jest koźnierczowo dodatkowy cylindryczny kanał metalowy manipulatora obrotowego, wykonanego przez autora na bazie przapustu obrotowego typu PO-4UW z dwoma

bocznymi kołnierzami dla przepustów elektrycznych. Badany kryształ umieszczony jest wraz z termoparą Fe-Konstanten w specjalnym uchwycie molibdenowym na osi manipulatora, co umożliwia ustawienie powierzchni badanego kryształu pod wymaganym kątem w stosunku do elementów wyposażenia próżniowej komory pomiarowej.

Wszystkie elementy metalowe układu próżniowego spektrometru elektronowego są wykonane z niemagnetycznej stali nierdzewnej 1H18N9T. We wszystkich połączeniach kołnierzowych układu próżniowego zastosowane są płaskie uszczelki metalowe z miedzi elektrolitycznej. Wszystkie przepusty elektryczne na kołnierzach są natomiast wykonane na złączach metal-szkło.

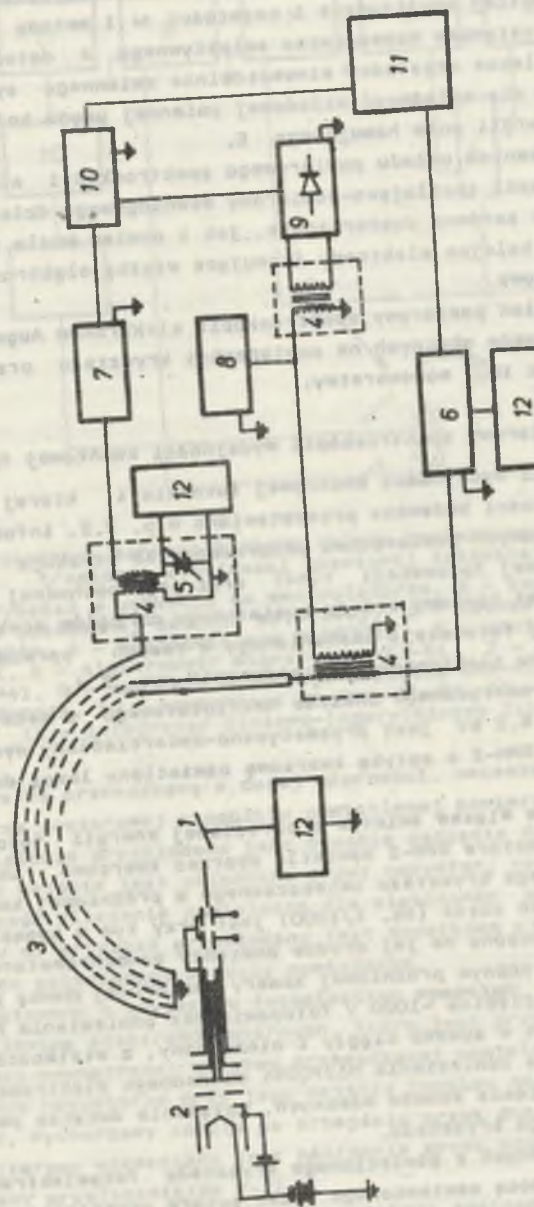
3.1.2. Układ pomiarowy spektroskopii elektronów Augera (AES)

W spektroskopii elektronów Augera, której podstawy teoretyczne i możliwości badawcze przedstawiono w p. 2.1, informacje o składzie chemicznym powierzchni kryształu uzyskuje się zwykle z pochodnej rozkładu energetycznego emitowanych z kryształu elektronów Augera $dN(E)/dE$. Uproszczony schemat blokowy układu pomiarowego dla celów spektroskopii elektronów Augera zestawionego w ramach opracowanego przez autora spektrometru elektronowego przedstawia rys. 3.3.

Źródłem pierwotnej wiązki elektronowej o skupieniu około $0,5 \text{ mm}^2$, natężeniu prądu do $100 \mu\text{A}$ i energii do 2 keV , padającej pod kątem około 15° na powierzchnię badanego kryształu, jest wykonana w Instytucie Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Wrocławskiego skaningowe dzieło elektronowe. Emitowane z kryształu elektrony Augera są natomiast analizowane metodą pola hamującego w sferycznym dyfraktometrze elektronów powolnych, składającym się z czterech koncentrycznych siatek ze stali nierdzewnej o łącznej przepuszczalności optycznej około 50% i sferycznego kolektora elektronów spełniającego w metodzie dyfrakcji elektronów powolnych rolę ekranu fluorescencyjnego.

Badany kryształ umieszczony jest w środku krzywizny siatek, z których pierwsze i czwarte podobnie jak i kryształ są uziemione. Dzięki temu pomiędzy kryształem i układem siatek istnieje obszar bezpolowy, co zapewni prostopadłe przebiegi emitowanych z kryształu elektronów Augera w kierunku kolektora znajdującego się niezależnie na niewielkim potencjale dodatnim względem kryształu. Rolą filtru energii dla emitowanych z kryształu i dochodzących do kolektora elektronów Augera pełnią natomiast siatki druga i trzecia, na które przykładany jest z generatora napięcia przebiegu piłkocząstecznego ujemny liniowo narastający w czasie potencjał hamujący V .

W celu uzyskania pierwszej pochodnej rozkładu energetycznego emitowanych z kryształu elektronów Augera $dN(E)/dE$ stosuje się, zaproponowaną po raz pierwszy przez HERRISA [102] i PALMBERGA [103], metodę dwukrotnego różniczkowania elektronicznego zależności prądu I , dochodzących do kolektora elektronów Augera od energii pola hamującego E . W tym celu na ujem-



Rys. 3.3. Uproszczony schemat blokowy układu pomiarowego dla celów spektroskopii elektronów Augera:

- 1 - badany kryształ w uchwycie na manipulatorze, 2 - skaningowe dzieło elektronowe (AES-LEED), 3 - czterosiatkowy dyfraktometr elektronów powolnych, 4 - powierzchnia kryształu, 5 - zesilacz napięcia kolektora, 6 - generator napięcia przebiegu piłkocząstecznego, 7 - przewoźnik, 8 - generator napięcia hamującego, 9 - detektor, 10 - mikroprocesor, 11 - generator napięcia, 12 - rejestrator XY/t.

ny liniowo narastający w czasie potencjał hamujący siatek nakłada się dodatkowo z generatora sygnałowego PO-21 sinusoidalnie zmienny sygnał modulujący o niewielkiej amplitudzie i częstotliwości ω i metodą detekcji ferozczącej z wykorzystaniem wzmacniacza selektywnego z detektorem synchronicznym i powielacza częstotliwości sinusoidalnie zmiennego sygnału modulującego rejestruje się zależność składowej zmienną prądu kolektora o częstotliwości 2ω od energii pola hamującego E .

Istotnym elementem układu pomiarowego spektroskopii elektronów Augera jest również zespół zasilająco-pomiarowy skaningowego działu elektronowego umożliwiający zarówno dostarczenie, jak i pomiar ściśle określonych napięć zarówno na kolejne elektrody formujące wiązkę elektronową, jak i elektrody skaningowe.

Zestawiony układ pomiarowy spektroskopii elektronów Augera umożliwia identyfikację atomów obecnych na powierzchni kryształu przy koncentracji nie mniejszej niż 10^{-2} monowarstwy.

3.1.3. Układ pomiarowy spektroskopii wydajności kwantowej fotoemisji (PYS)

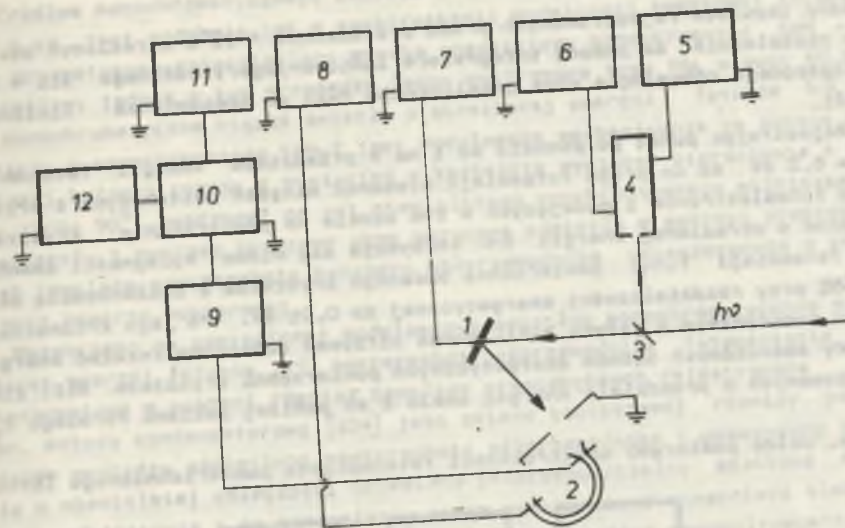
W spektroskopii wydajności kwantowej fotoemisji, której podetawy teoretyczne i możliwości badawcze przedstawiono w p. 2.2, informacja o własnościach elektronowych powierzchni półprzewodnika uzyskuje się z widma wydajności kwantowej fotoemisji $\gamma(h\nu)$ oraz jego pochodnej $d\gamma(h\nu)/d(h\nu)$. Uproszczony schemat blokowy układu pomiarowego dla celów spektroskopii wydajności kwantowej fotoemisji zestawionego w ramach opracowanego przez autora spektrometru elektronowego przedstawia rys. 3.4.

Źródłem monochromatycznego światła nadfioletowego o maksymalnej energii fotonów $h\nu = 6.2$ eV jest pryzmatyczno-zwierciadlany wysokorozdzielczy monochromator SPM-2 z optyką kwarcową oświetlany lampą deuterową typu D₂E o mocy 30 W.

Monochromatyczna wiązka światła o określonej energii fotonów $h\nu$ po wyjściu z monochromatora SPM-2 oświetla poprzez kwarcowe okno optyczne powierzchnię badanego kryształu umieszczonego w próżniowej komorze pomiarowej. Jej niewielka część (ok. 1/1000) jest przy tym w sposób ciągły odbijana przez umieszczoną na jej drodze pomiędzy monochromatorem SPM-2 i kwarcowym oknem optycznym próżniowej komory pomiarowej cienką płytkę kwarcową na zasilany napięciem -1000 V fotopowielacz odniesienia M12FQC51, co umożliwia określenie w sposób ciągły i niezależny, z wiernością natężenia prądu fotopowielacza odniesienia M12FQC51 mierzonego elektrometrem wibracyjnym VAJ-51 o poziomie szumów własnych, natężenia światła padającego na powierzchnię badanego kryształu.

Natężenie emitowanych z oświetlonego kryształu fotoelektronów określa się natomiast za pomocą zestawionego przez autora oryginalnego impulsowego układu detekcji elektronów z kanałowym powielaczem elektronowym.

Kanałowy powielacz elektronowy opracowany w Instytucie Fizyki Politechniki Gdańskiej, wykonany w formie zwiniętej rurki szklanej pokrytej



Rys. 3.4. Uproszczony schemat blokowy układu pomiarowego dla celów spektroskopii wydajności kwantowej fotoemisji

1 - badany kryształ w uchwycie na manipulatorze, 2 - kanałowy powielacz elektronowy w uziemionej osłonie metalowej, 3 - cienka płytka kwarcowa - dzielnik światła, 4 - fotopowielacz M12FQC51, 5 - zasilacz wysokiego napięcia ZWN-41, 6 - elektrometr wibracyjny VAJ-51, 7 - zasilacz wysokiego napięcia ZWN-21, 8 - wzmacniacz liniowy WL-21, 9 - układ doposażenia impedancji, 10 - wzmacniacz liniowo-logarytmiczny ILL-21a, 11 - licznik P-21, 12 - integrator liniowo-logarytmiczny ILL-21a

wewnątrz warstwę przewodzącą o dużej oporności, umieszczony jest w próżniowej komorze pomiarowej w pobliżu oświetlanej powierzchni kryształu. Na wyjście powielacza przykładane jest wysokie napięcie dodatnie +2,5 kV, natomiast jego wejście jest uziemione przez rezystor; ze względu na maksymalną wydajność zliczenia powielacza dla elektronów o energii pierwotnej około 300 eV na kryształ przykładany jest dodatkowo ujemny potencjał -300 V w stosunku do uziemionego wejścia powielacza.

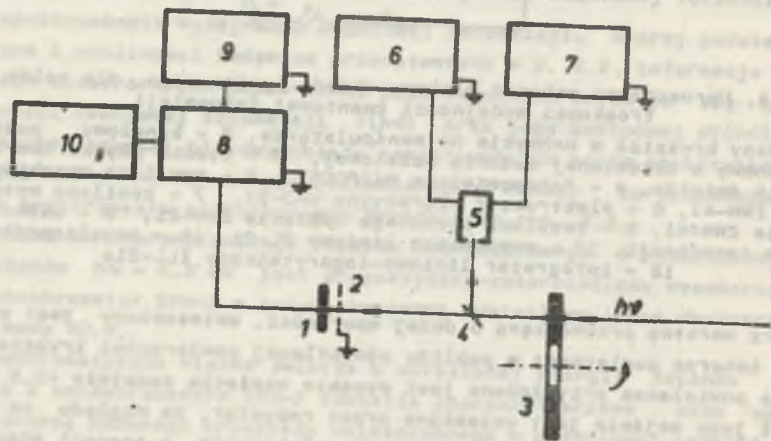
Każdy emitowany z kryształu fotoelektron wpadając do powielacza wywołuje w nim lawinę elektronów wtórnych, która jest przyczyną zaniejszenia się oporności wewnętrznej warstwy przewodzącej powielacza i wytworzenie na uziemionym rezystorze przy jego wejściu impulsu napięcia o amplitudzie około 0,2 V. Wytworzony impuls po przejściu przez dopasowujący impedancję wtórnik emiterowy wzmacniony jest następnie przez wzmacniacz liniowy WL-21 i zliczany licznikiem P-21.

Ze względu na stosunkowo duży kąt detekcji zastosowanego powielacza-około 20° oraz jego duży współczynnik wzmocnienia rzędu 10^8 liczba impulsów rejestrowane przez licznik P-21 będzie w przybliżeniu, w warunkach bardzo wysokiej bezjonowej próżni, równe liczbie emitowanych z kryształu fotoelektronów. Ich natężenie można w związku z tym określić z

liczby impulsów rejestrowanych przez przelicznik P-21 w określonym czasie lub niezależnie za pomocą integratora liniowo-logarytmicznego ILL - 21a podłączonego równoległa obok przelicznika P-21 do wzmacniacza liniowego WL-21.

Rejestrując punkt po punkcie co 1 na w przedziale energii fotonów od $h\nu = 6.2$ eV aż do progu fotoemisji stosunek natężeń emitowanych z kryształu fotoelektronów i padających w tym czasie na powierzchnię kryształu fotonów o określonej energii $h\nu$ otrzymuje się widmo wydajności kwantowej fotoemisji $\gamma(h\nu)$ powierzchni badanego kryształu z dokładnością około $\pm 5\%$ przy rozdzielczości energetycznej do 0.01 eV. Po jego zróżniczkowaniu numerycznym w języku BASIC można otrzymać dodatkowo rozkład energetyczny obsadzonych stanów energetycznych powierzchni kryształu $N(E)$ zlokalizowanych w przedziale energii około 2 eV poniżej poziomu Fermiego E_F .

