

Jacek SZUBER
Instytut Fizyki

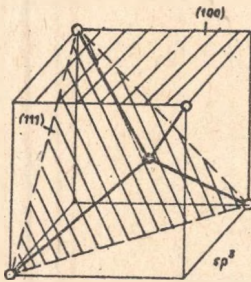
ZASTOSOWANIE METODY EPR DO BADAŃ ZJAWISK POWIERZCHNIOWYCH
W PÓŁPRZEWODNIKACH Si i Ge

Streszczenie. Przedstawiono możliwości zastosowania metody EPR do badań zjawisk powierzchniowych w półprzewodnikach, wyniki dotychczas opublikowanych prac i zaproponowanych modeli, tzw. paramagnetycznych centrów powierzchniowych. Zwrócono uwagę na brak powtarzalności wyników pomiarów dla Si i Ge oraz przedstawiono perspektywy badań zjawisk powierzchniowych tą metodą.

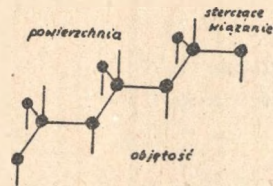
1. WSTĘP

Charakterystycznym zjawiskiem dla rozwoju fizyki półprzewodników w ostatnich latach jest między innymi poszukiwanie i stosowanie różnych nowych metod badawczych do badań własności powierzchniowych półprzewodników, które w sposób istotny wpływają na pracę przyrządów półprzewodnikowych. Nic więc dziwnego, że odkryte przez Zawojskiego w 1946 roku zjawisko elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) zostało w niedługim czasie wykorzystane do badań zjawisk zachodzących na powierzchniach półprzewodników. W artykule pragnę podać przegląd danych literaturowych, omawiających modele powierzchni półprzewodników, zaproponowane w oparciu o wyniki badań metodą EPR. Chciałbym w ten sposób przedstawić możliwości metody EPR w badaniach zjawisk powierzchniowych w półprzewodnikach a także zapoznać z trudnościami powstającymi przy interpretacji wyników oraz podać perspektywę zastosowania metody EPR do tych badań. Powierzchnie półprzewodników o budowie tetraedrycznej stanowią wygodny układ badawczy dla metody EPR. W materiałach tych płaszczyzną największej łupliwości jest płaszczyzna (111) i przy przecięciu kryształu wzdłuż tej płaszczyzny ulega rozerwaniu jedno z wiązań sp^3 komórki elementarnej, co widać na rys.1. W ten sposób powierzchnia (111) staje się wielorodnikowa, przez co jest idealnym układem do badań metodą EPR. Model takiej powierzchni przedstawia rys. 2. Stąd wynika duża atrakcyjność badań powierzchni półprzewodników o budowie tetraedrycznej metodą EPR.

Okresem największego zainteresowania metody EPR w badaniach zjawisk powierzchniowych w półprzewodnikach Si i Ge były lata 1964-1973, przy czym głównym obiektem badań były sproszkowane monokryształy Si i Ge o-



Rys. 1. Komórka elementarna struktury typu diamentu z płaszczyzną (111) przecinającą jedno z wiązań sp^3 [9]



Rys. 2. Modelowy obraz idealnej powierzchni (111) struktury diamentu przedstawiający sterzące wiązania powierzchniowe tworzące powierzchnię wielorodnikową [19]

trzymane w różnych warunkach ciśnieniowo-temperaturowych. Brak powtarzalności wyników oraz trudności w interpretacji spowodowały, że badania na proszkach zasadniczo zaniechano, natomiast zwrócono uwagę na możliwości badań własności struktur Si-SiO₂ stosowanych w technologii urządzeń półprzewodnikowych na bazie krzemu i przedstawiono kilka ciekawych prac, które zostaną omówione w dalszej części artykułu.

Aby lepiej zorientować się w trudnościach przy interpretacji wyników pomiarów badań własności powierzchni półprzewodników metodą EPR podam przegląd prac, uzyskanych wyników i zaproponowanych modeli powierzchni półprzewodników Si i Ge.

Bezspornie najlepiej zbadane metodą EPR są własności powierzchni Si i Ge. Wyniki badań zjawisk powierzchniowych w związkach A^{II}B^{VI} przedstawione przez różnych autorów były niepowtarzalne, dlatego przegląd ograniczę do Si i Ge.

