

Jacek SZUBER

BADANIA WŁASNOŚCI ELEKTRONOWYCH POWIERZCHNI I CIENKICH WARSTW PÓLPRZEWODNIKÓW METODAMI SPEKTROSKOPII ELEKTRONOWEJ

Streszczenie. W pracy przedstawiono syntetycznie najważniejsze wyniki badań własnych, metodami spektroskopii elektronowej, własności elektronowych atomowo czystych powierzchni arsenku galu GaAs(100) i GaAs(111), tlenku niklu NiO(100), dwutlenku cyny SnO₂(110) oraz cienkich warstw ftalocyjaniny miedzi (CuPc), w tym zwłaszcza parametrów energetycznych ich obszaru przypowierzchniowego oraz rozkładu i pochodzenia obsadzonych stanów elektronowych, zlokalizowanych w ich przerwie energetycznej.

THE STUDY OF THE ELECTRONIC PROPERTIES OF THE SEMICONDUCTOR SURFACE AND THIN FILMS USING ELECTRON SPECTROSCOPIC METHODS

Summary. In this paper the main results of the investigations, using electron spectroscopic methods, of the electronic properties of the atomically clean GaAs(100), GaAs(111), NiO(100), SnO₂(110) surfaces as well as the copper phthalocyanine (CuPc) thin films, especially the energetic parameters of their space charge and the distribution and origin of the filled electronic states localized in the band gap are reviewed.

L'ANALYSE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES DE SURFACES DE SEMICONDUCTEURS ET COUCHES MINCES PAR DES TECHNIQUES DE SPECTROSCOPIES ELECTRONIQUES

Resumé. Cet revue article présente les principaux résultats, obtenus par différentes méthodes de spectroscopies d'électroniques concernant les propriétés électroniques des surfaces GaAs(100), GaAs(111), NiO(100), SnO₂(110) ainsi que des couches minces de phthalocyanine de cuivre CuPc. Ces techniques seront utilisées pour extraire plus particulièrement les paramètres énergétiques caractérisant la zone de charge d'espace pour évaluer la répartition et pour connaître l'origine, des états localisés dans la bande interdite.

1. Wprowadzenie

W ostatnich kilkunastu latach obserwuje się niezwykle burzliwy rozwój badań powierzchni półprzewodników oraz struktur cienkowarstwowych [1, 2]. Ma on bezpośredni związek z ich wzrastającym znaczeniem w wielu dziedzinach współczesnej nauki i techniki, w tym zwłaszcza w mikroelektronice półprzewodnikowej, w której dominującą rolę zaczyna odgrywać tzw. *nanotechnologia*, związana z tendencją do miniaturyzacji elementów elektronicznych. Wraz ze zmniejszaniem się ich rozmiarów wzrasta bowiem znaczenie efektów powierzchniowych w ich działaniu, gdyż opiera się ono na procesach elektro- nowych zachodzących na powierzchni oraz w przypowierzchniowym obszarze półprzewodnika [3, 4]. Procesy te zachodzą zasadniczo na granicy faz pomiędzy półprzewodnikiem i próżnią, bądź na granicy między warstwami półprzewodnika w tzw. *heterozłączach* lub też w tzw. „*dwuwymiarowych*” cienkowarstwowych strukturach półprzewodnikowych, i zależą od ich własności elektronowych. Własności te są z kolei zdeterminowane przez własności fizykochemiczne (skład chemiczny i strukturę atomową) powierzchni kryształu (cienkiej warstwy), które zależą w istotnym stopniu od technologii ich wytwarzania. Dalszy rozwój mikroelektroniki półprzewodnikowej jest w związku z tym silnie uzależniony, z jednej strony od postępu w dziedzinie technologii powierzchni półprzewodników i cienkich warstw o żądanych własnościach fizykochemicznych oraz technologii opartych na nich elementów elektronicznych, a z drugiej — od dalszego postępu w rozwoju zarówno metod kontroli procesów technologicznych, jak i metod badania własności powierzchni i cienkich warstw.