3.1.4. Układ pomiarowy spektroskopii fotonapięcia powierzchniowego (SPVS)



Rys. 3.5. Uproszczony schemat blokowy układu pomiarowego dla celów spektroskopii fotonapięcia powierzchniowego

1 - badany kryształ w uchwycie na manipulatorze, 2 - siatkowa elektroda odniesienia, 3 - modulator mechaniczny, 4 - cienka płytki kwarcowa - dzielnik światła, 5 - fotodioda FG-2, 6 - zasilacz stabilizowany P-317, 7 - wzmacniacz selektywny 233 UNIPAN, 8 - wąskopasmowy wzmacniacz wysokiej impedancji, 9 - nanowoltomierz selektywny U722A, 10 - oscyloskop

W spektroskopii fotonapięcia powierzchniowego, której podstawy teoretyczne i możliwości badawcze przedstawiono w p. 2.3, informacje o własnościach elektronowych powierzchni półprzewodnika uzyskuje się z widma fotonapięcia powierzchniowego $\Delta\phi_s(h\nu)$. Uproszczony schemat blokowy układu pomiarowego dla celów spektroskopii fotonapięcia powierzchniowego zestawionego w ramach opracowanego przez autora spektrometru elektronowego przedstawia rys. 3.5.

Źródłem monochromatycznego światła o minimalnej energii fotonów $h\nu = 0.6$ eV jest podobnie jak w spektroskopii wydajności kwantowej fotoemisji przyzmatyczno-zwierciadlany wysoko rozdzielczy monochromator SPM - 2 oświetlany jednak w tym przypadku lampą wolframową typu TGL o mocy 40 W.

Monochromatyczna wiązka światła o określonej energii fotonów $h\nu$ po wyjściu z monochromatora SPM-2 jest modulowana mechanicznie za pomocą metalowej kołowej tarczy z wycięciem w kształcie wycinka pierścienia o kącie około 90° , osadzonej na osi niewielkiego synchronicznego silniczka na prąd stały i poprzez kwarcowe okno optyczne oświetla w postaci prostokątnych impulsów powierzchnię badanego półprzewodnika umieszczonego w próżniowej камерze pomiarowej.

Wytworzone na oświetlonej modulowanym światłem monochromatycznym o określonej energii fotonów $h\nu$ powierzchni półprzewodnika fotonapięcie powierzchniowe w postaci również impulsów prostokątnych rejestrowane jest tzw. metodą kondensatorową [104] jako zmiana kontaktowej różnicy potencjałów pomiędzy oświetloną powierzchnią półprzewodnika i umieszczoną przed nią w niewielkiej odległości uziemioną półprzepuszczalną siatką elektrodą odniesienia i po wzmocnieniu przez wąskopasmowy wzmacniacz elektrometryczny wysokiej impedancji (10^9 oma) mierzone jest nanowoltomierzem selektywnym; jego modulowany przebieg prostokątny można przy tym niezależnie obserwować na oscyloskopie.

Podobnie jak w spektroskopii wydajności kwantowej niewielka część (około 1/1000) wiązki monochromatycznego światła o określonej energii fotonów $h\nu$, padającej na powierzchnię badanego kryształu, jest w sposób ciągły odbijana przez cienką płytkę kwarcową, umieszczoną na jej drodze pomiędzy monochromatorem SPM-2 i kwarcowym oknem optycznym próżniowej kamery pomiarowej, tym razem na zasilaną napięciem -60 V fotodiode odniesienia FG-2, co również umożliwia określanie w sposób ciągły natężenia światła padającego na powierzchnię badanego kryształu z wielkości natężenia prądu fotodiody odniesienia FG-2 mierzonego nanosemperomierzem U722A.

Rejestrując punkt po punkcie co 10 nm w przedziale energii fotonów $h\nu$ od wielkości przerwy energetycznej badanego półprzewodnika aż do progu detekcji sygnału fotonapięcia powierzchniowego 50 uV stosunek amplitudy wytworzonego na oświetlonej powierzchni półprzewodnika fotonapięcia powierzchniowego oraz natężenia padającego na powierzchnię kryształu światła o określonej energii fotonów $h\nu$, otrzymuje się widmo fotonapięcia powierzchniowego $\Delta\phi_s(h\nu)$ z dokładnością $\pm 10\%$, przy rozdzielczości energetycznej do 0.02 eV, które zwykle ze względów praktycznych przedstawia się w tzw. postaci znormalizowanej, tzn. względem stałego natężenia światła.

3.2. Metodyka badań

W badaniach własnych nad wpływem niestechiometrii na własności elektronowe powierzchni (100)GaAs wykorzystano monokryształy GaAs w formie cienkich płytek o wymiarach $10 \times 10 \times 0.02$ mm o orientacji (100) typu n

domieszkowane telurem o koncentracji nośników $\sim 10^{17}$ na cm^3 po wstępnej obróbce chemicznej, tzn. odtłuszczeniu w acetonie, wytrawieniu kolejno w roztworze HCl i roztworach $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ i kilkakrotnym przemyciu wodą dejonizowaną; procedura ta była identyczna do zastosowanej wcześniej przez Munoz-Yague za współpracownikami [32] przy otrzymywaniu tzw. bezwęglowej realnej powierzchni (100)GaAs, pokrytej jedynie parą wodną oraz różnego rodzaju tlenkami galu i arsenu z niewielką ilością zanieczyszczeń nieorganicznych.

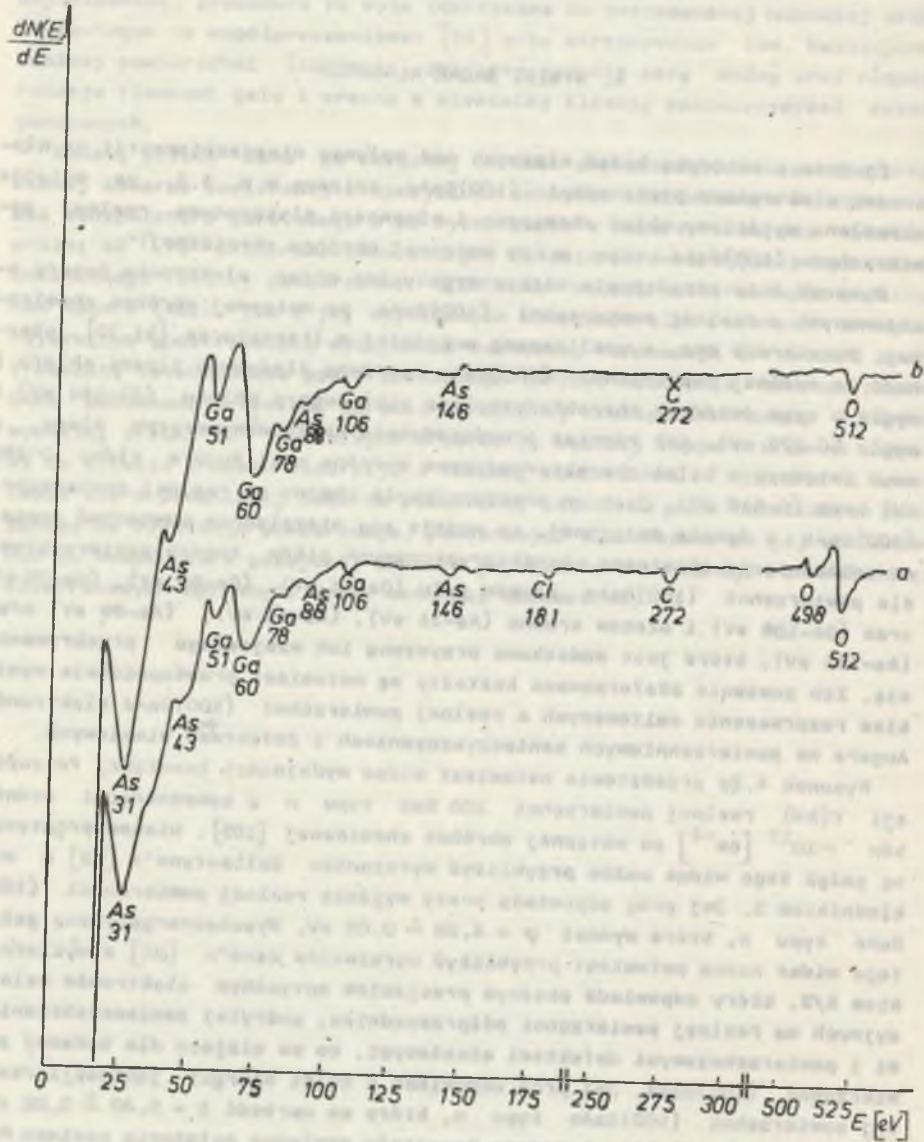
Badaną płytkę GaAs po wstępnej obróbce chemicznej umieszczano w próżniowej komorze pomiarowej w specjalnym uchwycie molibdenowym osadzonym na osi manipulatora obrotowego i po wytworzeniu w komorze bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa przeprowadzono kolejno badania zarówno wyjściowego składu chemicznego realnej powierzchni (100)GaAs metodą spektroskopii elektronowej Augera (AES), jak i jej wyjściowych własności elektronowych z wykorzystaniem spektroskopii wydajności kwantowej fotoemisji (PYS) oraz spektroskopii fotonapięcia powierzchniowego (SPVS). Następnie badaną płytkę GaAs poddawano procesowi obróbki termicznej wiązką elektronową w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa kolejno w coraz to wyższej temperaturze w czasie aż do ustania procesu desorpcji z realnej powierzchni (100)GaAs i ustalenia się w próżniowej komorze pomiarowej ciśnienia gazów reaktywne zbliżonego do ciśnienia pomiarowego, powtarzając każdorazowo po jej ochłodzeniu do temperatury pokojowej badania jej składu chemicznego i własności elektronowych opisanymi wyżej metodami badawczymi.

4. WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH

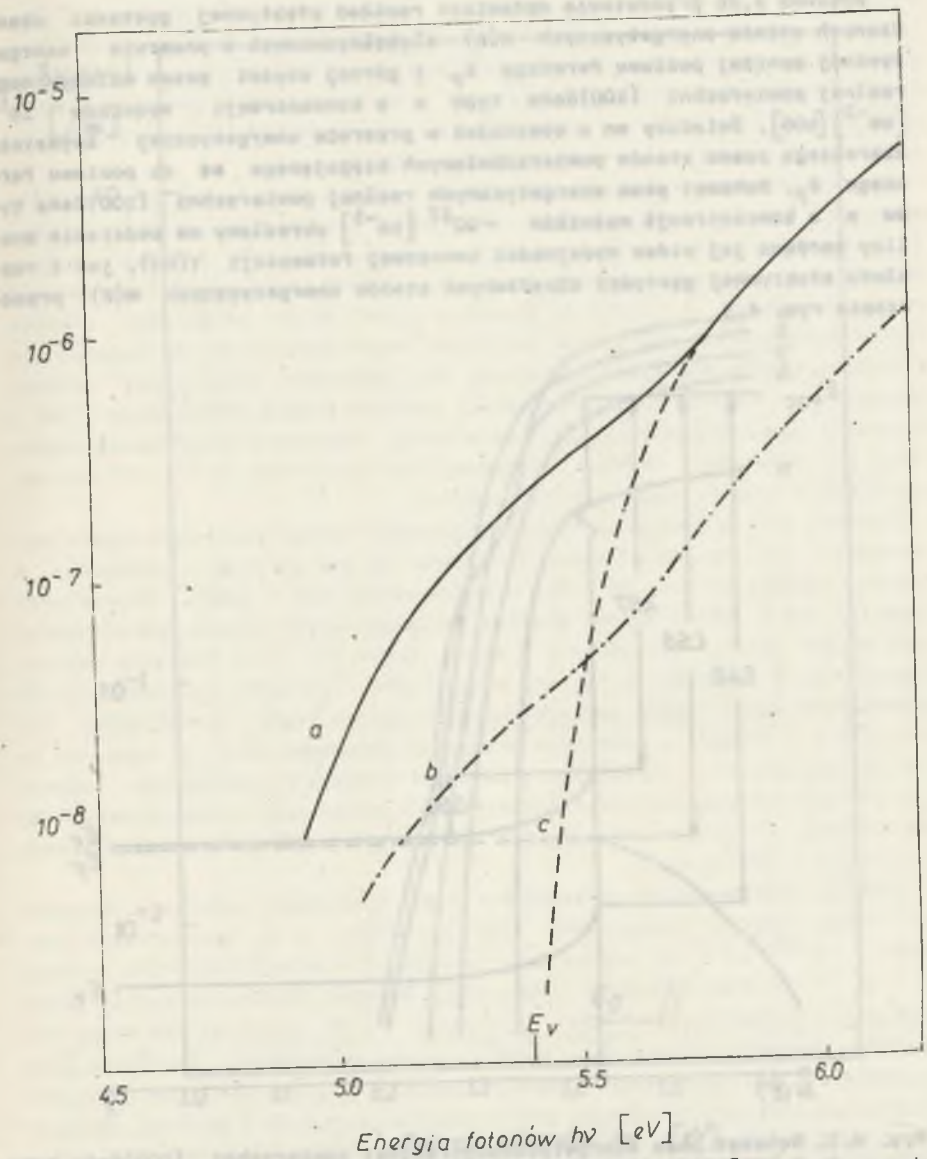
Zgodnie z metodyką badań własnych nad wpływem niestechiometrii na własności elektronowe powierzchni (100)GaAs, opisaną w p. 3.2, na wstępie określono wyjściowy skład chemiczny i własności elektronowe realnej powierzchni (100)GaAs typu n po wstępnej obróbce chemicznej.

Rysunek 4.1a przedstawia nieskoenergetyczne widmo elektronów Augera emitowanych z realnej powierzchni (100)GaAs po wstępnej obróbce chemicznej. Potwierdza ono, sygnalizowaną wcześniej w literaturze [31,32], obecność na realnej powierzchni (100)GaAs zarówno śladowych ilości chloru i węgla o czym świadczą charakterystyczne piki Augera chloru (Cl-181 eV) i węgla (C-272 eV), jak również prawdopodobnie około atomarowy tlen, o czym świadczą z kolei charakterystyczne wyraźne piki Augera tlenu (O-496 eV) oraz (O-516 eV). Jest on prawdopodobnie obecny na realnej powierzchni (100)GaAs w formie związanej, co wydsza się niezależnie potwierdzać znaczne przesunięcie chemiczne charakterystycznych pików Augera macierzystych dla powierzchni (100)GaAs atomów galu (Ga-51 eV), (Ga-60 eV), (Ga-78 eV) oraz (Ga-106 eV) i atomów arsenu (As-31 eV), (As-41 eV), (As-88 eV) oraz (As-146 eV), które jest dodatkowo przyczyną ich wzajemnego przekrywania się. Ich znacznie zdeformowane kształty są natomiast prawdopodobnie wynikiem rozpraszania emitowanych z realnej powierzchni (100)GaAs elektronów Augera na powierzchniowych zanieczyszczeniach i defektach sieciowych.

Rysunek 4.2a przedstawia natomiast widmo wydajności kwantowej fotoemisji $\gamma(h\nu)$ realnej powierzchni 100 GaS typu n o koncentracji nośników $\sim 10^{17}$ [cm^{-3}] po wstępnej obróbce chemicznej [105]. Niskoenergetyczną gałąź tego widma można przybliżyć wyrażeniem Ballantyne'a [82] z wykładnikiem 3. Jej próg odpowiada pracy wyjścia realnej powierzchni (100)GaAs typu n, która wynosi $\phi = 4.68 \pm 0.02$ eV. Wysokoenergetyczną gałąź tego widma można natomiast przybliżyć wyrażeniem Kane'a [81] z wykładnikiem 5/2, który odpowiada skośnym przejściom optycznym elektronów walencyjnych na realnej powierzchni półprzewodnika, pokrytej zanieczyszczeniem i powierzchniowymi defektami sieciowymi, co ma miejsce dla badanej powierzchni (100)GaAs. Jej próg odpowiada z kolei energii jonizacji realnej powierzchni (100)GaAs typu n, która ma wartość $\phi = 5.40 \pm 0.02$ eV. W związku z tym, że dla badanego kryształu względne położenie poziomu Fermiego E_F w objętości wynosi $E_C - E_F = 0.02$ eV, zagięcie pasm energetycznych i powinowactwo elektronowe badanej realnej powierzchni (100)GaAs typu n wynoszą odpowiednio $eV_S = -0.69 \pm 0.04$ eV oraz $X_B = 3.97 \pm 0.04$ eV.