2. MODELE PARAMAGNETYCZNYCH CENTRÓW POWIERZCHNIOWYCH W SPROSZKOWANYM Si i Ge

2.1. Model defektów w warstwie przy powierzchniowej

Badanie zjawisk powierzchniowych w półprzewodnikach Si i Ge rozpoczęł w 1954 roku Fletcher ze współpracownikami [1]. Świeżo skruszony monokryształ Si dawał sygnał EPR, który zniknął przy trawieniu proszku mieszaninami trawiącymi. W 1959 roku Feher [2] określił parametry tego sygnału, mianowicie: $g = 2.0060$ i $\Delta H_{pp} = 6$ Gs. Zmierzył także czasy relaksacji paramagnetycznej otrzymanych centrów, które wyniosły $T_1 = 10^{-5}$ s oraz $T_2 = 10^{-8}$ s. Otrzymane dla sproszkowanego Si typu n i p sygnały EPR miały jednakowe parametry. Z kolei Waltera i Estle [3, 4] próbowali wyjaśnić źródło tych sygnałów EPR w sproszkowanym Si przez badanie wpływu temperatury wygrzewania paramagnetycznych centrów w proszkach Si na ich

ilość. Stwierdzili, że wygrzewanie w powietrzu powyżej 600°C powoduje zanik sygnału, czyli tym samym centrów powierzchniowych w proszkach Si. Należy zauważyć, że analogiczne centra paramagnetyczne otrzymuje się na powierzchni Si bombardowanej szybkimi neutronami. Przez analogię wobec tego badane centra otrzymane w sproszkowanym Si i Ge zidentyfikowano jako defekty w warstwie przypowierzchniowej półprzewodników Si i Ge.

2.2. Model agregatów tlenowych

Dalej badania paramagnetycznych centrów powierzchniowych w sproszkowanym Si przeprowadzili Miller ze współpracownikami [5] i Chan ze współpracownikami [6]. W zależności od warunków w jakich rozdrabniano monokryształy otrzymano różne sygnały EPR pochodzące prawdopodobnie od różnych typów centrów paramagnetycznych. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem ciśnienia tlenu w atmosferze, w której kruszono monokryształy, wzrastał współczynnik rozszczepienia spektroskopowego g oraz szerokość sygnału EPR.

Próby otrzymania paramagnetycznych centrów powierzchniowych w proszkach rozdrabnianych w ultrawysokiej (uwp) próżni przy ciśnieniu 10^{-9} Tora zakończyły się niepowodzeniem. Sygnały od centrów paramagnetycznych pojawiały się dopiero przy kruszeniu monokryształów Si przy ciśnieniu 10^{-5} Tora. Ponadto, wykonano pomiary na proszkach otrzymanych w powietrzu i potwierdzono wcześniejsze pomiary [1-4]. Autorzy zaobserwowali, że odgazowanie proszków kruszonych w powietrzu i wygrzanych w próżni w 400°C prowadzi do kilkukrotnego zwięźszenia szerokości sygnału EPR. Odwrotnie wpuszczenie O_2 do ebezaru próbki powodowało logarytmiczne poszerzenie szerokości linii aż do wartości 6 Gs, co odpowiadało linii otrzymanej na proszkach kruszonych w powietrzu. Poszerzenie linii EPR przy wyższych ciśnieniach potwierdzono ponadto przez badanie wpływu gazu będącego mieszaniną O_2 i gazów szlachetnych na szerokość linii EPR. Niektóre wyniki pomiarów przedstawia tabela 1.

Tabela 1

Wyniki pomiarów paramagnetycznych centrów powierzchniowych w sproszkowanych monokryształach Si

Metoda rozdrabniania monokryształów	x	$g \pm 0,0002$	ΔH_{pp} [Gs]	Literatura
Kruszenie w miskiej próżni		2.0024	0.8	[7]
Kruszenie w powietrzu i odgazowanie w wysokiej próżni		2.0029	1.8-3.2	[5,6]
Kruszenie w powietrzu		2.055	6-8	[1-4]

Poszerzenie linii EPR przy wyższych ciśnieniach O_2 autorzy tłumaczą oddziaływaniami dipolowymi pomiędzy paramagnetycznymi molekułami O_2 i paramagnetycznymi centrami powierzchniowymi w proszkach Si. Zaproponowano, że

poszerzenie linii EPR przy założeniu adsorpcji fizycznej jest proporcjonalne do liczby molekuł zaadsorbowanych na powierzchni

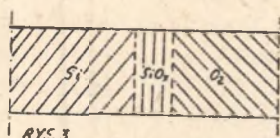
$$\Delta H_{pp} - \Delta H_{pp0} = k \Gamma_{O_2} \quad (1)$$

gdzie:

Γ_{O_2} - liczba molekuł O_2 na jednostkę powierzchni,

ΔH_{pp0} - szerokość linii EPR przy ciśnieniu $p = 1$ Tor.