Od kilkunastu lat prowadzone są w Instytucie Fizyki Politechniki Śląskiej, pod kierunkiem autora, intensywne badania własności elektronowych powierzchni oraz cienkich warstw półprzewodników, wybranymi metodami spektroskopii elektronowej. Obiektem badań były polarne powierzchnie arsenku galu GaAs(100) i GaAs(111), powierzchnie

tlenku niklu NiO(100) i dwutlenku cyny SnO₂(110) oraz cienkie warstwy ftalocyjaniny miedzi (CuPc). Przedmiotem tego opracowania jest próba syntetycznego, i z perspektywy czasu krytycznego ujęcia, uzyskanych wyników badań własnych na tle informacji znajdujących się w dostępnej literaturze światowej.

2. Aparatura pomiarowa i metodyka badań

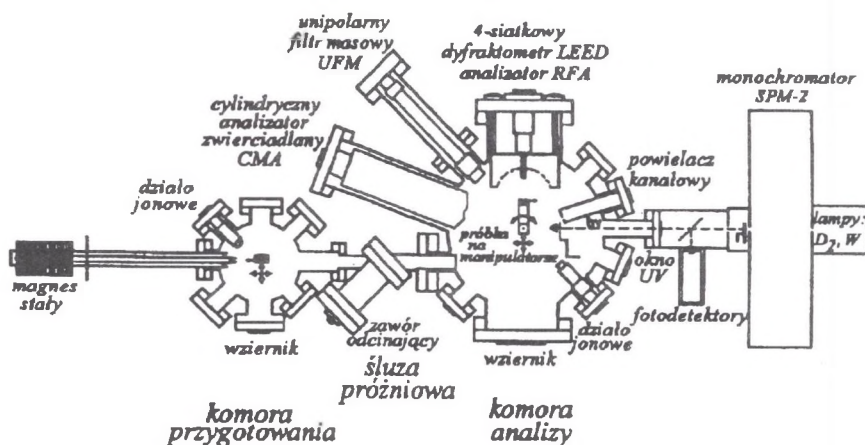
Badania realizowano z wykorzystaniem opracowanego i zestawionego przez autora oryginalnego spektrometru elektronowego bardzo wysokiej próżni typu „multiple-technique” [5]. Umożliwia on zarówno wytwarzanie atomowo czystej powierzchni kryształów, jak i badania jej składu — metodą spektroskopii elektronów Augera (AES–Auger Electron Spectroscopy), struktury atomowej — metodą dyfraktometrii elektronów powolnych (LEED–Low Energy Electron Diffraction) oraz własności elektronowych — metodami m.in. spektroskopii wydajności kwantowej fotoemisji (PYS–Photoemission Yield Spectroscopy) oraz fotonapięcia powierzchniowego (SPS–Surface Photovoltage Spectroscopy) [6, 7].

Spektrometr składa się z komory przygotowania próbki, połączonej poprzez zawór przelotowy śluzy próżniowej z komorą pomiarową. Uproszczony schemat układu próżniowego tego spektrometru przedstawia rys. 1 [5].

Komora przygotowania próbki, wyposażona m.in. w manipulator typu $XYZ\Theta$ i działo jonowe typu *sputter*, umożliwia, z jednej strony szybką wymianę próbki, a z drugiej — wstępne oczyszczenia jej powierzchni, a następnie jej wprowadzenie do komory pomiarowej spektrometru, z wykorzystaniem magnetycznego przesuwu próbki, bez konieczności zapowietrzania układu.

Komora pomiarowa wyposażona jest również w manipulator typu $XYZ\Theta$ oraz m.in. w spektrometr masowy typu unipolarnego filtru mas (UFM), 4-siatkowy dyfraktometr elektronów powolnych (LEED) — wykorzystywany również jako analizator sferyczny pola hamującego (RFA) w spektroskopii elektronów Augera (AES), układ detekcji fotoelektronów z powielaczem kanałowym (channeltronem) dla celów spektroskopii wydajności kwantowej fotoemisji (PYS) oraz układ pomiaru kontaktowej różnicy potencjałów (CPD) z siatkową elektrodą odniesienia dla celów spektroskopii fotonapięcia powierzchniowego (SPS).

W badaniach powierzchni kryształów metodą spektroskopii elektronów Augera (AES) badana próbka bombardowana jest wiązką elektronów pierwotnych o energii $E_p = 2$ [keV], a widmo elektronów Augera rejestrowane jest siatkowym analizatorem sferycznym pola hamującego (RFA–Retarding Field Analyzer), z wykorzystaniem detekcji synchronicznej.