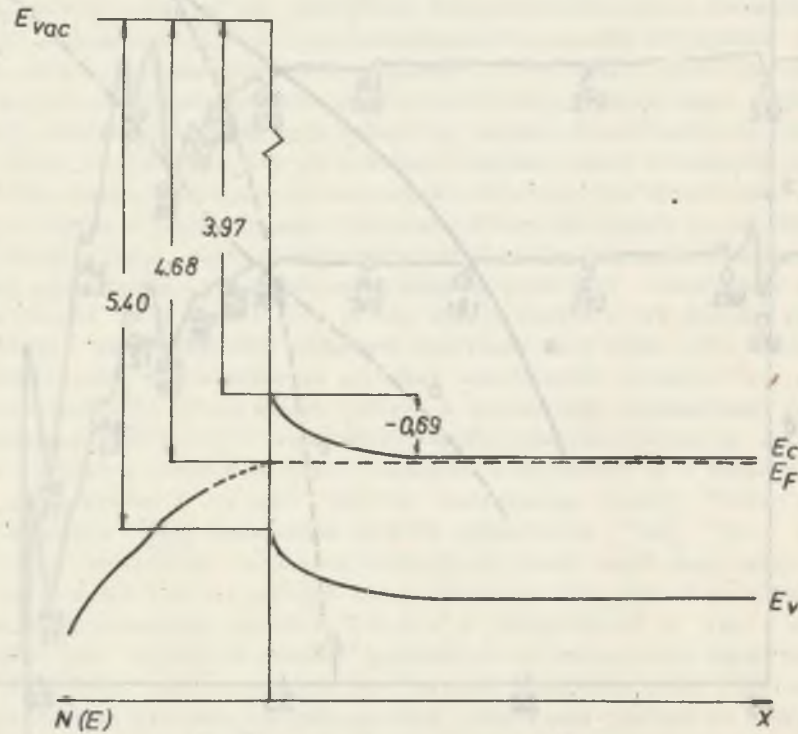


Rys. 4.1. Niskoenergetyczne widmo elektronów Augera realnej powierzchni (100)GaAs (a) i poddanej procesowi obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 650 K (b). Podstawowe parametry rejestracji: energia pierwotna wiązki $E_p = 1500$ eV, natężenie prądu próbki $I_p = 5$ μ A, amplituda modulacji $A_m = 1.5$ V



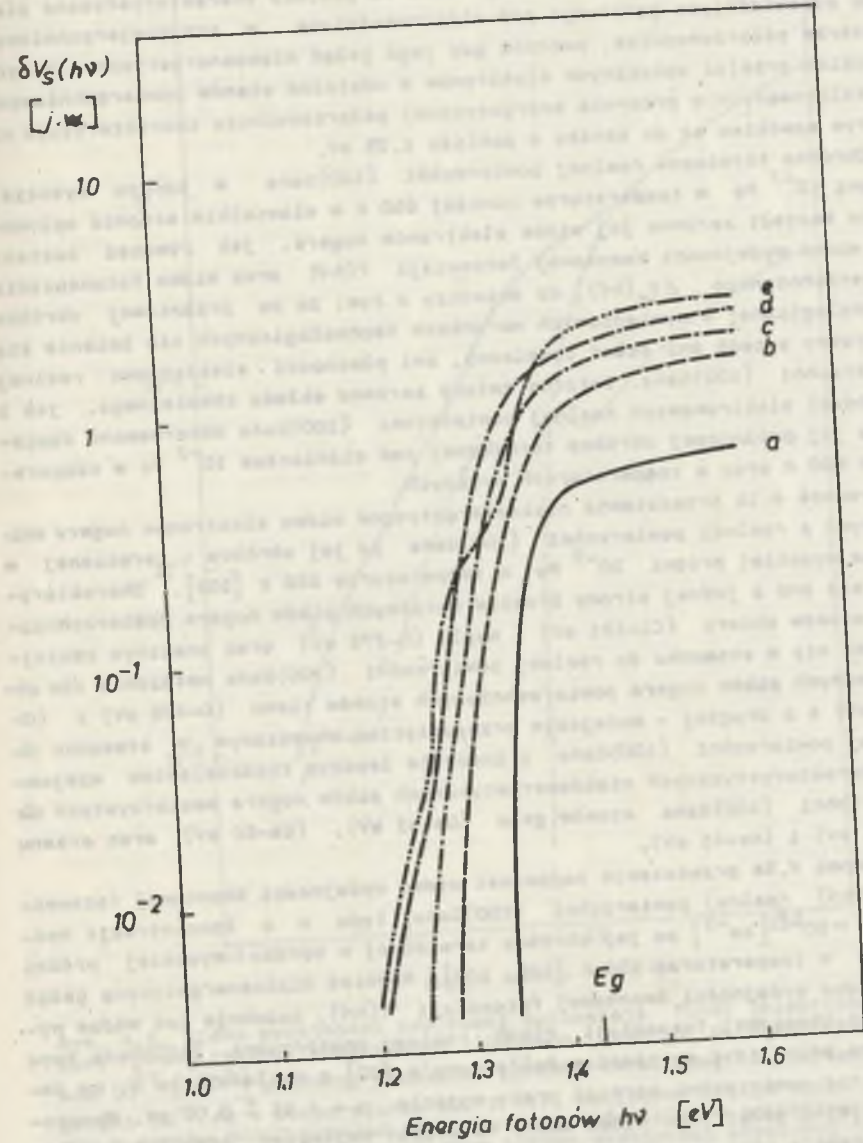
Rys. 4.2. Widmo wydajności kwantowej fotoemisji $Y(h\nu)$ [elektron na padający foton] realnej powierzchni (100)GaAs typu n o koncentracji nośników 10^{17} $[\text{cm}^{-3}]$ (a), obliczony z tego widma numerycznie w języku BASIC rozkład efektywnej gęstości stanów energetycznych $N(E)$ [jedn. wzgl.] (b) oraz teoretyczna krzywa wydajności kwantowej fotoemisji Kane'a [81] z współczynnikiem $5/2$ (c) odpowiadającym skośnym przejściom optycznym elektronów z pasma walencyjnego na realnej powierzchni półprzewodnika [105, 106]

Rysunek 4.2b przedstawia natomiast rozkład efektywnej gęstości obsadzonych stanów energetycznych $N(E)$ zlokalizowanych w przerwie energetycznej poniżej poziomu Fermiego E_F i górnej części pasma walencyjnego realnej powierzchni (100)GaAs typu n o koncentracji nośników $10^{17} \text{ [cm}^{-3}]$ [106]. Świadczy on o obecności w przerwie energetycznej krysztalu szerokiego pasma stanów powierzchniowych sięgającego aż do poziomu Fermiego E_F . Schemat pasa energetycznych realnej powierzchni (100)GaAs typu n o koncentracji nośników $\sim 10^{17} \text{ [cm}^{-3}]$ określony na podstawie analizy zarówno jej widma wydajności kwantowej fotoemisji $\gamma(h\nu)$, jak i rozkładu efektywnej gęstości obsadzonych stanów energetycznych $N(E)$ przedstawia rys. 4.3.



Rys. 4.3. Schemat pasm energetycznych realnej powierzchni (100)GaAs typu n o koncentracji nośników $10^{17} \text{ [cm}^{-3}]$. Skala energii w eV

Rysunek 4.4a przedstawia z kolei znormalizowane widmo fotonapięcia powierzchniowego $\delta V_s(h\nu)$ realnej powierzchni (100)GaAs typu n o koncentracji nośników $\sim 10^{17} \text{ [cm}^{-3}]$ po wstępnej obróbce chemicznej [107]. W całym zakresie tego widma sygnał fotonapięcia powierzchniowego posiada dodatni znak, co świadczy o tym, że zagięcia pasm energetycznych podczas o-



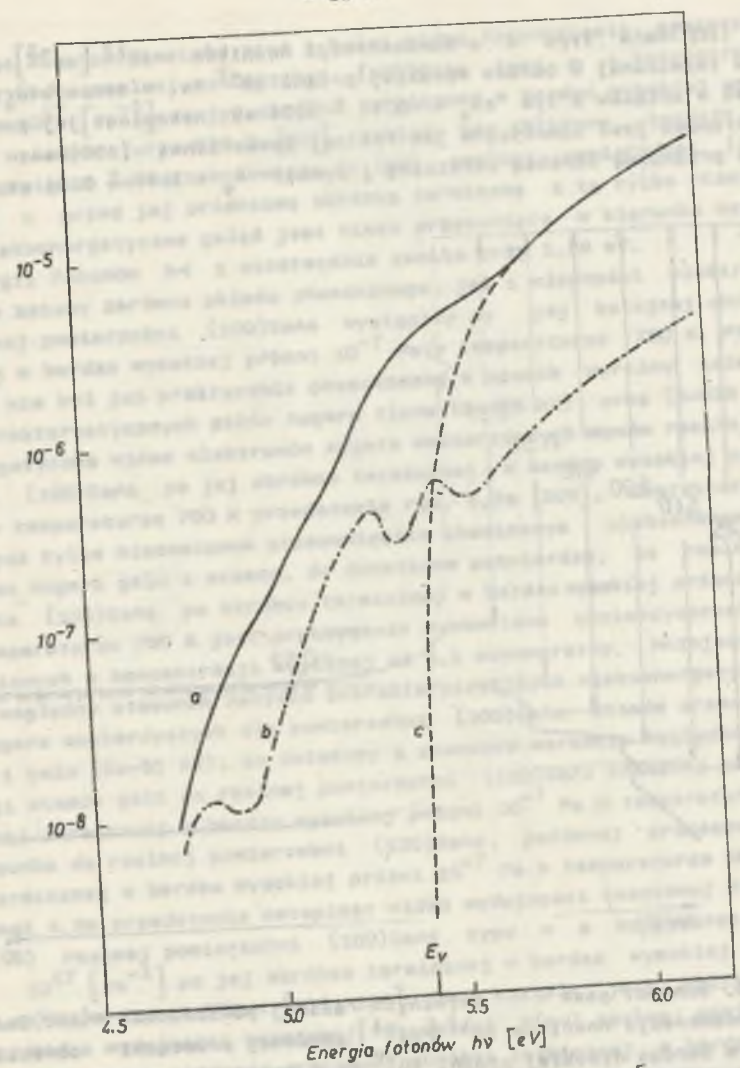
Rys. 4.4. Widmo fotonapięcia powierzchniowego $\delta V_s(h\nu)$ realnej powierzchni (100)GaAs typu n o koncentracji nośników $10^{17} \text{ [cm}^{-3}]$ (a) oraz poddanej procesowi obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze kolejno 650 K (b), 750 K (c), 800 K (d) i 800 K poddanej ekspozycji 10^2 L O_2 (e), znormalizowane do stałego natężenia światła $10^{15} \text{ fotonów/cm}^2 \cdot \text{s}$ [107, 108]

wielkaniu realnej powierzchni (100)GaAs typu n ulega zmniejszeniu. W swojej gałęzi wysokoenergetycznej widmo to posiada charakterystyczne plateau odpowiadające generacji par elektron-dziura w przypowierzchniowym obszarze półprzewodnika, podczas gdy jego gałąź niskoenergetyczna będąca wynikiem przejść optycznych elektronów z udziałem stanów powierzchniowych zlokalizowanych w przerwie energetycznej półprzewodnika charakteryzuje się ostrym spadkiem aż do zaniku w pobliżu 1,35 eV.

Obróbka termiczna realnej powierzchni (100)GaAs w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze poniżej 650 K w niewielkim stopniu wpływa na kształt zarówno jej widma elektronów Augera, jak również kształt jej widma wydajności kwantowej fotoemisji $\gamma(h\nu)$ oraz widma fotonapięcia powierzchniowego $\delta V_s(h\nu)$, co świadczy o tym, że po próżniowej obróbce technologicznej w wymienionych warunkach technologicznych nie zmienia się w istotny sposób ani skład chemiczny, ani własności elektronowe realnej powierzchni (100)GaAs. Istotne zmiany zarówno składu chemicznego, jak i własności elektronowych realnej powierzchni (100)GaAs obserwowano dopiero po jej próżniowej obróbce termicznej pod ciśnieniem 10^{-7} Pa w temperaturze 650 K oraz w temperaturach wyższych.

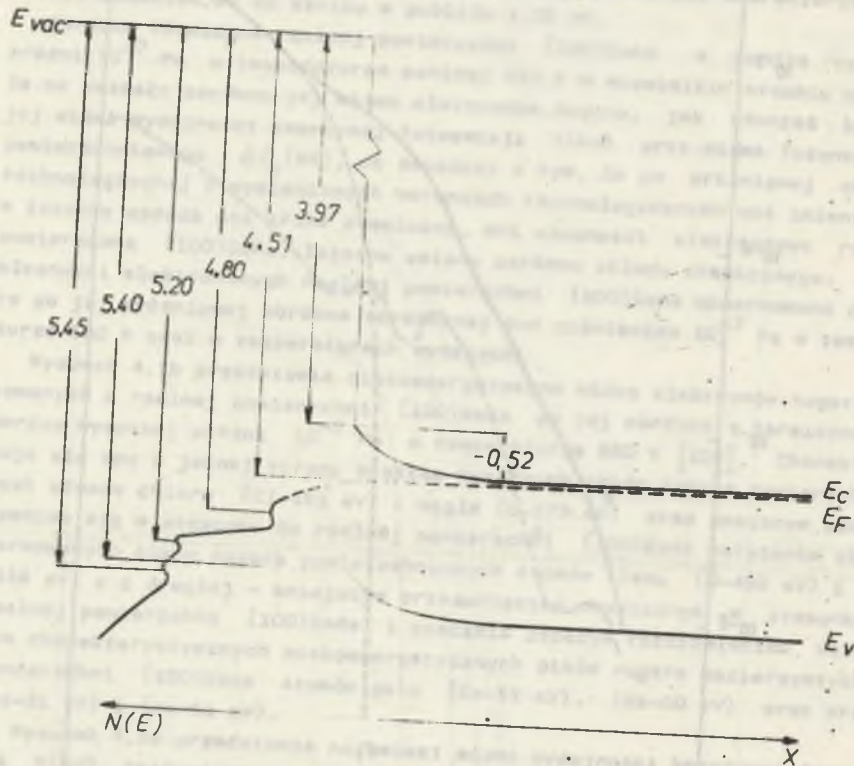
Rysunek 4.1b przedstawia niskoenergetyczne widmo elektronów Augera emitowanych z realnej powierzchni (100)GaAs po jej obróbce termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 650 K [109]. Charakteryzuje się ono z jednej strony brakiem wyraźnych pików Augera powierzchniowych atomów chloru (Cl-181 eV) i węgla (C-272 eV) oraz znacznym zmniejszeniem się w stosunku do realnej powierzchni (100)GaAs natężenia obu obserwowanych pików Augera powierzchniowych atomów tlenu (O-496 eV) i (O-516 eV) a z drugiej - mniejszym przesunięciem chemicznym w stosunku do realnej powierzchni (100)GaAs i znacznie lepszym rozdzielaniem wzajemnym charakterystycznych niskoenergetycznych pików Augera macierzytych dla powierzchni (100)GaAs atomów galu (Ga-51 eV), (Ga-60 eV) oraz arsenu (As-31 eV) i (As-41 eV).