Jako źródło sygnału EPR autorzy podali tzw. agregaty tlenowe utworzone na powierzchni sproszkowanego Si w wyniku oddziaływań paramagnetycznych molekuł O_2 z paramagnetycznymi centrami powierzchniowymi w proszkach Si.



Rys. 3. Model powierzchniowych agregatów tlenowych na powierzchni sproszkowanego Si [7]

Ze wzrostem ciśnienia O_2 wzrastała wartość tzw. parametru X , będącego liczbą atomów tlenu tworzących agregat tlenowy z paramagnetycznym centrum powierzchniowym w proszkach Si. Odpowiadała temu zmiana wartości współczynnika rozszczepienia spektroskopowego g i szerokości linii ΔH_{pp} , co widać w tabeli 1. Model powierzchniowych agregatów tlenowych przedstawia rys. 3.

Chan i Steineman [7] uzupełnili swoje wcześniejsze badania w 1966 roku przez zbadanie wpływu temperatury wygrzewania proszków Si przy różnych ciśnieniach O_2 , potwierdzając model przedstawiony na rys. 3. Model wydaje się dosyć sztuczny z uwagi na założenie adsorpcji fizycznej, w dodatku monowarstwowej. Koncepcję agregatów tlenowych obalili swoimi badaniami Demidowicz i Kisielew [8]. W 1972 roku przeprowadzili pomiary sproszkowanego monokryształu Si o różnej koncentracji tlenu w przedziale $10^{16} \dots 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ w uwp 10^{-9} Toru i nie stwierdzili żadnego wpływu uwalniającego się w procesie kruszenia O_2 z objętości monokryształu Si na sygnał EPR. Przy tej koncentracji tlenu wpływ ten powinien być zauważalny. Do koncepcji agregatów tlenowych powrócili w 1973 roku Shiota ze współpracownikami [30] w badaniach mechanizmu pasywacji Si metodą tzw. fotoindukowanych linii EPR, co zostanie przedstawione w dalszej części artykułu.

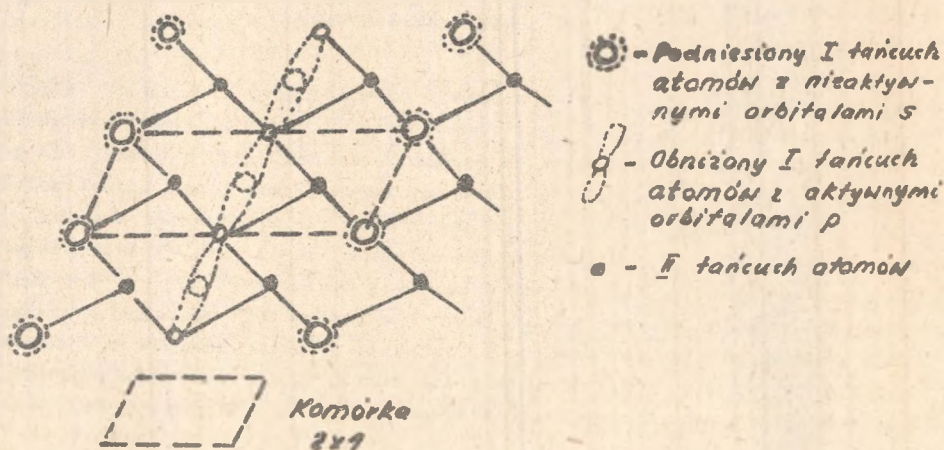
2.3. Model "sterczących" wiązań powierzchniowych

* W 1962 roku Kusumoto i Shoji [9], w krótkiej notatce, która została raczej niezauważona, przypisali otrzymane przez siebie linie EPR w wygrzewanych w próżni proszkach Si rozerwanym wiązaniom sp^3 w płaszczyźnie (111) struktury typu diamentu. Otrzymana przez nich linia o $g = 2.0024$ i $\Delta H_{pp} = 0,8$ Gs pochodziła od centrów otrzymanych w trakcie wygrzewania próżniowego proszków Si. Jednocześnie otrzymali także i drugą linię ale szerszą o $g = 2.0055$ i $\Delta H_{pp} = 8$ Gs przy wygrzewaniu w próżni 10^{-5} Toru. Po

wpuszczeniu powietrza linia wąska znikła całkowicie a szeroka ulegała dalszemu poszerzeniu. Analogiczne wyniki otrzymali Bykowa i Winokurov [10] także przypisując te sygnały rozerwanym wiązaniom powierzchniowym na powierzchni (111) Si.