Rys. 1. Schemat spektrometru elektronowego bardzo wysokiej próżni typu „multiple-technique” do badań powierzchni półprzewodników i cienkich warstw [5]

Fig. 1. Schematic diagram of the „multiple-technique” ultrahigh vacuum electron spectrometer for study of the semiconductor surfaces and thin films [5]

W badaniach metodą wydajności kwantowej fotoemisji (PYS) próbka jest oświetlana wiązką promieniowania nadfioletowego z monochromatora SPM-2, przy czym natężenie światła jest rejestrowane w sposób ciągły za pomocą fotopowielacza M12FQC51. Widmo wydajności kwantowej fotoemisji $Y(E) = N_e/N_f$ zbierane jest w zakresie energii fotonów 3.5 – 6.2 eV za pomocą mikrokomputerowego układu rejestracji i akwizycji.

W badaniach metodą spektroskopii fotonapięcia powierzchniowego (SPS) próbka jest natomiast oświetlana wiązką promieniowania widzialnego z monochromatora SPM-2, przy czym światło jest rejestrowane w sposób ciągły za pomocą fotodiody FG-2. Widmo fotonapięcia powierzchniowego $SPV(E)$ zdejmowane jest, w zakresie energii fotonów nie większej od przerwy energetycznej półprzewodnika, metodą detekcji synchronicznej [6, 7].

3. Wyniki badań i dyskusja

3.1. Badania powierzchni arsenku galu

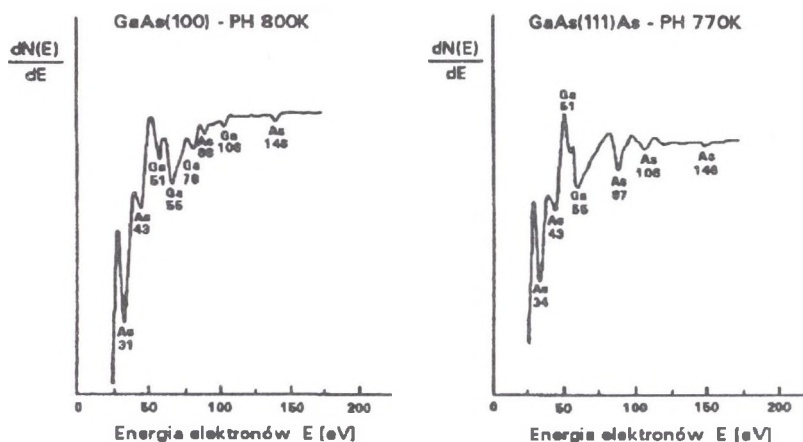
Powierzchnia GaAs jest przedmiotem szczególnego zainteresowania fizyki powierzchni półprzewodników ze względu na jej szerokie zastosowanie w technologii wytwarzania m.in. najnowszych elementów elektronicznych wysokiej częstotliwości oraz półprzewod-

nikowych, heterozłączowych elementów optoelektronicznych. Obiektem szczególnego zainteresowania była jednak przez wiele lat tylko niepolarna powierzchnia GaAs(110), którą można łatwo uzyskać w postaci atomowo czystej metodą łupania kryształu w bardzo wysokiej próżni [8, 9]. Ze względu jednak na silne zdefektowanie nie znalazła ona zastosowania w technologii elektronicznej. Znalazły w niej natomiast zastosowanie obie polarne powierzchnie GaAs, w tym zwłaszcza powierzchnia GaAs(100).

W przeciwieństwie do powierzchni GaAs(110), polarnych powierzchni GaAs nie można otrzymać w postaci atomowo czystej metodą łupania, ale tylko w wyniku bardzo skomplikowanych procesów oczyszczania tzw. *realnej* powierzchni GaAs, w bardzo wysokiej próżni metodami, m.in. bombardowania jonowego i wygrzewania (IBA—Ion Bombardment and Annealing) [10], jednoczesnego bombardowania jonowego i wygrzewania (SIBA—Simultaneous Ion Bombardment and Annealing) [11], długotrwałego wygrzewania wiązką elektronową (PH—Prolonged Heating) [12] oraz trawienia plazmowego (PE—Plasma Etching) [13]. W trakcie ich oczyszczania tymi metodami wskazują one naturalną tendencję do niestechiometrii i związanej z nią przebudowy strukturalnej, która silnie wpływa na ich własności elektroniczne, zwłaszcza obszaru przypowierzchniowego. Własności te, nie opisane dotychczas w literaturze, stały się stąd przedmiotem intensywnych badań własnych, w tym zwłaszcza mechanizm procesu oczyszczania polarnych powierzchni GaAs(100) i GaAs(111) oraz ich aktywność adsorpcyjna, które realizowano w latach 1983-92, m.in. w ramach programu badawczego CPBP 01.08.A.