Rysunek 4.5a przedstawia natomiast widmo wydajności kwantowej fotoemisji $\gamma(h\nu)$ realnej powierzchni (100)GaAs typu n o koncentracji nośników $\sim 10^{17}$ [cm⁻³] po jej obróbce termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 650 K [105, 109]. Również niskoenergetyczną gałąź tego widma wydajności kwantowej fotoemisji $\gamma(h\nu)$, podobnie jak widma wydajności kwantowej fotoemisji $\gamma(h\nu)$ realnej powierzchni (100)GaAs typu n, można przybliżyć wyrażeniem Ballantyne'a [82] z wykładnikiem 3, co daje dla tej powierzchni wartość pracy wyjścia $\phi = 4.51 \pm 0.02$ eV. Wysokoenergetyczną gałąź tego widma można natomiast najlepiej przybliżyć wyrażeniem Kane'a [81] z wykładnikiem 3/2, który odpowiada skośnym przejściom optycznym elektronów walencyjnych na czystej powierzchni półprzewodnika, co dla energii jonizacji daje w tym przypadku wartość $\phi = 5.40 \pm 0.02$, a więc identyczną jak dla realnej powierzchni (100)GaAs typu n przed próżniową obróbką termiczną. Zagięcie pasm energetycznych na realnej powierz-



Rys. 4.5. Widmo wydajności kwantowej fotoemisji $\gamma(h\nu)$ [elektron na padający foton] realnej powierzchni (100)GaAs typu n o koncentracji nośników 10^{17} [cm⁻³] poddanej procesowi obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 650 K (a), obliczony z tego widma numerycznie w języku BASIC rozkład efektywnej gęstości stanów energetycznych $N(E)$ [jedn. wzgl.] (b) oraz teoretyczna krzywa wydajności kwantowej fotoemisji Kane'a [81] z wykładnikiem 3/2 (c) odpowiadająca skośnym przejściom optycznym elektronów z pasma walencyjnego na atomowo-czystej powierzchni półprzewodnika [105, 106, 109]

chni (100)GaAs typu n o koncentracji nośników $\sim 10^{17} [\text{cm}^{-3}]$ po jej obróbce termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 650 K wynosi w związku z tym $eV_s = -0.52 \pm 0.04 \text{ eV}$, natomiast jej powinowactwo elektronowe jest identyczne jak realnej powierzchni (100)GaAs typu n przed próżniową obróbką termiczną i wynosi $\chi_s = 3.97 \pm 0.04 \text{ eV}$.



Rys. 4.6. Schemat pasm energetycznych realnej powierzchni (100)GaAs typu n o koncentracji nośników $10^{17} [\text{cm}^{-3}]$ poddanej procesowi obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 650 K. Skala energii w eV

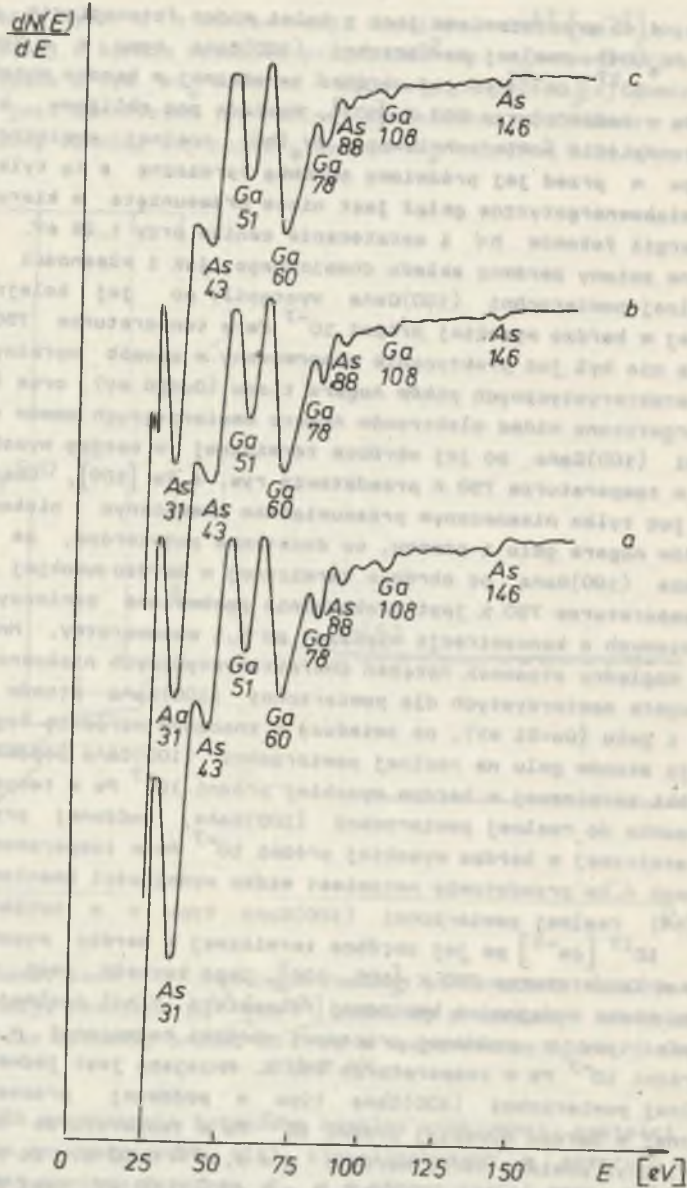
Rysunek 4.5b przedstawia natomiast rozkład efektywnej gęstości obsadzonych stanów energetycznych $N(E)$ zlokalizowanych w przerwie energetycznej poniżej poziomu Fermiego E_F i w górnej części pasma walencyjnego realnej powierzchni (100)GaAs typu n o koncentracji nośników $\sim 10^{17} [\text{cm}^{-3}]$ po jej obróbce termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 650 K [106, 109]. Ich położenie energetyczne ilustruje schemat pasmowy realnej powierzchni (100)GaAs typu n o koncentracji nośników $\sim 10^{17} [\text{cm}^{-3}]$, poddanej procesowi obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 650 K, przedstawiony na rys. 4.6.

Na rys. 4.4b przedstawione jest z kolei widmo fotonapięcia powierzchniowego $\delta V_s(h\nu)$ realnej powierzchni (100)GaAs typu n o koncentracji nośników $\sim 10^{17} [\text{cm}^{-3}]$ po jej obróbce termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 650 K [107]. Posiada ono zbliżony kształt do widma fotonapięcia powierzchniowego $\delta V_s(h\nu)$ realnej powierzchni (100)GaAs typu n przed jej próżniową obróbką termiczną z tą tylko różnicą, że jego niskoenergetyczne gałęzie jest nieco przesunięte w kierunku mniejszych energii fotonów $h\nu$ i ostatecznie zanika przy 1,28 eV.

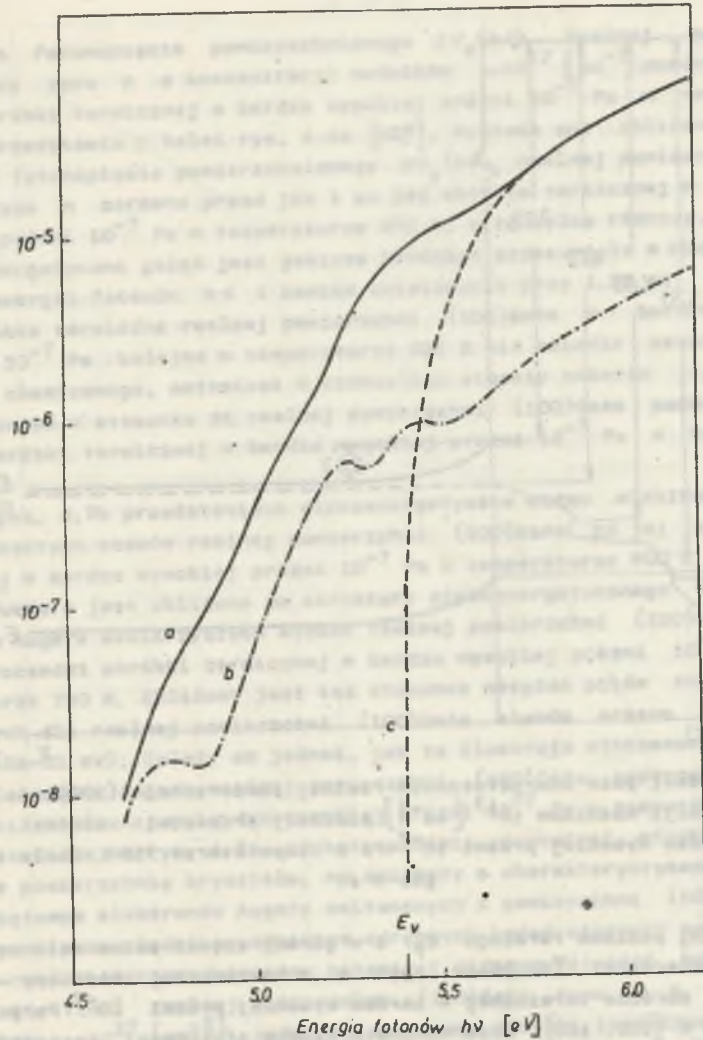
Istotne zmiany zarówno składu chemicznego, jak i własności elektronowych realnej powierzchni (100)GaAs wystąpiły po jej kolejnej obróbce termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 750 K. Przede wszystkim nie był już praktycznie obserwowany w sposób wyraźny żaden z dwóch charakterystycznych pików Augera tlenu (0-496 eV) oraz (0-516 eV). Niskoenergetyczne widmo elektronów Augera macierzystych atomów realnej powierzchni (100)GaAs po jej obróbce termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 750 K przedstawia rys. 4.7a [109]. Charakteryzuje się ono już tylko nieznaczna przesunięciem chemicznym niskoenergetycznych pików Augera galu i arsenu, co dodatkowo potwierdza, że realna powierzchnia (100)GaAs po obróbce termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 750 K jest praktycznie pozbawiona zanieczyszczeń powierzchniowych o koncentracji większej od 0.1 monowarstwy. Mniejszą jest ponadto względny stosunek natężeń charakterystycznych niskoenergetycznych pików Augera macierzystych dla powierzchni (100)GaAs atomów arsenu (As-31 eV) i galu (Ga-51 eV), co świadczy o znacznym wzroście względnej koncentracji atomów galu na realnej powierzchni (100)GaAs poddanej procesowi obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 750 K w stosunku do realnej powierzchni (100)GaAs, poddanej procesowi obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 650 K.

Rysunek 4.8a przedstawia natomiast widmo wydajności kwantowej fotoemisji $Y(h\nu)$ realnej powierzchni (100)GaAs typu n o koncentracji nośników $10^{17} [\text{cm}^{-3}]$ po jej obróbce termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 750 K [105, 109]. Jego kształt jest zbliżony do kształtu widma wydajności kwantowej fotoemisji $Y(h\nu)$ realnej powierzchni (100)GaAs typu n poddanej procesowi obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 650 K. Mniejsza jest jednak w stosunku do realnej powierzchni (100)GaAs typu n poddanej procesowi obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 650 K praca wyjścia, gdyż posiada teraz wartość $\phi = 4.42 \pm 0.02 \text{ eV}$, co przy niezmięnionej wartości energii jonizacji $\phi = 5.40 \pm 0.02 \text{ eV}$ jest przyczyną, że zakrzywienie pasm energetycznych ma teraz wartość $eV_s = -0.43 \pm 0.04 \text{ eV}$ przy niezmięnionej wartości powinowactwa elektronowego powierzchni $\chi_s = 3.97 \pm 0.04 \text{ eV}$.

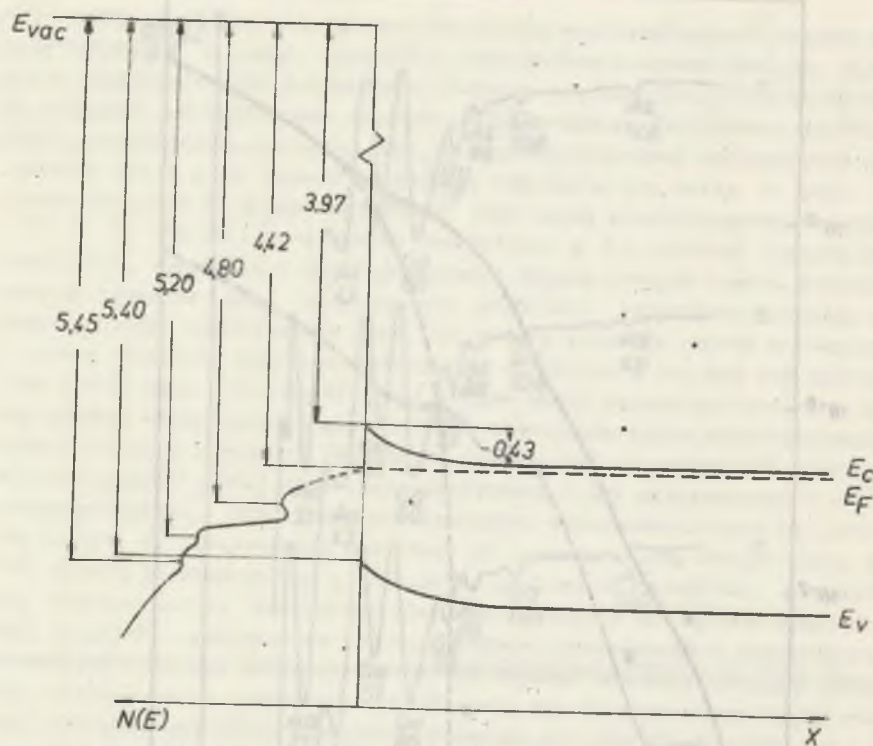
Rysunek 4.8b przedstawia natomiast rozkład efektywnej gęstości obsadzonych stanów energetycznych $N(E)$ zlokalizowanych w przerwie energie-



Rys. 4.7. Niskoenergetyczne widmo elektronów Augera realnej powierzchni (100)GaAs poddanej procesowi obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 750 K (a), 800 K (b) oraz 800 K ale przy kącie padania pierwotnej wiązki elektronów na powierzchnię kryształu $\theta = 20^\circ$. (c) Podstawowe parametry rejestracji: energia pierwotna wiązki $E_p = 1500$ eV, natężenie prądu próbki $I_p = 5 \mu A$, amplituda modulacji $A_m = 1.5$ V [109]



Rys. 4.8. Widmo wydajności kwantowej fotoemisji $\gamma(h\nu)$ [elektron na padający foton] realnej powierzchni (100)GaAs typu n o koncentracji nośników 10^{17} cm^{-3} poddanej procesowi obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 750 K (a), obliczony z tego widma numerycznie w języku BASIC rozkład efektywnej gęstości stanów energetycznych $N(E)$ [jedn. wzgl.] (b) oraz teoretyczna krzywa wydajności kwantowej fotoemisji Kane'a [81] z wykładnikiem $3/2$ (c), odpowiadającym skośnym przejściom optycznym elektronów z pasma walencyjnego na stonowo-czystej powierzchni półprzewodnika [105, 106, 109]



Rys. 4.9. Schemat pasm energetycznych realnej powierzchni (100)GaAs typu n o koncentracji nośników $10^{17} \text{ [cm}^{-3}\text{]}$ poddanej procesowi obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 750 K. Skala energii w eV

tycznej poniżej poziomu Fermiego E_F i w górnej części pasma walencyjnego realnej powierzchni (100)GaAs typu n o koncentracji nośników $\sim 10^{17} \text{ [cm}^{-3}\text{]}$ po jej obróbce termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 750 K [106, 109]. Obserwowane w widmie efektywnej gęstości obsadzonych stanów energetycznych $N(E)$ realnej powierzchni (100)GaAs typu n po jej obróbce termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 650 K trzy pasma stanów powierzchniowych są obecne również i w tym widmie, z tym jednak że wzrosło nieco natężenie pasma stanów powierzchniowych zlokalizowanego w przerwie energetycznej poniżej poziomu Fermiego E_F , podczas gdy natężenie pasma stanów powierzchniowych zlokalizowanego w przerwie energetycznej powyżej wierzchołka pasma walencyjnego uległo znacznemu zmniejszeniu. Kształt i położenie energetyczne pasm stanów powierzchniowych obserwowanych na realnej powierzchni (100)GaAs typu n o koncentracji nośników $\sim 10^{17} \text{ [cm}^{-3}\text{]}$ poddanej procesowi obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 750 K ilustruje schemat pasmowej tej powierzchni przedstawiony na rys. 4.9.