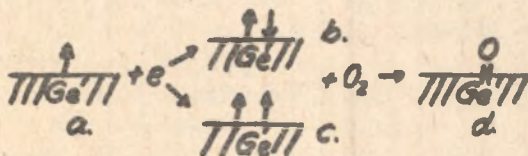
Tak się złożyło, że do koncepcji przedstawionych w dwóch pierwszych modelach zasadniczo w literaturze już nie powrócono, natomiast niezależnie w dwóch ośrodkach naukowych Hanemana w Sydney i Kisielewa w Moskwie wykonano na przełomie lat siedemdziesiątych gruntowne badania zachowania się sygnałów EPR pochodzących od centrów paramagnetycznych powierzchniowych, otrzymanych przez kruszenie monokryształów Si i Ge w uwp 10^{-9} Tora. Otrzymane przez te dwa ośrodki wyniki pomiarów adsorpcji O_2 na proszkach a także łupanych powierzchniach Si otrzymanych w uwp [12-23] wykazały, że gęstość rozerwanych sterzcących wiązań powierzchniowych wynosi dla Si i Ge odpowiednio 10^{14} i 10^{11} na cm^2 . Wydawałoby się, że tak duża koncentracja centrów paramagnetycznych powinna ujawnić się w postaci wysokiej aktywności adsorpcyjnej ale badania adsorpcji tak aktywnych gazów jak O_2 i H_2 tego nie potwierdziły. Okazało się ponadto, że suchy O_2 w ogóle nie adsorbuje się na powierzchniach atomowoczystych Si i Ge [22]. Wyników pomiarów adsorpcji O_2 na łupanych w uwp monokryształach Si, przedstawione przez Hanemana i Lemke [23] nie potwierdziły badania Kaplana i współpracowników [24], którzy wykazali, że sygnał EPR, przypisany przez Hanemana łupanym powierzchniom Si pochodzi od proszków Si powstałych w czasie łupania monokryształów i osiadłych na łupanych płytkach.

Brak aktywności powierzchniowych centrów paramagnetycznych na łupanych w uwp monokryształach Si próbował Haneman wytłumaczyć wykorzystując model powierzchni (111) w Si otrzymany z pomiarów LEED [19] przemieszczeniem części atomów powierzchniowych prostopadle do (111), przez co paramagne-



Rys. 4. Model rozmieszczenia wiązań na łupanej powierzchni (111) Si z pomiarów LEED [12]

tyczne centra powierzchniowe ulegałyby zasłonięciu przez I łańcuch atomów powierzchniowych, jak to widać na rys. 4. Orbitale niesparowanych elektronów powierzchniowych ulegają prawdopodobnie rehybrydyzacji z sp^3 objętości Si do atomowych s i p, z których p byłyby aktywnymi. Demidowicz i Kuźniecowa [20] rozwijając ten model zaproponowali, że rehybrydyzacja orbitali i odpowiednio wiązań nie musi zachodzić aż do orbitali atomowych ale obniżony I łańcuch atomów powierzchniowych może mieć hybrydyzację sp^2 , przez co na powierzchni pozostanie orbital p obrócony w kierunku objętości, przez co aktywność adsorpcyjna powierzchni jest niewielka. Powierzchniowe atomy Si lub Ge z rozerwanymi i obróconymi wiązaniami mogą spełniać rolę akceptorów [15, 18]. Obsadzenie tych miejsc jest związane z pokonaniem przez nośniki ładunku dużego progu aktywacji. Dlatego prawdopodobnie dla Ge w 300°K a dla Si w 700°K obserwowano zjawisko zaniku centrów paramagnetycznych spowodowane obsadzeniem pułapki i powstaniem stanu dwuelektronowego przedstawionego na rys. 5. Za modelem Demidowicza