Obiektem przeprowadzonych badań były obie polarne powierzchnie GaAs(100) i GaAs(111), które po wstępnej standardowej obróbce chemicznej (trawieniu i przemywaniu) oczyszczano następnie *in situ* w bardzo wysokiej próżni. W przeprowadzonych badaniach zastosowano metody spektroskopii elektronów Augera (AES), wydajności kwantowej fotoemisji (PYS) oraz fotonapięcia powierzchniowego (SPS)[14-24].

Na podstawie badań metodą spektroskopii elektronów Augera (AES) [16, 17] uzyskano szereg nowych, w stosunku do literatury, informacji o warunkach procesu oczyszczania badanych powierzchni GaAs(100) i GaAs(111) metodami bombardowania jonowego i wygrzewania (IBA) oraz długotrwałego wygrzewania kryształu w bardzo wysokiej próżni (PH). Widma elektronów Augera powierzchni GaAs(100) i GaAs(111), oczyszczonych metodą długotrwałego wygrzewania kryształu w bardzo wysokiej próżni (PH), przedstawia rys. 2. Podobne widma elektronów Augera otrzymano dla obu tych powierzchni, oczyszczonych metodą bombardowania jonowego i wygrzewania (IBA).



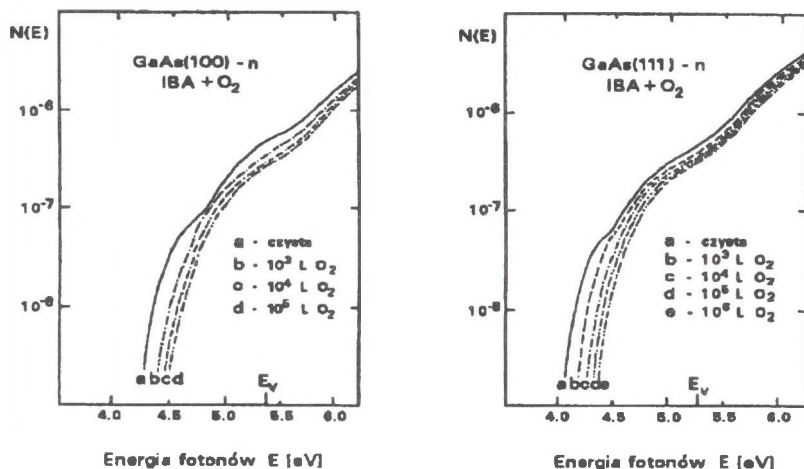
Rys. 2. Widma elektronów Augera powierzchni GaAs(100) i GaAs(111) oczyszczonych metodą długotrwałego wygrzewania kryształu w bardzo wysokiej próżni [16,17]
 Fig. 2. AES spectra of the GaAs(100) and GaAs(111) surfaces cleaned by prolonged heating in an ultrahigh vacuum [16,17]

Na podstawie analizy otrzymanych widm elektronów Augera stwierdzono, że obie polarne powierzchnie GaAs można oczyścić tymi metodami do stanu czystości atomowej, z tym że wykazują one niestechiometrię powierzchniową, gdyż koncentracja arsenu w zewnętrznej monowarstwie atomowej na powierzchni GaAs(100) i GaAs(111) wynosiła odpowiednio 0.2 oraz 0.01 monowarstwy. Dla powierzchni GaAs(100) obserwowano ponadto przebudowę strukturalną $(8 \times 2)\text{Ga}$ [16, 17].

W celu uzyskania nowych informacji o własnościach elektronowych ich obszaru przypowierzchniowego przeprowadzono ich systematyczne badania metodą spektroskopii wydajności kwantowej fotoemisji (PYS) [14,18,18-21].