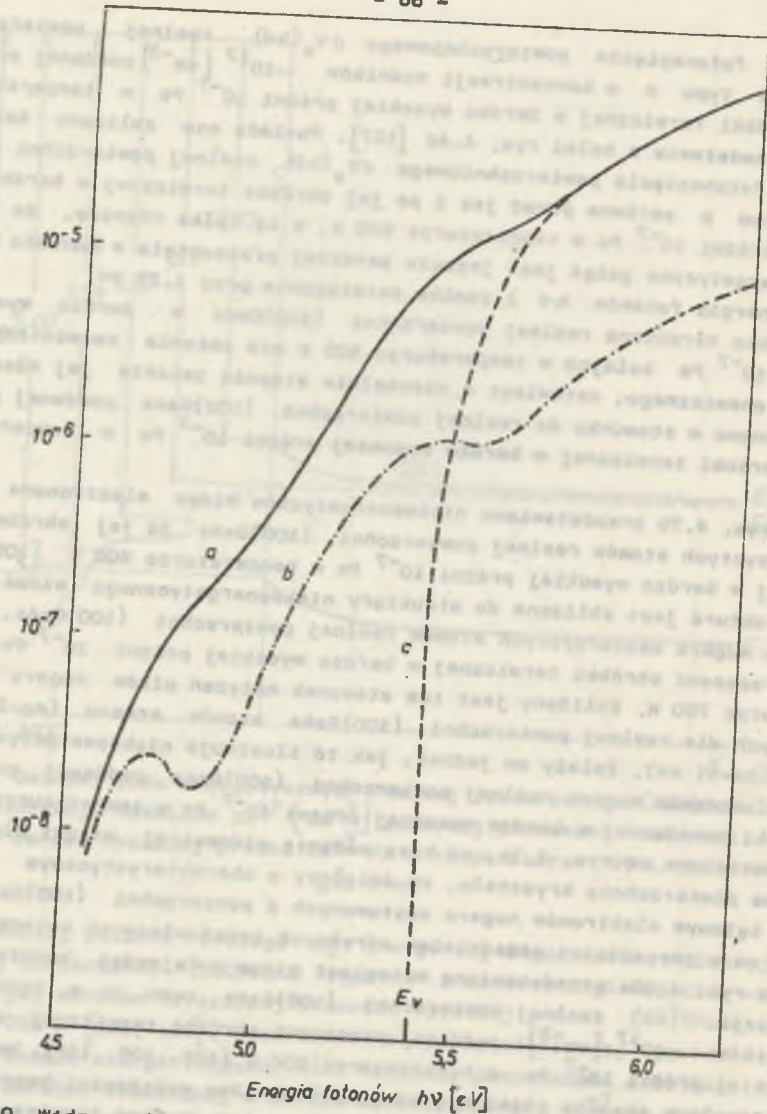
Widmo fotonapięcia powierzchniowego $\delta V_s(h\nu)$ realnej powierzchni (100)GaAs typu n o koncentracji nośników $\sim 10^{17} \text{ [cm}^{-3}\text{]}$ poddanej procesowi obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 750 K przedstawia z kolei rys. 4.4c [107]. Posiada ono zbliżony kształt do widma fotonapięcia powierzchniowego $\delta V_s(h\nu)$ realnej powierzchni (100)GaAs typu n zarówno przed jak i po jej obróbce termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 650 K, z tą tylko różnicą, że jego niskoenergetyczne gałęz jest jeszcze bardziej przesunięta w kierunku mniejszych energii fotonów $h\nu$ i zanika ostatecznie przy 1.25 eV.

Obróbka termiczna realnej powierzchni (100)GaAs w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa kolejno w temperaturze 800 K nie zmienia zasadniczo jej składu chemicznego, natomiast w niewielkim stopniu zmienia jej własności elektronowe w stosunku do realnej powierzchni (100)GaAs poddanej procesowi obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 750 K.

Na rys. 4.7b przedstawiono niskoenergetyczne widmo elektronowe Augera macierzystych atomów realnej powierzchni (100)GaAs po jej obróbce termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 800 K [109]. Jego struktura jest zbliżona do struktury niskoenergetycznego widma elektronów Augera macierzystych atomów realnej powierzchni (100)GaAs, poddanej procesowi obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 750 K. Zbliżony jest też stosunek natężeń pików Augera macierzystych dla realnej powierzchni (100)GaAs atomów arsenu (As-31 eV) i galu (Ga-51 eV). Zależy on jednak, jak to ilustruje niskoenergetyczne widmo elektronów Augera realnej powierzchni (100)GaAs poddanej procesowi obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 800 K, przedstawione na rys. 4.7c, od kąta padania pierwotnej wiązki elektronowej na powierzchnię kryształu, co świadczy o charakterystycznym rozkładzie kątowym elektronów Augera emitowanych z powierzchni (100)GaAs. Będzie on w przyszłości przedmiotem odrębnych badań własnych autora.

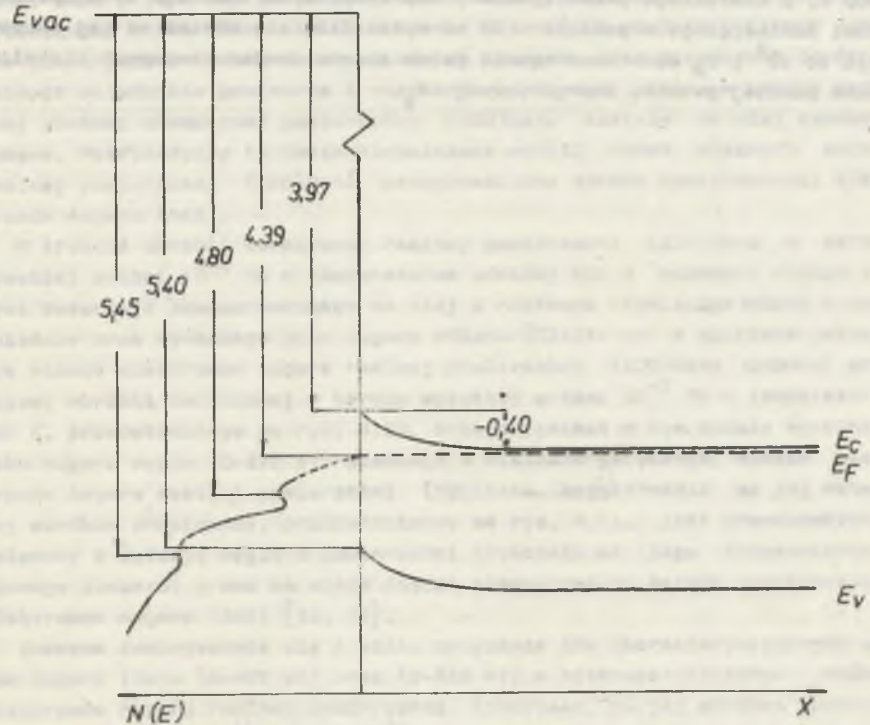
Na rys. 4.10a przedstawiono natomiast widmo wydajności kwantowej fotolejki $\gamma(h\nu)$ realnej powierzchni (100)GaAs typu n o koncentracji nośników $\sim 10^{17} \text{ [cm}^{-3}\text{]}$, poddanej procesowi obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 800 K [105, 109, 110]. Jego kształt w minimalnym stopniu różni się od kształtu widma wydajności kwantowej fotolejki $\gamma(h\nu)$ tej powierzchni po poprzedniej obróbce termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 750 K. Zarówno prace wyjścia, jak i zagięcie pasm energetycznych zmniejszyły się przy tym odpowiednio do wartości odpowiednio $\phi = 4.39 \pm 0.02 \text{ eV}$ oraz $eV_s = -0.40 \pm 0.04 \text{ eV}$, a więc w granicach rozdzielczości energetycznej widma. Nie uległy natomiast zmianie wartości energii jonizacji i powinowactwa elektronowego tej powierzchni.

Rysunek 4.10b przedstawia natomiast rozkład efektywnej gęstości obsadzonych stanów energetycznych $N(E)$ zlokalizowanych w przerwie energetycznej poniżej poziomu Fermiego E_F i górnej części pasma walencyjnego



Rys. 4.10. Widmo wydajności kwantowej fotoemisji $\gamma(h\nu)$ [elektron na padający foton] realnej powierzchni (100)GaAs typu n o koncentracji nośników 10^{17} cm^{-3} poddanej procesowi obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 800 K (a), obliczony z tego widma numerycznie w języku BASIC rozkład efektywnej gęstości stanów energetycznych $N(E)$ [jedn. wzgl.] (b) oraz teoretyczna krzywa wydajności kwantowej fotoemisji Kane'a [81] z wykładnikiem $3/2$ (c) odpowiadającym skośnym przejściom optycznym elektronów z pasma walencyjnego na stowomoczystej powierzchni półprzewodnika [109, 110, 111]

realnej powierzchni (100)GaAs typu n o koncentracji nośników 10^{17} cm^{-3} poddanej procesowi obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 800 K [109, 111]. Z trzech obserwowanych w widmie efektywnej gęstości obsadzonych stanów energetycznych $N(E)$ realnej powierzchni (100)GaAs typu n po jej obróbce termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 750 K pasm stanów powierzchniowych w tym widmie obecne są tylko dwa z nich. Zanikło bowiem praktycznie pasmo stanów powierzchniowych zlokalizowane w przerwie energetycznej powyżej wierzchołka pasma walencyjnego. Jednocześnie nieznacznie zwiększyło się natężenie pasma stanów powierzchniowych zlokalizowanego w przerwie energetycznej poniżej poziomu Fermiego E_F , natomiast nieznacznie zmniejszyło się natężenie pasma stanów powierzchniowych zlokalizowanego w paśmie walencyjnym poniżej jego wierzchołka. Kształt i położenie energetyczne pasm stanów powierzchniowych obserwowanych na realnej powierzchni (100)GaAs typu n o koncentracji nośników $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ poddanej procesowi obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 800 K ilustruje schemat pasmowy tej powierzchni przedstawiony na rys. 4.11.



Rys. 4.11. Schemat pasm energetycznych realnej powierzchni (100)GaAs typu n o koncentracji nośników 10^{17} cm^{-3} poddanej procesowi obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 800 K. Skala energii w eV

Widmo fotonapięcia powierzchniowego $\delta V_s(h\nu)$ realnej powierzchni (100) GaAs typu n o koncentracji nośników 10^{17} cm^{-3} poddanej procesowi obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 800 K przedstawia z kolei rys. 4.4d [107, 108]. Jego kształt jest zbliżony do kształtu widma fotonapięcia powierzchniowego $\delta V_s(h\nu)$ tej powierzchni poddanej procesowi obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 650 K oraz 750 K z tym tylko, że jego niskoenergetyczne gałęzie jest jeszcze bardziej przesunięta w kierunku mniejszych energii fotonów $h\nu$, a ponadto w pobliżu jej progu widoczne jest dodatkowe pasmo stanów powierzchniowych zanikające w pobliżu 1.20 eV.

Rysunek 4.4e przedstawia natomiast widmo fotonapięcia powierzchniowego $\delta V_s(h\nu)$ realnej powierzchni (100)GaAs typu n o koncentracji nośników 10^{17} cm^{-3} po obróbce termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 800 K i ekapozycji do 10^2 L O_2 . Jego kształt w gałęzi niskoenergetycznej istotnie różni się od kształtu widma fotonapięcia powierzchniowego $\delta V_s(h\nu)$ realnej powierzchni (100)GaAs typu n poddanej procesowi obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 800 K. Z szerokiego pasma stanów powierzchniowych obecnego na tej powierzchni zanikającego w pobliżu 1.20 eV wydzieliło się bowiem po jej ekapozycji do 10^2 L O_2 dodatkowe wąskie pasmo stanów powierzchniowych zlokalizowane poniżej przerwy energetycznej E_g .

5. DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ WŁASNYCH

Przedstawione w rozdziale czwartym niniejszej rozprawy, uzyskana przez autora wyniki badań własnych wykazały, że własności elektronowe powierzchni (100)GaAs są w zasadniczy sposób zdeterminowane przez skład chemiczny (nieatechiometrię) powierzchni (100)GaAs. Wpływ nieatechiometrii na własności elektronowe powierzchni (100)GaAs okazał się szczególnie istotny w przypadku jej obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w przedziale temperatury 650-800 K. W temperaturach niższych od 650 K następuje bowiem jedynie, jak wykazały przeprowadzone niezależnie przez Vasquezę ze współpracownikami [34] metodą rentgenowej spektroskopii fotoelektronowej (ESCA) badania składu chemicznego realnej powierzchni (100)GaAs, desorpcja z tej powierzchni pary wodnej połączona z jednoczesnym utlenianiem przez tlen zawarty w tlenku naturalnych powierzchniowych atomów (jonów) galu i arsenu do odpowiednich tlenków oraz niektórych bardziej lotnych składników powietrza i roztworów trawiących, które w trakcie wstępnej obróbki chemicznej powierzchni (100)GaAs zostały na niej zaadsorbowane. Potwierdziły to także niezależnie wyniki badań własnych autora realnej powierzchni (100)GaAs przeprowadzone metodą spektroskopii elektronów Augera (AES).

W trakcie obróbki termicznej realnej powierzchni (100)GaAs w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze poniżej 650 K zachodzi między innymi desorpcja zaadsorbowanego na niej z roztworu trawiącego chloru, o czym świadczy brak wyraźnego pikau Augera chloru (Cl-181 eV) w niskoenergetycznym widmie elektronów Augera realnej powierzchni (100)GaAs, poddanej procesowi obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 650 K, przedstawionym na rys. 4.1b. Brak natomiast w tym widmie wyraźnego pikau Augera węgla (C-272 eV) obecnego w niskoenergetycznym widmie elektronów Augera realnej powierzchni (100)GaAs bezpośrednio po jej wstępnej obróbce chemicznej, przedstawionym na rys. 4.1a, jest prawdopodobnie związany z dyfuzją węgla z powierzchni kryształu do jego przypowierzchniowego obszaru, przez co staje się on niewykrywalny metodą spektroskopii elektronów Augera (AES) [31, 32].

Znaczna zmniejszenie się z kolei natężenia obu charakterystycznych pików Augera tlenu (0-496 eV) oraz (0-516 eV) w niskoenergetycznym widmie elektronów Augera realnej powierzchni (100)GaAs po jej obróbce termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 650 K świadczy o jego częściowej desorpcji w tych warunkach technologicznych z realnej powierzchni (100)GaAs. Jak wykazały przeprowadzone niezależnie przez Lauren-

ce'a ze współpracownikami [31] metodą spektroskopii elektronów Augera (AES) oraz Vasqueza ze współpracownikami [34] metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (ESCA) badania składu chemicznego realnej powierzchni (100)GaAs, tlen zaczyna desorbować z niej w trakcie obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze około 630 K, z tym jednak, że desorbuje on nie w formie cząsteczkowej O_2 ale raczej w postaci związanej jako tlenek arsenu As_2O_3 , który łatwiej ulega desorpcji termicznej z realnej powierzchni (100)GaAs niż dysojacji termicznej.