Rys. 5. Model stanów elektronowych na powierzchni Ge [8]

a. atomy Ge z rozerwanymi wiązaniami, b. atomy w stanie dwuelektronowym po wychwycie elektronu, ze sparowanymi spinami, c. atomy w stanie dwuelektronowym po wychwycie elektronu, z niesparowanymi elektronami, d. wiązanie powierzchniowe GeO

i Kisielewa przemawia istotny parametr doświadczalny. Okazało się, że ciepło adsorpcji O_2 na Ge jest równe teoretycznie obliczonej energii wiązania GeO. Ponadto, Bieljakow ze współpracownikami [25] wykazał, że przy adsorpcji tlenu z powierzchni tlenkowej odrywają się pewne ilości molekuł GeO. Należy jednak stwierdzić, że dotychczas nie wyjaśniono w pełni zjawiska utleniania tzw. wilgotnego powierzchni Si i Ge, które polega na tym, że w obecności pary wodnej utlenianie powierzchni Si i Ge zachodzi dość łatwo, podczas gdy utlenianie w suchym O_2 zachodzi w niewielkim stopniu. Według Demidowicza i Kisielewa polarne molekuly H_2O adsorbują się w pierwszej kolejności na powierzchni Si i reorientują paramagnetyczne molekuly O_2 , ułatwiając im chemisorpcję na powierzchni Si.

3. MODELE CENTRÓW PARAMAGNETYCZNYCH NA TERMICZNIE UTLENIONYCH POWIERZCHNIACH MONOKRYSTAŁÓW Si i Ge

3.1. "Ciemne" sygnały EPR

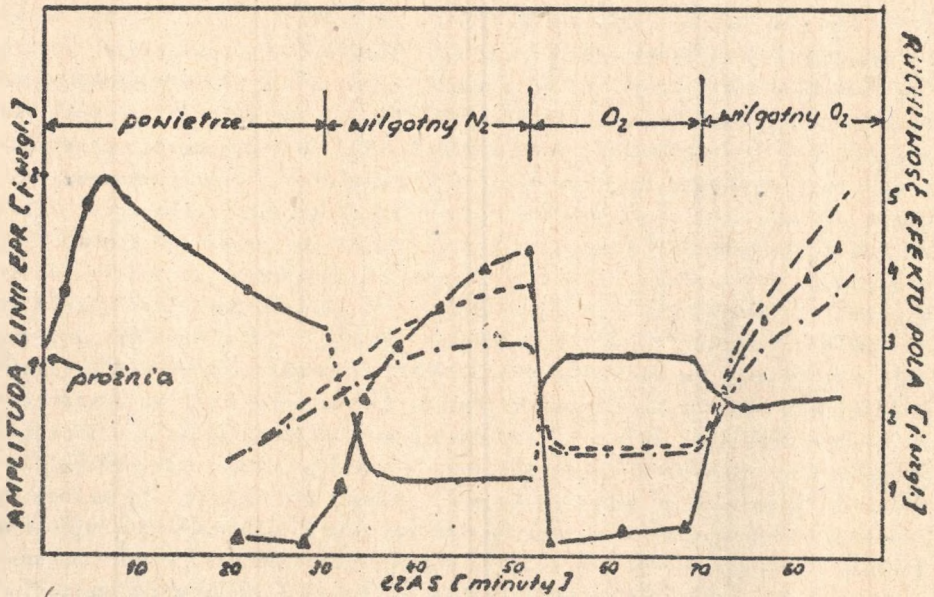
Mimo, że badania własności paramagnetycznych centrów powierzchniowych w proszkach i powierzchniach łupanych w uwp mogą dostarczyć szeregu cennych informacji o ich naturze fizykochemicznej, ich użyteczność jest ograniczona przez to, że w technologii urządzeń półprzewodnikowych z Si i Ge stosowane są materiały monokrystaliczne. W przypadku struktur MOS ogromną rolę odgrywają własności granicy fazowej Si-SiO₂ i Ge-GeO₂. Była ona badana gruntownie ale głównie metodami elektrycznymi i dopiero w ostatnich latach zastosowano do badań własności tej granicy fazowej metody spektroskopowe, jak np.: EPR, spektroskopia elektronów Augera, ESCA, w celu otrzymania informacji o naturze zjawisk w granicy półprzewodnik-tlenek odpowiedzialnych za określone własności elektryczne. Możliwości metody EPR w badaniach struktury Si-SiO₂ dostrzegli jako pierwsi Revesz i Goldstein [26] i przedstawili pierwsze w literaturze światowej badania centrów paramagnetycznych w utlenianych termicznie i wygrzewanych w różnych gazach powierzchni monokrystalicznych płytek Si. Dalsze badania termicznie utlenianych powierzchni monokrystalicznych płytek Si przedstawili Nishi [27], Gothe [28] oraz Caplan ze współpracownikami [29]. Otrzymane trzy niezależne sygnały EPR o różnych własnościach przedstawia tabela 2. Na podstawie tabeli 2 widać pewne różnice pomiędzy wynikami różnych autorów. Sygnał P_B był charakterystycznym sygnałem w badaniach Nishi [27], który otrzymał go w temperaturze ciekłego azotu, podczas gdy Caplan ze współpracownikami [29] otrzymał go także w temperaturze pokojowej. Nishi przypisał go rezonansowi Si^{III} w SiO. Należy jednak zwrócić uwagę, że wtedy nie mógłby być otrzymany w temperaturze pokojowej. Gothe [28] anizotropię tego sygnału przypisał naprężeniom mechanicznym i procesom porządkującym w strukturze Si-SiO₂. Wykazał ponadto, że można go łatwo zlikwidować przyłożonym napięciem 10 V, przy przyłożeniu którego powierzchnia SiO₂ była naładowana ujemnie. Dotychczas nie wyjaśniono natury pozostałych centrów paramagnetycznych. Sygnał P_C Nishi przypisał wychwyconej dziurze a Caplan rezonansowi Fe⁰.