Rys. 3 przedstawia widma efektywnej gęstości obsadzonych stanów elektronowych $N(E)$ powierzchni GaAs(100) i GaAs(111) atomowo czystych oraz poddanych ekspozycji w tlenie, otrzymane po zróżniczkowaniu widm wydajności kwantowej fotoemisji $Y(E)$.

Na podstawie otrzymanych widm $N(E)$, przyjmując znaną wartość przerwy energetycznej $E_g = 1.43 \text{ eV}$ i położenia poziomu Fermiego $E_c - E_F = 0.05 \text{ eV}$, określono m.in. wartości ich pracy wyjścia i zakrzywienia pasm energetycznych oraz rozkład obsadzonych stanów elektronowych, zlokalizowanych w ich przerwie energetycznej poniżej poziomu Fermiego E_F [18, 21]. Przykładowo, dla powierzchni GaAs(100) wartości pracy wyjścia i zakrzywienia pasm energetycznych wyniosły odpowiednio $\phi = 4.25 \pm 0.03 \text{ eV}$ oraz $eV_s = -0.30 \pm 0.08 \text{ eV}$, natomiast dla powierzchni GaAs(111) — odpowiednio



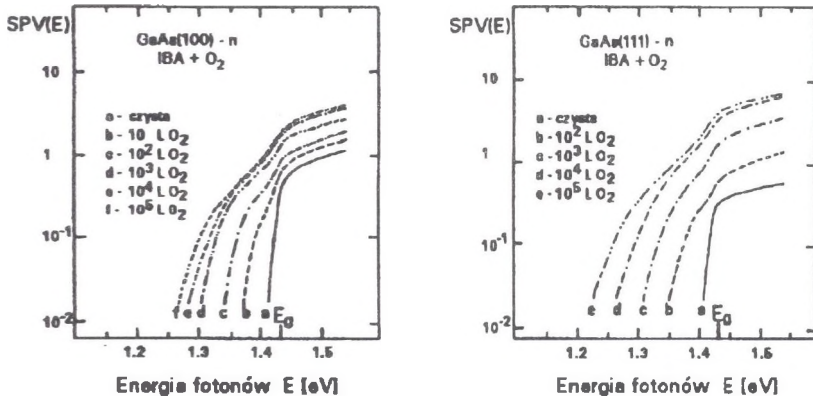
Rys. 3. Widma efektywnej gęstości stanów elektronowych $N(E)$ powierzchni GaAs(100) i GaAs(111) oczyszczonych metodą bombardowania jonowego i wygrzewania (IBA) oraz poddanych następnie ekspozycji w tlenie [18,21]

Fig. 3. The spectra of the effective density of the filled electronic states $N(E)$ GaAs(100) and GaAs(111) cleaned by the ion bombardment and annealing (IBA) and subsequently exposed to oxygen [18,21]

$\phi = 4.00 \pm 0.03$ eV oraz $eV_s = -0.16 \pm 0.08$ eV i nie zależały od samej metody ich oczyszczania. Wartości tych parametrów silnie wzrastały (odpowiednio 0.2 oraz 0.3 eV) po ekspozycji tych powierzchni w tlenie do wartości 10^6 L [18, 21], co potwierdzają widma efektywnej gęstości obsadzonych stanów elektronowych $N(E)$, przedstawione na rys. 3. Na podstawie analizy tych widm pasmo stanów elektronowych w pobliżu poziomu Fermiego E_F przypisano zerwanym, „sterczącym” wiązaniom atomów galu zewnętrznej monowarstwy powierzchniowej, natomiast pasmo zlokalizowane w pobliżu wierzchołka pasma walencyjnego — powierzchniowym defektom strukturalnym.