Brak natomiast wyraźnych charakterystycznych pików Augera tlenu (0-496 eV) oraz (0-516 eV) w niskoenergetycznym widmie elektronów Augera realnej powierzchni (100)GaAs poddanej procesowi obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 750 K i wyższej mógł być spowodowany niedoskonałością zastosowanego przez autora toru pomiarowego spektroskopii elektronów Augera, gdyż, jak wykazali niezależnie zarówno Laurence ze współpracownikami [31], jak i Munoz-Yague ze współpracownikami [32], śladowe ilości tlenu są obecne na realnej powierzchni (100)GaAs nawet po jej obróbce termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 750 K i wyższej. Może to być jednak również dobrze wynik różnic w warunkach pomiarowych zastosowanych przez autora oraz przez Laurence'a ze współpracownikami [31] i Munoz-Yague ze współpracownikami [32] w badaniach realnej powierzchni (100)GaAs metodą spektroskopii elektronów Augera (AES), a zwłaszcza różnego czasu ekspozycji realnej powierzchni (100)GaAs po procesie obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni jak również różnego czasu oddziaływania pierwotnej wiązki elektronowej z badaną powierzchnią (100)GaAs, która to oddziaływanie może być również przyczyną, niezależnie od obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni, częściowej desorpcji z realnej powierzchni (100)GaAs niektórych lotnych składników zarówno powietrze, jak i roztworów trawiących zadsorbowanych na niej w trakcie jej wetępnej obróbki chemicznej.

Decydujący wpływ na własności elektronowe realnej powierzchni (100)GaAs poddanej procesowi obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 650 K oraz wyższej miała zanikająca stopniowo z tej powierzchni desorpcja tlenu prawdopodobnie w formie związanej w postaci tlenku arsenu As_2O_3 , połączone ze zmniejszającą się koncentracją arsenu w powierzchniowych monowarstwach kryształu. Świadczy o tym znaczne stopniowe zmniejszenie się stosunku natężeń charakterystycznych niskoenergetycznych pików Augera arsenu (As-31 eV) oraz galu (Ga-51 eV) w niskoenergetycznym widmie elektronów Augera realnej powierzchni (100)GaAs ze wzrostem temperatury jej obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa. Wartości tego stosunku dla wybranych temperatur obróbki termicznej realnej powierzchni (100)GaAs w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa, określone z odpowiednich niskoenergetycznych widm elektronów Augera tej powierzchni, zestawiono w tabelicy 5.1. Zamieszczono też w niej, obliczoną z tego stosunku metodą zaproponowaną przez Drethens ze współpracownikami [29] przez po-

Tablica 5.1

Stosunek natężeń charakterystycznych niskoenergetycznych pików Augera arsenu (As-31 eV) i galu (Ga-51 eV) na realnej powierzchni (100)GaAs poddanej procesowi obróbki termicznej w wybranych temperaturach w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa oraz obliczona z niego względna koncentracja atomów arsenu As w zewnętrznej monowarstwie atomowej kryształu [109]

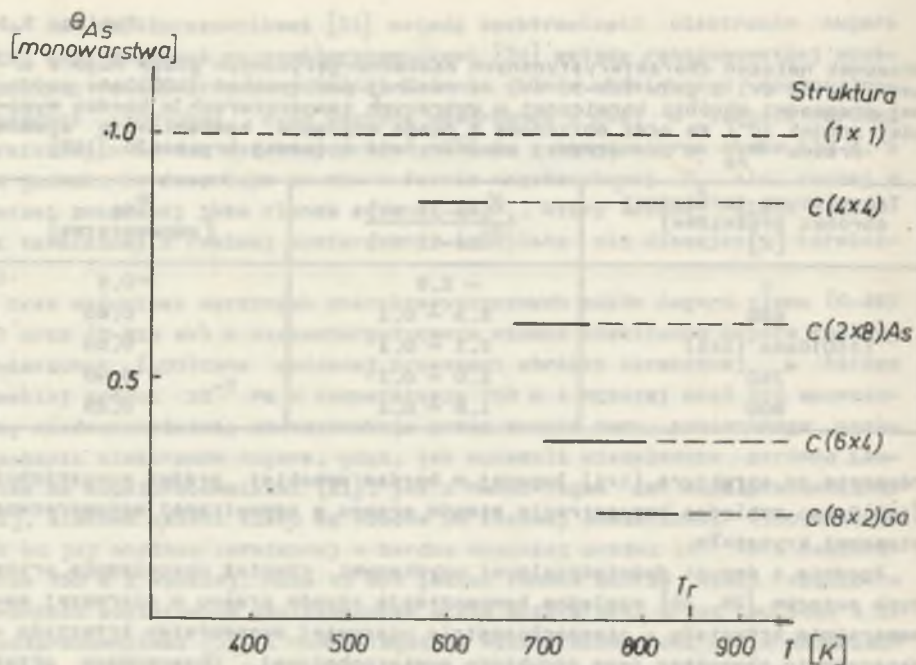
Temperatura termicznej obróbki próżniowej [K]	$\frac{J_{(As-31\ eV)}}{J_{(Ga-51\ eV)}}$	As [monowarstwa]
-	≈ 2.8	≈ 0.9
650	2.3 ± 0.1	0.65
(110)GaAs (1x1)	2.1 ± 0.1	0.50
750	2.0 ± 0.1	0.40
800	1.8 ± 0.1	0.25

równanie ze strukturą (1x1) łupanej w bardzo wysokiej próżni powierzchni (110)GaAs, względną koncentrację atomów arsenu w zewnętrznej monowarstwie atomowej kryształu.

Zgodnie z danymi doświadczalnymi uzyskanymi również niezależnie przez tych autorów [29, 39] względna koncentracja atomów arsenu w pierwszej monowarstwie kryształu - niestechiometria pierwszej monowarstwy kryształu - determinuje charakter jego struktury powierzchniowej. Obserwowane przez nich na wygrzewanej w bardzo wysokiej próżni powierzchni (100)GaAs w ściśle określonym zakresie temperatury nadstruktury powierzchniowe, która odpowiada ściśle określonej koncentracji atomów arsenu w pierwszej monowarstwie kryształu, zestawiono na rys. 5.1.

Otrzymane przez autora wartości zarówno stosunku natężeń charakterystycznych niskoenergetycznych pików Augera arsenu (As-31 eV) i galu (Ga-51 eV), jak i względnej koncentracji atomów arsenu w pierwszej monowarstwie atomowej kryształu są zbliżone zarówno do danych doświadczalnych otrzymanych przez Drethens ze współpracownikami [29] dla realnej powierzchni (100)GaAs poddanej procesowi trawienia jonowego połączonego z wygrzewaniem kryształu w zbliżonych temperaturach w bardzo wysokiej próżni, jak i danych doświadczalnych otrzymanych przez Massies ze współpracownikami [39] dla wygrzewanej w zbliżonych temperaturach w bardzo wysokiej próżni powierzchni (100)GaAs, otrzymanej metodą epitaksji molekularnej.

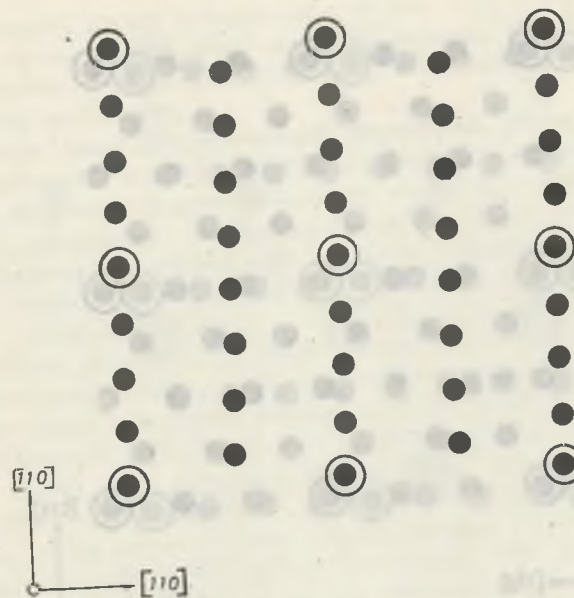
We wszystkie te dane doświadczalne można, jak się wydaje, bezpośrednio powiązać z obserwowanymi przez autora istotnymi zmianami zarówno precy wyjścia, zagięcia pasm energetycznych i rozkładu efektywnej gęstości obsadzonych stanów powierzchniowych, jak również niskoenergetycznego progu fotonapięcia powierzchniowego realnej powierzchni (100)GaAs typu n o koncentracji nośników $10^{17} [cm^{-3}]$, poddanej procesowi obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 650 K i wyższej.



Rys. 5.1. Zmiana względnej koncentracji atomów arsenu w pierwszej monowarstwie atomowej i struktury krystalicznej powierzchni (100)GaAs ze wzrostem temperatury obróbki termicznej kryształu w bardzo wysokiej próżni [29, 39]

W tabelicy 5.2 zestawiono dodatkowo otrzymane przez autora z odpowiednich widm wydajności kwantowej fotoemisji $Y(h\nu)$ oraz widm fotonapięcia powierzchniowego $\delta V_s(h\nu)$ wartości pracy wyjścia ϕ , zagięcia pasm energetycznych eV_s oraz niskoenergetycznego progu fotonapięcia powierzchniowego E_t realnej powierzchni (100)GaAs typu n o koncentracji nośników $10^{17} \text{ [cm}^{-3}]$ poddanej procesowi obróbki termicznej w wybranych temperaturach w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa .

Istotne zmniejszenie się zarówno pracy wyjścia ϕ i zagięcia pasm energetycznych eV_s o 0.17 eV, jak i niskoenergetycznego progu fotonapięcia powierzchniowego E_t o 0.08 eV realnej powierzchni (100)GaAs typu n po jej obróbce termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 650 K prawdopodobnie związane nie tylko z desorpcją z tej powierzchni tlenu, częściowo w formie związanej w postaci tlenku arsenu As_2O_3 , ale także z będącym wynikiem zmniejszenia się względnej koncentracji atomów arsenu w pierwszej monowarstwie kryształu przebudową strukturalną tej powierzchni od struktury (1x1) ewentualnie C(4x4) do nadstruktury powierzchniowej C(2x8)As, której uproszczony model strukturalny przedstawia rysunek 5.2 [37].



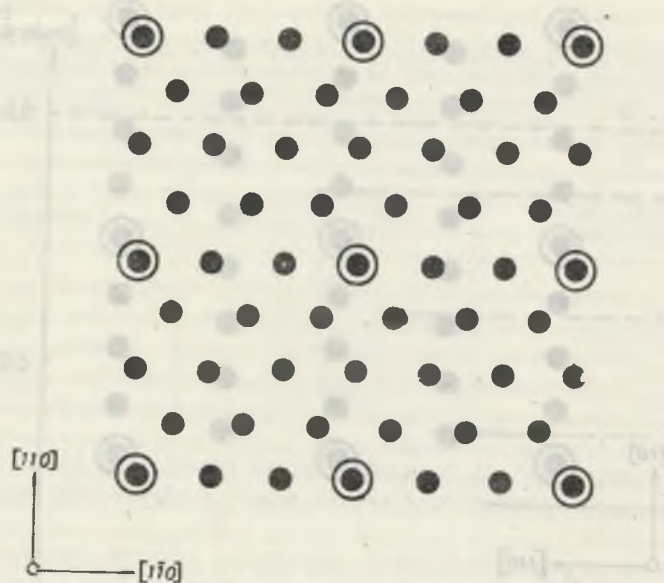
Rys. 5.2. Uproszczony model strukturalny nadstruktury powierzchniowej (100)GaAs C(2x8) [37]

Tabela 5.2

Praca wyjścia ϕ , zagięcie pasm energetycznych eV_s oraz niskoenergetyczny próg fotonapięcia powierzchniowego E_t realnej i poddanej procesowi obróbki termicznej w wybranych temperaturach w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa powierzchni (100)GaAs typu n o koncentracji nośników $10^{17} \text{ [cm}^{-3}]$

Temperatura termicznej obróbki próżniowej [K]	Praca wyjścia ϕ [eV]	Zagięcia pasm energetycznych eV_s [eV]	Próg fotonapięcia powierzchniowego E_t [eV]
-	4.68 ± 0.02	-0.69 ± 0.04	1.36 ± 0.02
650	4.51 ± 0.02	-0.52 ± 0.04	1.28 ± 0.02
750	4.42 ± 0.02	-0.43 ± 0.04	1.24 ± 0.02
800	4.39 ± 0.02	-0.40 ± 0.04	1.20 ± 0.02

Po kolejnej obróbce termicznej realnej powierzchni (100)GaAs typu n w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 750 K praca wyjścia ϕ i zagięcie pasm energetycznych eV_s zmniejszyły się już tylko o 0.09 eV, natomiast niskoenergetyczny próg fotonapięcia powierzchniowego E_t zmniejszył się jedynie o 0.04 eV. Jest to prawdopodobnie związane z mniejszą niż poprzednio dla realnej powierzchni (100)GaAs typu n, poddanej procesowi obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze

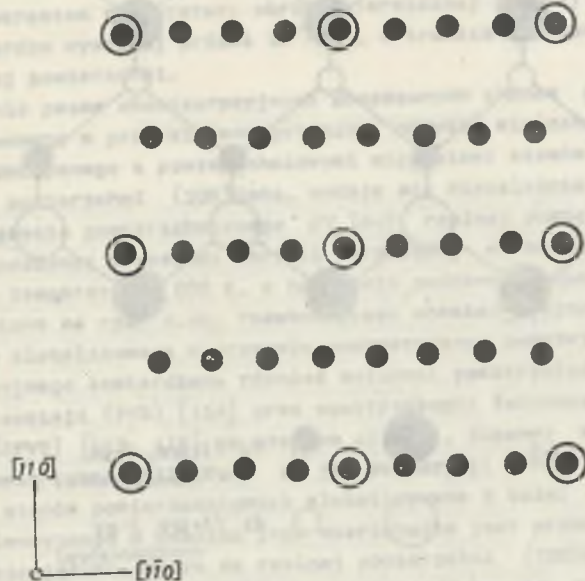


Rys. 5.3. Uproszczony model strukturalny nadstruktury powierzchniowej (100)GaAs C(6x4) [37]

650 K, zmianę względnej koncentracji atomów arsenu w pierwej monowarstwie kryształu o około 0.2 monowarstwy. Zmiana ta jest zresztą niezależnie przyczyną kolejnej przebudowy strukturalnej powierzchni (100)GaAs tym razem do nadstruktury powierzchniowej C(6x4) bogatszej już w atomy galu w pierwej monowarstwie powierzchniowej kryształu. Uproszczony model strukturalny nadstruktury powierzchniowej (100)GaAs C(6x4) przedstawia z kolei rys. 5.3 [37].

Jeszcze mniejsze zmiany pracy wyjścia ϕ i zagięcia pasm energetycznych eV_g na granicy rozdzielczości energetycznej widma wydajności kwantowej fotoemisyjnej $\gamma(h\nu)$ obserwowano po kolejnej obróbce termicznej realnej powierzchni (100)GaAs typu n w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 800 K. Prawdopodobnie przebudowa strukturalna powierzchni (100)GaAs do końcowej nadstruktury powierzchniowej C(8x2)Ge w niewielkim stopniu wpływa na podstawowe parametry struktury pasmowej powierzchni (100)GaAs. Uproszczony model strukturalny nadstruktury powierzchniowej (100)GaAs C(8x2)Ge przedstawia rys. 5.4 [37].