W 1973 roku Shiota ze współpracownikami [30] opublikował badania nad mechanizmem pasywacji powierzchni Si metodą EPR, które wykazały, że na powierzchni płytek Si pokrytych warstewką tlenkową wygrzanych w próżni 10⁻⁶ Tora w 650°C paramagnetyczne centra powierzchniowe mają analogiczne własności, jak akceptorowe stany powierzchniowe. Otrzymane przez autora dwa różne sygnały EPR wykazywały dużą czułość na działanie gazów atmosferycznych. Badania EPR uzupełniono badaniami oporności powierzchniowej i ruchliwości efektu pola. Wyniki przedstawia rys. 6. Pomiar efektu pola wykazały, że ruchliwość ma maksymalną wartość przy adsorpcji gazów wilgotnych i maleje znacznie przy adsorpcji gazów suchych. W przeciwieństwie do

Tabela 2

Właściwości różnych sygnałów EPR od paramagnetycznych centrów powierzchniowych w strukturze Si-SiO₂

Warunki otrzymania struktury Si-SiO ₂	Typ linii EPR	g	ΔH_{pp} [Gs]	Natura i lokalizacja
1. Wyzgrzewanie utlenionego w suchym O ₂ Si w 600°C w H ₂ i He	P _A -izotropowa	2.000	1	[26]
2. Wysokotemperaturowe utlenianie Si w suchym O ₂ w 1200°C	P _A -izotropowa	2.000	4	wychwycony elektron [27] [29]
3. Wysokotemperaturowe utlenianie Si w suchym O ₂ w 1050-1200°C	P _A -anizotropowa	2.002-2.01	6	centrum Si ^{III} [27, 28, 29]
4. Wysokotemperaturowe utlenianie Si w suchym O ₂ w 1050-1200°C	P _C -anizotropowa	2.06-2.07	9	wychwycona dziura [27]
	P _C -izotropowa	2.06	3-8	rezonans domieszkowy Fe ⁰ [29]



Rys. 6. Korelacja pomiędzy własnościami paramagnetycznych centrów powierzchniowych dających szeroką linię EPR a stanami powierzchniowymi w Si [30]

● - amplituda sygnału EPR, Δ - ruchliwość efektu pola, ---- - oporność powierzchniowa (-), - - - - oporność powierzchniowa (+)

tęgo linia EPR miała największą amplitudę przy adsorpcji gazów suchych i odwrotnie najmniejszą przy adsorpcji gazów wilgotnych. Shiota zaproponował, że pasywacja prawdopodobnie zachodzi łatwo w atmosferach wilgotnych, przez co zmniejsza się ilość paramagnetycznych centrów powierzchniowych. Wzrost amplitudy sygnału EPR i zmniejszenie ruchliwości efektu pola w atmosferach suchych i odwrotnie w wilgotnych jest prawdopodobnie związane z ilością centrów pułapkowych i paramagnetyczne centra powierzchniowe dające szeroką linię EPR odpowiadają akceptorowym stanom powierzchniowym na powierzchni Si typu n. Centra te są prawdopodobnie związane z tworzeniem się na powierzchni próżniowo wygrzewanego Si typu n obszaru zubożenia lub inwersji. Paramagnetyczne i obojętne elektrycznie stany powierzchniowe wytworzone w procesie wygrzewania próżniowego ładują się ujemnie przez wychwytywanie elektronu z objętości półprzewodnika. Ponieważ w bardzo cienkiej warstwie tlenkowej może być obecny niewielki ładunek dodatni prawdopodobnie tworzy się raczej warstwa inwersyjna niż powierzchnia utleniona termicznie. Właśnie ta warstwa inwersyjna odgrywa decydującą rolę w procesie pasywacji powierzchni Si.