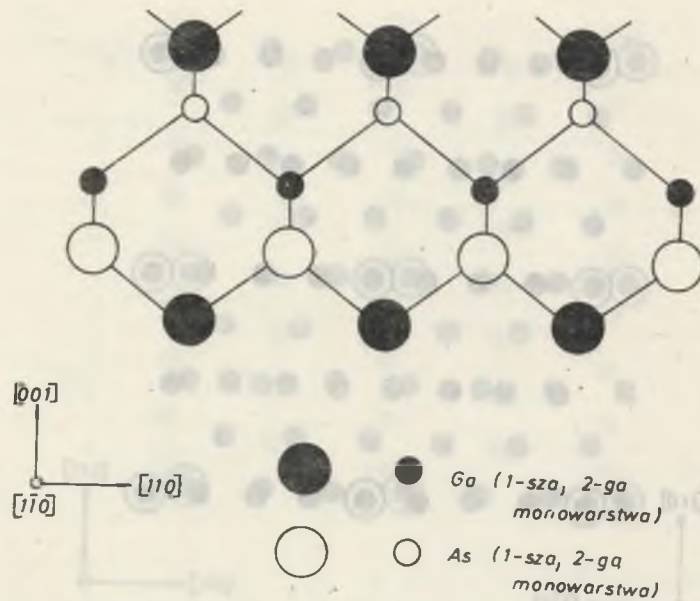
Desorpcje z realnej powierzchni (100)GaAs typu n w trakcie jej obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 650 K większość lotnych zanieczyszczeń jest również przyczyną istotnej zmiany w rozkładzie efektywnej gęstości obsadzonych stanów powierzchniowych zlokalizowanych w przerwie energetycznej poniżej poziomu Fermiego. E_F i w



Rys. 5.4. Uproszczony model strukturalny nadstruktury powierzchniowej (100)GaAs C(8x2)Ge [37]

górną część pasma walencyjnego realnej powierzchni (100)GaAs typu n, o czym świadczy widmo efektywnej gęstości tych stanów przedstawione na rys. 4.5b. Z szerokiego pasma stanów powierzchniowych zlokalizowanego w przerwie energetycznej poniżej poziomu Fermiego E_F realnej powierzchni (100)GaAs typu n przedstawionego na rys. 4.2b wyodrębniły się po jej obróbce termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 650 K trzy niezależne pasma stanów powierzchniowych, których natężenie zmieniło się w istotny sposób po kolejnej obróbce termicznej tej powierzchni w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturach 750 K oraz 800 K.

Pasma stanów powierzchniowych zlokalizowane w przerwie energetycznej bezpośrednio poniżej poziomu Fermiego E_F jest prawdopodobnie związane z obecnymi na atomowo czystej powierzchni (100)GaAs zerwanymi, "wieszącymi" wiązaniami powierzchniowych atomów galu, których uproszczony model strukturalny przedstawia rys. 5.5. Jego natężenie zmniejszało się bowiem ze wzrostem temperatury obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa realnej powierzchni (100)GaAs typu n, o czym świadczą jej kolejne widma efektywnej gęstości stanów przedstawione kolejno na rys. 4.5b, rys. 4.6b oraz rys. 4.10b, a więc wraz ze zmniejszeniem się względnej koncentracji atomów arsenu w pierwej monowarstwie atomowej kryształu, które jest przyczyną kolejnych rekonstrukcji realnej powierzchni (100)GaAs od



Rys. 5.5. Uproszczony model strukturalny zerwanych, "wiązących" wiązań atomów galu w pierwszej monowarstwie atomowej na powierzchni (100)GaAs

nadstruktury powierzchniowej $C(2 \times 8)As$ poprzez nadstrukturę powierzchniową $C(6 \times 4)$ do końcowej nadstruktury powierzchniowej $C(8 \times 2)Ga$.

Obecność niewielkiego pasma samodzielnego obsadzonych stanów powierzchniowych zlokalizowanego w przerwie energetycznej poniżej poziomu Fermiego E_F na atomowo czystej, przebudowanej powierzchni (100)GaAs $C(8 \times 2)Ga$ wydaje się niezależnie potwierdzać widmo fotonapięcia powierzchniowego $\delta V_s(h\nu)$ realnej powierzchni (100)GaAs typu n, poddanej procesowi obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 800 K, przedstawiona na rys. 4.4d.

Podobne pasmo samodzielnego obsadzonych stanów powierzchniowych zlokalizowane w przerwie energetycznej poniżej poziomu Fermiego E_F stwierdzono również metodami spektroskopii wydajności kwantowej fotoemisji (PYS) [112-114] oraz spektroskopii fotonapięcia powierzchniowego (SPVS) [115, 116] na atomowo czystej, łupanej w bardzo wysokiej próżni powierzchni (110)GaAs.

Pasma stanów powierzchniowych zlokalizowane natomiast w przerwie energetycznej powyżej wierzchołka pasma walencyjnego jest prawdopodobnie pasmem stanów chemisorpcyjnych związanych z powierzchniowymi wiązaniami atomów galu i arsenu z tlenem w obecnych na realnej powierzchni (100)GaAs poddanej procesowi obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze poniżej 650 K tlenkach odpowiednio galu Ga_2O_3 i arsenu As_2O_3 . Pasma te zanikały bowiem stopniowo, o czym świadczą kolejne widme efek-

tywnej gęstości stanów przedstawione na rys. 4.5b, rys. 4.8b oraz rys. 4.10b ze wzrostem temperatury obróbki termicznej realnej powierzchni (100)GaAs w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa, w trakcie stopniowej desorpcji tlenu z tej powierzchni.

Istnienie pasma chemisorpcyjnych obsadzonych stanów powierzchniowych, zlokalizowanego w przerwie energetycznej powyżej wierzchołka pasma walencyjnego, związanego z powierzchniowymi wiązaniami atomów galu i arsenu z tlenem na powierzchni (100)GaAs, wydaje się niezależnie potwierdzać widmo fotonapięcia powierzchniowego $\delta V_s(h\nu)$ realnej powierzchni (100)GaAs typu n poddanej procesowi obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa w temperaturze 800 K, a następnie poddanej ekspozycji w 10^2 L O_2 , przedstawione na rys. 4.4e. Podobne pasmo chemisorpcyjnych stanów powierzchniowych zlokalizowane w przerwie energetycznej powyżej wierzchołka pasma walencyjnego stwierdzono również metodami spektroskopii wydajności kwantowej fotoemisji (PYS) [114] oraz spektroskopii fotonapięcia powierzchniowego (SPVS) [115, 116] na atomowo czystej, łupanej w bardzo wysokiej próżni powierzchni (110)GaAs po jej ekspozycji w O_2 .

Pasma stanów powierzchniowych zlokalizowane z kolei w górnej części pasma walencyjnego w pobliżu jego wierzchołka jest prawdopodobnie związane z występującymi zawsze na realnej powierzchni (100)GaAs powierzchniowymi defektami strukturalnymi. Jego natężenie bowiem zanikało, o czym świadczą kolejne widma efektywnej gęstości stanów przedstawione na rys. 4.5b, rys. 4.8b oraz rys. 4.10b, ze wzrostem temperatury obróbki termicznej realnej powierzchni (100)GaAs typu n w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa, co mogło mieć związek z zachodzącą stopniowo w coraz to wyższej temperaturze rekrytalizację tych defektów. Pasma te nie mogły być obserwowane na realnej powierzchni (100)GaAs typu n ze względu prawdopodobnie na to, że grubość warstwy tlenu naturalnego obecnego na tej powierzchni, wynosząca około 2 nm [17, 18], przewyższała efektywną głębokość wyjścia elektronu z kryształu GaAs, która jest rzędu 1 nm [117]. Podobne pasmo defektowych stanów powierzchniowych zlokalizowane w górnej części pasma walencyjnego poniżej wierzchołka pasma walencyjnego obserwowali Guichar ze współpracownikami [112] również na atomowo czystej, łupanej w bardzo wysokiej próżni powierzchni (110)GaAs i przypisał je tzw. stopniom powierzchniowym. Pasma defektowych stanów powierzchniowych obserwował również autor [118] na poddanej procesowi niskotemperaturowej obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni 10^{-7} Pa realnej powierzchni (100)NiO.

6. PODSUMOWANIE I UWAGI KOŃCOWE

Przedstawiona praca stanowi próbę kompleksowego opisu wpływu niestechiometrii i związanej z nią przebudowy strukturalnej na własności elektronowe powierzchni (100)GaAs. Stanowi zwłaszcza próbę syntetycznego i z perspektywy czasu krytycznego ujęcia własnych osiągnięć autora w badaniach nad wpływem temperatury obróbki termicznej realnej powierzchni (100)GaAs w bardzo wysokiej próżni zarówno na jej skład chemiczny (niestechiometrię), jak również jej własności elektronowe, w tym zwłaszcza na wielkość pracy wyjścia, energii jonizacji, zagięcia pasm energetycznych, powinowactwa elektronowego powierzchni, niskosenergetycznego progu fotonapięcia powierzchniowego oraz rozkład efektywnej gęstości obsadzonych stanów powierzchniowych zlokalizowanych w przerwie energetycznej poniżej poziomu Fermiego oraz w górnej części pasma walencyjnego wraz z próbą interpretacji fizykochemicznej uzyskanych wyników badań własnych autora na tle dostępnych informacji literaturowych dotyczących przebudowy strukturalnej powierzchni (100)GaAs w określonych warunkach technologicznych.

Badania własne autora umożliwiły między innymi określenie ścisłych korelacji pomiędzy składem chemicznym (niestechiometrią), strukturą krystaliczną i własnościami elektronowymi realnej powierzchni (100)GaAs poddanej procesowi obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni, w tym zwłaszcza pomiędzy niestechiometrią i związanej z nią przebudową strukturalną powierzchni (100)GaAs oraz wielkością pracy wyjścia, zagięcia pasm energetycznych, niskosenergetycznego progu fotonapięcia powierzchniowego i rozkładem energetycznym obsadzonych samodzielnymi stanami powierzchniowymi zlokalizowanych w przerwie energetycznej poniżej poziomu Fermiego, chemisorpcyjnych stanów powierzchniowych zlokalizowanych w przerwie energetycznej powyżej wierzchołka pasma walencyjnego i defektowych stanów powierzchniowych zlokalizowanych w górnej części pasma walencyjnego.

Uzyskane informacje mogą być, jak się wydaje, bardzo przydatne nie tylko dla zrozumienia natury fizykochemicznej procesów elektronowych zachodzących na powierzchni (100)GaAs oraz w jej obszarze przypowierzchniowym ale także w technologii wytwarzania na bazie realnej powierzchni (100)GaAs struktur metal-półprzewodnik, w tym zwłaszcza kontaktów omowych oraz złącz typu Schottky'ego dla potrzeb współczesnej technologii elektronowej.

Podziękowanie

Pragnę wyrazić głęboką wdzięczność Dyrekcji Instytutu Fizyki Politechniki Śląskiej za umożliwienie mi wykonania tej pracy oraz życzliwe zainteresowanie jej przebiegiem. Dziękuję również Prof. dr hab. A. Opilakiemu za życzliwość, pomoc finansową oraz stymulujący stosunek do badań powierzchni półprzewodników metodami spektroskopii elektronowej. Dziękuję także Prof. dr hab. J. Wojasowi oraz Prof. dr hab. inż. J. Strojkwowi za szereg cennych uwag i sugestii, które wykorzystałem przy opracowywaniu tej monografii.

Osobne podziękowanie składam Doktorowi S. Kaszczyszynowi za wykonanie skaningowego działu elektronowego oraz wiele cennych rad i sugestii, które wykorzystałem przy opracowywaniu stanowisk pomiarowych, a także Mgr inż. G. Sierpkowi za wykonanie wybranych elementów oprzyrządowania elektronicznego. Dziękuję również Doktorowi M. Łapkowskiemu za pomoc w obliczeniach numerycznych oraz Inż. C. Wojtowicz za wykonanie rysunków i schematów zarówno do niniejszej rozprawy, jak również do szeregu publikacji autora stanowiących podstawę tej monografii.