3.2. "Fotoindukowane" sygnały EPR

Praca Shiota ze współpracownikami [30] obok wyżej omówionego modelu przedstawiała możliwości i wstępne wyniki badania tzw. fotoindukowanych powierzchniowych centrów paramagnetycznych. Zasada metody oparta jest na zjawisku tzw. fotoprzewodnictwa spinowego [31]. Fotowzbudzone wolne nośniki w objętości Si ulegają zwiększonej rekombinacji powierzchniowej poprzez tzw. wysyczone stany powierzchniowe. Na podstawie termicznie utlenianych powierzchni Si w pracach [32] i [33] Shiota przedstawił model trójstopniowego utleniania Si oparty na zjawisku dehydratacji powierzchni Si wygrzewanej powyżej 600°C . Sygnały przypisano centrom paramagnetycznym, wytworzonym przez światło na powierzchniach płytek Si w obecności pary wodnej, w zależności od temperatury wygrzewania. W zakresie do 600°C amplituda sygnału EPR fotoindukowanych centrów paramagnetycznych na powierzchni wygrzewanego Si w suchym O_2 ponieważ prawdopodobnie ulegają utlenieniu wiązania Si-H wytworzone na powierzchni w procesie trawienia. Przy utlenianiu w temperaturach wyższych od 600°C sygnał EPR maleje, bo maleje w procesie dehydratacji ilość grup Si-H i tym samym fotoindukowanych centrów paramagnetycznych. Model ten autorzy poparli wynikami pomiarów metodą spektroskopii elektronów Augera. Nie wyjaśniono jednakże przyczyny anizotropii otrzymanych linii EPR. Czekają też na wyjaśnienie związków pomiędzy anizotropią linii EPR i izolowanymi grupami Si-OH na powierzchni Si, które stwierdzono wcześniej metodą spektroskopii w podczerwieni [34]. Ostatnio otrzymane przez Kurylewa i Karyagina analogiczne sygnały fotoindukowane EPR [35] autorzy przypisali centrom rekombinacji powierzchniowej.

PODSUMOWANIE

W artykule przedstawiono przegląd badań własności powierzchniowych półprzewodników Si i Ge metodą EPR. Modele powierzchni podzielono na dwie zasadnicze grupy. W grupie modeli paramagnetycznych centrów powierzchniowych w sproszkowanych monokryształach Si i Ge omówiono modele: defektów w warstwie przypowierzchniowej, agregatów tlenowych SiO_x oraz sterzących wiązań powierzchniowych. W grupie modeli centrów paramagnetycznych termicznie utlenionych monokrystalicznych płytkach Si i Ge, przedstawiono tzw. ciemne i fotoindukowane sygnały EPR pochodzące od fotoindukowanych centrów powierzchniowych, wytworzonych w strukturach Si-SiO₂. Z przedstawionego wyżej przeglądu badań zjawisk powierzchniowych w Si i Ge metodą EPR wynika, że metoda ta ma duże możliwości w badaniach wyżej przedstawionych zjawisk. Wydaje się, że należałoby przeprowadzić dokładne badania wpływu warunków technologicznych na parametry sygnałów EPR pochodzących od powierzchniowych centrów paramagnetycznych w granicy fazowej Si-SiO₂. Dotychczas nie przedstawiono żadnego modelu granicy fazowej, który wyjaśniłby własności otrzymanych sygnałów EPR w zupełności. Duże możliwości

ma metoda fotoindukowanych sygnałów EPR, ze względu na to, że można zastosować światło monochromatyczne, co pozwoliłoby sprawdzić źródło fotowzbudzonych centrów powierzchniowych. Bardzo cennym uzupełnieniem badań EPR byłaby także metoda spektroskopii elektronów Augera i ESCA, które w ostatnich latach także do badań powierzchni zastosowano [36-41].

PODZIĘKOWANIE

Składam gorące podziękowanie Panu Doc. dr hab. Aleksandrowi Opilskiemu za wnikliwe przejrzenie brudnopisu i szereg cennych uwag przy interpretacji modeli paramagnetycznych centrów powierzchniowych.