LITERATURA

- [1] A. Many, Y. Goldstein i N.B. Grover: *Semiconductor Surfaces*, North Holland Publishing Company, Amsterdam 1965.
- [2] *The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors*, Ed. H.C. Gatos Wiley and Sons Incorp. New York 1969.
- [3] F.F. Volkenshtein: *Fizikochimija povierchnosti poluprovodnikov*. Nauka, Moskva 1973.
- [4] *Surface Physics of Phosphor and Semiconductors*, Ed. C.G. Scott i C. E. Reed Academic Press. New York 1975.
- [5] S.R. Morrison: *The Chemical Physics of Surfaces*, Plenum Press. New York 1977.
- [6] A.G. Grove: *Physics and Technology of Semiconductor Devices*, Wiley and Sons Incorp. New York 1967.
- [7] D.R. Frankl: *Electrical Properties of Semiconductor Surfaces*, Pergamon Press. New York 1967.
- [8] S.M. Sze: *Physics of Semiconductor Devices*, Interscience Publisher. New York 1969.
- [9] A.V. Rzanov: *Elektronnyje processy na povierchnosti poluprovodnikov*. Nauka, Moskva 1975.
- [10] A.U. Mac Rae i G.W. Gobeli: *Semiconductor and Semimetals Vol. 2 Physics of III-V Compounds* Ed. R.K. Willardson i A.C. Beer, Academic Press. New York 1966.
- [11] *Gallium Arsenide and Related Compounds*, Ed. H.W. Thim, Inst. Phys. Conf. Ser. 56 (1981).
- [12] A.Y. Cho, C.M. Dunn, R.L. Kuvas, W.E. Schroeder: *Appl. Phys. Lett.* 25 224 (1974).
- [13] A.Y. Cho, J.R. Arthur: *Progr. Solid State Chem.* 10 157 (1975).
- [14] W. Ranke, K. Jacobi: *Progr. Surface Science* 10 1 (1981).
- [15] D.J. Stirland, B.W. Straughan: *Thin Solid Films* 31 139 (1976).
- [16] W. Kern: *RCA Rev.* 39 278 (1978).
- [17] B. Schwartz: *J. Electrochem. Soc.* 118 651 (1971).
- [18] A.C. Adams, B.R. Pruniaux: *J. Electrochem. Soc.* 120 409 (1973).
- [19] T. Oda, T. Sugano: *Jap. J. Appl. Phys.* 15 1317 (1976).
- [20] B.L. Weiss, H.L. Hartnagel: *Int. J. Electron.* 41 85 (1976).
- [21] I. Shiota, K. Motoya, T. Ohmi, N. Miyamoto, J. Nishisawa: *J. Electrochem. Soc.* 124 155 (1977).
- [22] J.S. Vermak, L.W. Snyman, P.D. Auret: *Surface Contaminations Vol. 2* Ed. K.L. Mittal, Plenum Publishing Corp. 1979 s. 595.
- [23] P.A. Bertrand: *J. Vac. Sci. Technol.* 18 28 (1981).
- [24] A. Iliadis: *Solid State Commun.* 44 1519 (1982).
- [25] F. Jona: *IBM J. Res. Developm.* 9 375 (1965).
- [26] A. Trueba, E. Munoz, J. Piqueras: *Solid State Commun.* 15 199 (1974).
- [27] C.R. Bayliss, D.L. Kirk: *J. Phys. D; Appl. Phys.* 9 233 (1976).
- [28] C.C. Chang, P.H. Citrin, B. Schwartz: *J. Vac. Sci. Technol.* 14 943 (1977).
- [29] P. Drathen, W. Ranke, K. Jacobi: *Surface Sci.* 77 L162 (1978).
- [30] P. Kwan, K.N. Bhat, J.M. Borrego, S.K. Gandhi: *Solid State Electron.* 26 125 (1983).
- [31] G. Laurence, F. Simondet, P. Saget: *Appl. Phys.* 19 63 (1979).
- [32] A. Munoz-Yague, J. Piqueras, N. Fabre: *J. Electrochem. Soc.* 128 149 (1981).
- [33] R.W. Grant, J.K. Waldrop, S.P. Kowalczyk, E.A. Kraut: *J. Vac. Sci. Technol.* 19 477 (1981).
- [34] R.P. Vasquez, B.F. Lewis, F.J. Grunthamer: *Appl. Phys. Lett.* 42 293 (1983).
- [35] A.Y. Cho: *J. Appl. Phys.* 47 2841 (1976).
- [36] A.J. Van Bommel, J.E. Crombeen: *Surface Sci.* 57 437 (1976).
- [37] A.J. Van Bommel, J.E. Crombeen, T.G.J. Oirachot: *Surface Sci.* 72 95 (1978).
- [38] J.H. Neave, B.A. Joyce: *J. Crystal Growth* 44 387 (1978).
- [39] J. Massies, P. Etienne, F. Dezaly, N.T. Linh: *Surface Sci.* 99 121 (1980).
- [40] R.Z. Bachrach, R.S. Bauer, P. Chiaradia, G.V. Hansson: *J. Vac. Sci. Technol.* 18 797 (1981) 19 335 (1981).
- [41] J. Wojas: *Acta Phys. Polon. A* 48 603 (1975); 60 767 (1981).
- [42] W. Ranke, K. Jacobi: *Surface Sci.* 81 504 (1979).
- [43] P.K. Larsen, J.H. Neave, B.A. Joyce: *J. Phys. C; Solid State Phys.* 12 L869 (1979) 14 167 (1981).
- [44] T.C. Chiang, R. Ludeke, M. Aono, G. Landgren, P.J. Himpsel, D.E. Eastman: *Phys. Rev. B* 27 4470 (1983).
- [45] R. Ludeke, A. Koma: *J. Vac. Sci. Technol.* 13 241 (1976).
- [46] T.G. Anderson, S.P. Svensson: *Surface Sci.* 110 L578 (1981).
- [47] J. Massies, P. Devoldere, N.T. Linh: *J. Vac. Sci. Technol.* 16 1244 (1979).
- [48] S.C. Dahlberg: *Surface Sci.* 59 83 (1976).
- [49] R. Kasprzak, J. Olivier, R. Poirier: *Le Vide-Les Couches Minces* 207 531 (1981).
- [50] P. Auger: *J. Phys. Radium* 6 205 (1925).
- [51] E.H.S. Burhop: *The Auger Effect and Other Radiationless Transitions*, Cambridge Univ. Press London New York 1952.
- [52] P. Auger: *Surface Sci.* 48 1 (1975).
- [53] C.C. Chang: *Surface Sci.* 25 53 (1971).
- [54] C.C. Chang: *Characterization of Solid Surfaces*, Ed. P.F. Kane i G.R. Larrabee: Plenum Press New York London 1974, s. 507.
- [55] P.W. Palmberg: *Electron Spectroscopy*, Ed. D.A. Shirley: North Holland Publishing Company Amsterdam 1972, s. 835.
- [56] P.W. Palmberg: *J. Vac. Sci. Technol.* 13 214 (1976).
- [57] E. Bauer: *Vacuum* 22 539 (1973).
- [58] J.C. Tracy: *Electron Emission Spectroscopy*, Ed. W. Dekeyser i inni: Reidel Publishing Company Dodrecht 1973, s. 295.

- [59] C.R. Worthington, S.G. Tomlin: Proc. Phys. Soc. A69 401 (1956).
[60] H.E. Bishop, J.C. Riviere: J. Appl. Phys. 40 1740 (1969).
[61] F. Meyer, J.J. Vrakking: Surface Sci. 33 271 (1972) 45 409 (1974).
[62] J.J. Vrakking, F. Meyer: Phys. Rev. A 9 1932 (1974).
[63] S.K. Haynes: Proc. Int. Conf. Inner Shell Ioniz. Phenom. Future Appl. 1972, s. 559.
[64] E.N. Sickafus: J. Vac. Sci. Technol. 11 299 (1974).
[65] A. Jabłoński: Adv. Colloid Interface Sci. 8 213 (1977).
[66] S.H. Overbury, G.A. Samorjai: Surface Sci. 55 209 (1976).
[67] A. Jabłoński, S.H. Overbury, G.A. Samorjai: Surface Sci. 65 578 (1977).
[68] S.H. Overbury, G.A. Samorjai: J. Chem. Phys. 66 3181 (1977).
[69] C.R. Brundle: J. Vac. Sci. Technol. 11 212 (1974).
[70] P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber, N.C. Mac Donald: Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Phys. Electron. Ind. Incorp. Edina Minnesota 1972.
[71] K.D. Sevier: Low Energy Electron Spectroscopy, Interscience, New York 1972.
[72] G. Ertl, J. Kuppers: Low Energy Electrons and Surface Chemistry, Verlag Chemie Weinheim 1974, s. 34.
[73] P.H. Holloway: Adv. Electronic and Electron Phys. 54 241 (1976).
[74] I. Szymerska: Prace Ośrodka Badawczo-Rozwojowego Elektroniki Próżniowej 5 35 (1975).
[75] A. Jabłoński: Postępy Fizyki 29 225 (1978).
[76] I. Szymerska, J. Jabłoński: Nowe kierunki w analitycznej spektrometrii atomowej, Ossolineum, Wrocław 1979, s. 43.
[77] A. Bukaluk, R. Siuda: Postępy Fizyki, 28 59 (1977).
[78] W.A. Coghlan, R.E. Clausing: Atomic Data 5 317 (1973).
[79] W.E. Spicer: Phys. Rev. 112 114 (1958).
[80] C.N. Berglund, W.E. Spicer: Phys. Rev. 130A 1030 (1964).
[81] E.O. Kane: Phys. Rev. 127 131 (1962).
[82] J.M. Ballantyne: Phys. Rev. B 6 1436 (1972).
[83] G.M. Guichar: These Doctorat d'Etat Univ. P.M. Curie Paris 1978.
[84] W.E. Spicer: J. Phys. Colloq. 34 C6 (1973).
[85] W.E. Spicer: Optical Properties of Solids, Ed. F. Abeles: North Holland Publishing Company Amsterdam 1972, s. 757.
[86] P.J. Vernier: Progress in Optics, T. 14 North Holland Publishing Company Amsterdam 1976, s. 245.
[87] G.A. Sebenne: Il Nuovo Cimento 39B 768 (1977).
[88] J. Wojas: Elektronika 9 17 (1982).
[89] J. Szuber: Postępy Fizyki 34 369 (1983).
[90] C.G.B. Garrett, W.H. Brattain: Bell System Techn. J. 35 1041 (1956).
[91] D.L. Lile: Surface Sci. 34 337 (1973).
[92] J. Łagowski, C. Balestra, H.C. Gatos: Surface Sci. 29 203, 213 (1972).
[93] C.L. Balestra, J. Łagowski, H.C. Gatos: Surface Sci. 64 457 (1977).

- [94] R. Banisch, A. Morawski: Surface Research-Proc. 3rd Seminar Surface Physics, Kudowa 1978, Acta Univ. Vratislav. 471 91 (1979).
[95] J. Clabes, M. Henzler: Phys. Rev. B 21 625 (1980).
[96] S. Kuźmiński, K. Pater, A.T. Szaynok: Surface Research-Proc. 4th Semin. Surface Physics, Trzebieszowie, 1979 Acta Univ. Vratislav. 561 179 (1980).
[97] J. Łagowski: Prace IP PAN 28 (1972).
[98] H. Luth: Appl. Phys. 8 1 (1975).
[99] H. Luth: Topics in Surface Chemistry, Ed. E. Kay i P.S. Bagus, Plenum Publishing Corp. 1978 s. 309.
[100] H. Luth, G. Keiland: Il Nuovo Cimento 39B 748 (1977).
[101] J. Szuber: Proc. Conf. Surf. Anal. Bratislava 1983 s. 44.
[102] L.A. Harris: J. Appl. Phys. 39 1419 (1968).
[103] P.W. Palmberg, T.N. Rhodin: J. Appl. Phys. 39 2425 (1968).
[104] E.O. Johnson: Phys. Rev. 111 152 (1958).
[105] J. Szuber: Acta Phys. Polon. A 63 717 (1983).
[106] J. Szuber: Acta Phys. Polon. A 65 43 (1984).
[107] J. Szuber: Acta Phys. Polon. A 65 39 (1984).
[108] J. Szuber: Thin Solid Films 112 309 (1984).
[109] J. Szuber: Thin Solid Films (w druku).
[110] J. Szuber: Thin Solid Films 105 33 (1983).
[111] J. Szuber: Surface Research, Proc. 7th Int. Semin. Surface Physics, Karpacz 1983 Acta Univ. Vratislav. (1984).
[112] G.M. Guichar, C.A. Sebenne, G.A. Garry: Phys. Rev. Lett. 37 1158 1976.
[113] G.M. Guichar, C.A. Sebenne, C.D. Thuault: Prof. 7th Int. Vac. Congr., 3rd Int. Conf. Solid Surfaces Vienna 1977, s. 623.
[114] C.D. Thuault, G.M. Guichar, C.A. Sebenne: Surface Sci. 80 273 (1979).
[115] H. Luth, M. Buchel, R. Dorn, M. Liehr, R. Matz: Phys. Rev. B 15 865 (1977).
[116] M. Liehr, H. Luth: J. Vac. Sci. Technol. 16 1200 (1979).
[117] P.K. Larsen, J.H. Neave, J.F. van der Veen, P.J. Dobson, B.A. Joyce: Phys. Rev. B 27 4966 (1983).
[118] J. Szuber: Phys. Stat. Sol. (a) 74 K 83 (1982).

NIESTECHIOMETRIA, PRZEBUDOWA STRUKTURALNA I WŁASNOŚCI ELEKTRONOWE
POWIERZCHNI ARSENKU GALU

S t r e s z c z e n i e

Praca niniejsza poświęcona jest badaniom wpływu niestechiometrii i związanej z nią przebudowy strukturalnej na własności elektronowe powierzchni (100)GaAs poddanej procesowi obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni. W badaniach wykorzystano trzy wzajemnie uzupełniające się metody badawcze: spektroskopię elektronów Augera, spektroskopię wydajności kwantowej fotoemisji oraz spektroskopię fotonapięcia powierzchniowego.

W części wstępnej pracy przedstawiono podstawy teoretyczne i możliwości badawcze wykorzystanych metod doświadczalnych. W części głównej pracy po opisanii aparatury pomiarowej i metodyki badań przedstawiono natomiast wyniki badań własnych autora nad wpływem temperatury obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni realnej powierzchni (100)GaAs zarówno na jej skład chemiczny (niestechiometrię), jak również na jej własności elektronowe, w tym zwłaszcza na podstawowe parametry struktury pasmowej oraz rozkład energetyczny obsadzonych samistnych, chemisorpcyjnych i defektowych stanów powierzchniowych zlokalizowanych w przerwie energetycznej poniżej poziomu Fermiego i w górnej części pasma walencyjnego wraz z próbą interpretacji fizykochemicznej uzyskanych wyników badań własnych na tle dostępnych informacji literaturowych dotyczących przebudowy strukturalnej powierzchni (100)GaAs w określonych warunkach technologicznych.

НИЕСТЕХИОМЕТРИЯ, СТРУКТУРАЛЬНАЯ ПЕРЕСТРОЙКА
И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

Р е з ю м е

Настоящая работа посвящена исследованиям влияния нестехиометрии и связанной с ней структуральной перестройке на электронные свойства поверхности (111)GaAs термически обработанной в сверхвысоком вакууме. В исследованиях были использованы три взаимно дополнительные экспериментальные метода: электронная Оже-спектроскопия, спектроскопия полного выхода фотоэмиссии и спектроскопия поверхностной фото-эдс. Во вступительной части работы представлены теоретические основы и экспериментальные возможности использованных методов. В главной части работы после описания экспериментальной установки и методики исследования представлены результаты собственных исследований влияния температуры термической обработки поверхности (111)GaAs в сверхвысоком вакууме одинакого на её химический состав (нестехиометрию) а также её электронные свойства особенно параметры зонной структуры и распределение занятых самостоятельных, хемисорбционных и дефектных поверхностных состояний локализованных в запрещённой зоне ниже уровня Ферми и в верхней части зоны валентной полупроводника вместе с проверкой физикохимической интерпретации полученных результатов на почве литературных информации касающихся структуральной перестройки поверхности (111)GaAs в определённых технологических условиях.

NONSTOICHIOMETRY, STRUCTURAL RECONSTRUCTION
AND ELECTRONIC PROPERTIES OF GALLIUM ARSENIDE SURFACE

S u m m a r y

This paper is devoted to studies of the influence of the nonstoichiometry and structural reconstruction on the electronic properties of (100) GaAs surface thermally cleaned in ultrahigh vacuum. Auger electron spectroscopy, photoemission yield spectroscopy and surface photovoltage spectroscopy were used in above investigations. In the introductory part of this work the theoretical foundations and possibilities of methods used have been presented. In the main part of this work after description of the experimental techniques and procedures the own results of the investigations of the influence of temperature of thermal cleaning of the real (100)GaAs surface in ultrahigh vacuum both on the surface composition (nonstoichiometry) as well as electronic properties, especially surface band structure parameters and distribution of the filled electronic intrinsic, chemisorption induced and defect induced surface states localized in the band gap below the Fermi level and also in the upper part of the valence band have been presented with an attempt of physicochemical interpretation of the own obtained results in the light of the informations which can be found in literature concerning the structural reconstruction of (100)GaAs surface in the specified technological conditions.

P. 3359/84/44

Cena zł 43, -

**WYDAWNICTWA NAUKOWE I DYDAKTYCZNE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
MOŻNA NABYC W NASTĘPUJĄCYCH PLACÓWKACH:**

- 44-100 Gliwice — Księgarnia nr 096, ul. Konstytucji 14 b
- 44-100 Gliwice — Spółdzielnia Studencka, ul. Wrocławska 4 a
- 40-950 Katowice — Księgarnia nr 015, ul. Żwirki i Wigury 33
- 40-096 Katowice — Księgarnia nr 005, ul. 3 Maja 12
- 41-900 Bytom — Księgarnia nr 048, Pl. Kościuszki 10
- 41-500 Chorzów — Księgarnia nr 063, ul. Wolności 22
- 41-300 Dąbrowa Górnicza — Księgarnia nr 081, ul. ZBoWiD-u 2
- 47-400 Racibórz — Księgarnia nr 148, ul. Odrzańska 1
- 44-200 Rybnik — Księgarnia nr 162, Rynek 1
- 41-200 Sosnowiec — Księgarnia nr 181, ul. Zwycięstwa 7
- 41-800 Zabrze — Księgarnia nr 230, ul. Wolności 288
- 00-901 Warszawa — Ośrodek Rozpowszechniania Wydawnictw Naukowych PAN —
Pałac Kultury i Nauki

Wszystkie wydawnictwa naukowe i dydaktyczne zamawiać można poprzez Składnicę Księgarską w Warszawie, ul. Mazowiecka 9.