LITERATURA

- [1] Fletcher R.C. i inni: Phys. Rev. 94 1392 (1953).
- [2] Feher G.: Phys. Rev. 114 1219 (1959).
- [3] Walters G.K.; J. Phys. Chem. Solids 14 43 (1960).
- [4] Walters G.K., Estle T.L.: J. Appl. Phys. 32 1854 (1961).
- [5] Miller G.K. i inni: J. Appl. Phys. 35 2254 (1964).
- [6] Chan P. i inni: Komunikat prywatny, 1964.
- [7] Chan P., Steinaman A.: Surface Science 5 267 (1966).
- [8] Demidowicz G.B., Kisieliew V.F.: Dokl. AN ZSRR 205 383 (1972).
- [9] Kusumoto H., Shoji M.: J. Phys. Soc. Japan 17 1678 (1962).
- [10] Bykowska I., Winokurow T.: FTT, 7 2596 (1965).
- [11] Chung M.F. i inni: J. Appl. Phys. 37 1879 (1966).
- [12] Haneman D.: Phys. Rev. 170 705 (1968).
- [13] Higginbotham J., Haneman D.: Surface Science 19 39 (1970).
- [14] Chung M.F.: J. Phys. Chem. Solids, 32 475 (1972).
- [15] Demidowicz G.B.: Phys. Status Solidi B 50 K33 (1972).
- [16] Wada T. i inni: J. Phys. Soc. Japan, 22 1060 (1967).
- [17] Higginbotham J., Haneman D.: Surface Science 34 450 (1973).
- [18] Demidowicz G.B.: Westnik MGU Fiz. Astron. (1973) 1.
- [19] Haneman D.: Proc. Intern. Conf. Solid Surfaces Kyoto 371 (1974).
- [20] Demidowicz G.B., Kisieliew W.F.: Westnik MGU Fiz. Astron. 2 177(1975).
- [21] Higginbotham J.: Surface Science 19 45 (1970).
- [22] J. Watanabe i inni: Surface Science 32 694 (1972).
- [23] Lemke B.P., Haneman D.: Phys. Rev. Lett. 35 1379 (1975).
- [24] Kaplan D. i inni: Phys. Rev. Lett 35 1376 (1975).
- [25] Bieljakow J.: Z.T.F. 42 1278 (1972).
- [26] Revesz A., Goldstein B.: Surface Science 14 361 (1969).
- [27] Nishi Y.: Jap. J. Appl. Phys. 10 52 (1971).
- [28] L. Gothe: Intern. Wiss. Kolloq. 20 9 (1975).

- [29] Caplan P.J. i inni: Surface Science 54 33 (1976).
[30] Shiota I. i inni: Surface Science 35 414 (1973).
[31] Lepine D.J.: Phys. Rev. B 6 436 (1972).
[32] Shiota i inni: Proc. Intern. Conf. Solid Surfaces Kyoto 2 417 (1974).
[33] Rużyłło J. i inni: J. Electrochem. Soc. 123 26 (1976).
[34] Little L.H.: Infrared Spectra of Adsorbed Species Academic Press London (1966).
[35] Kurylew W.W., Karyagin S.N.: Phys. Status Solidi A 21 K127 (1974).
[36] Spicer W.E.: Optical Properties of Solids (1976).
[37] Pierret R.F., Roesner B.B.: Appl. Phys. Lett. 24 366 (1974).
[38] Rowe J.E.: Appl. Phys. Lett, 25 576 (1974).
[39] Escard J. i inni: C.R. Acad. Sci. Paris 277 519 (1973).
[40] Hollinger G. i inni: Chem. Phys. Lett. 36 441 (1975).
[41] Hollinger G. i inni: Analysis 5 1 21 (1977).

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА EPR ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ
В ПОЛУПРОВОДНИКАХ Si и Ge

Р е з ю м е

Представлены возможности применения метода EPR исследования поверхностных явлений в полупроводниках, результаты напечатанных работ и предлагаемых моделей т.зв. магнитных парадитов поверхностных центров. Было обращено внимание на отсутствие повторяемости результатов измерения для Si и Ge а также были представлены перспективы поверхностных исследований этом методом.

APPLICATION OF EPR METHOD TO EXAMINE SUPERFICIAL PHENOMENA
IN SEMICONDUCTORS Si AND Ge

S u m m a r y

There have been presented possibilities to apply EPR method in the examination of superficial phenomena in semiconductors, the results of up to the present published works, and suggested models of so called paramagnetic superficial centres. The attention has been paid to the lack of repeatability of measurement results for Si and Ge, and there have been presented perspectives of superficial examination by means of this method.