Dodatkowe informacje o własnościach elektronowych obszaru przypowierzchniowego badanych powierzchni GaAs(100) i GaAs(111) uzyskano na podstawie ich badań metodą spektroskopii fotonapięcia powierzchniowego (SPS) [15, 22]. Widma fotonapięcia powierzchniowego $SPV(E)$ obu polarnych powierzchni GaAs, oczyszczonych metodą bombardowania jonowego i wygrzewania (IBA), a następnie poddanych ekspozycji w tlenie, przedstawiono na rys. 4. Widać z nich, że po ekspozycji oczyszczonych powierzchni GaAs(100) i GaAs(111) w tlenie tzw. próg obsadzenia stanów elektronowych w przerwie energetycznej E_t oddala się od wierzchołka pasma walencyjnego na powierzchni E_{vs} o 0.2 eV. Jest to wartość porównywalna ze zmianą położenia poziomu Fermiego E_F w sto-

sunku do wierzchołka pasma walencyjnego na powierzchni E_{vs} , określoną z widm efektywnej gęstości stanów $N(E)$ i odpowiadającą zmianie zakrzywienia pasm energetycznych eV_s . Zmiany tych parametrów ze wzrostem ekspozycji powierzchni GaAs(111) w tlenie zestawiono na rys. 5.



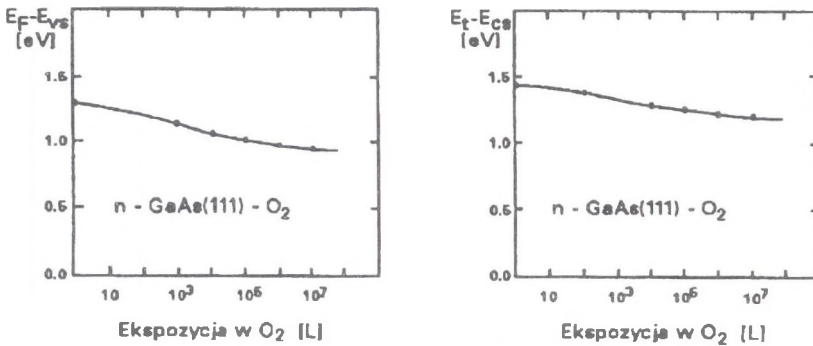
Rys. 4. Widma fotonapięcia powierzchniowego $SPV(E)$ powierzchni GaAs(100) i GaAs(111) oczyszczonych metodą bombardowania jonowego i wygrzewania (IBA) i następnie poddanych ekspozycji w tlenie [22]

Fig. 4. Surface photovoltage spectra $SPV(E)$ of the GaAs(100) and GaAs(111) surfaces cleaned by ion bombardment and annealing (IBA) and subsequently exposed to oxygen [22]

Na podstawie dodatkowej analizy uzyskanych widm efektywnej gęstości stanów $N(E)$ oraz fotonapięcia powierzchniowego $SPV(E)$ dla powierzchni GaAs(111) stwierdzono ponadto, że ze wzrostem ekspozycji w tlenie i wzrostem zakrzywienia pasm energetycznych eV_s , wzrasta jednocześnie, i w dodatku liniowo, amplituda fotonapięcia powierzchniowego dla przejść międzypasmowych [23, 24], co było zgodne z modelem teoretycznym zjawiska fotonapięcia powierzchniowego [25]. Stwierdzono zatem, po raz pierwszy w literaturze, korelacje pomiędzy informacjami o stanach elektronowych obszaru przypowierzchniowego, uzyskanymi niezależnie metodami spektroskopii wydajności kwantowej fotoemisji (PYS) i fotonapięcia powierzchniowego (SPS) [26].

3.2. Badania powierzchni półprzewodników tlenkowych

Przedmiotem wzrastającego zainteresowania fizykochemii powierzchni półprzewodników stały się w ostatnich kilkunastu latach również powierzchnie półprzewodników tlenkowych [27, 28]. Odnosi się to zwłaszcza do powierzchni tlenku niklu NiO(100), znajdującej coraz szersze zastosowanie w technologii wytwarzania m.in. katalizatorów reakcji utlenia-



Rys. 5. Położenie poziomu Fermiego E_F w stosunku do wierzchołka pasma walencyjnego E_{vs} oraz tzw. progu obsadzania stanów elektronowych E_t w stosunku do dna pasma przewodnictwa E_{cs} na atomowo czystej powierzchni GaAs(111) poddanej ekspozycji w tlenie [24]

Fig. 5. Position of the Fermi level E_F in relation to the top of the valence band E_{vs} and the threshold of the filled electronic states E_t in relation to the bottom of the conduction band E_{cs} , for the atomically clean GaAs(111) surface subsequently exposed to oxygen [24]

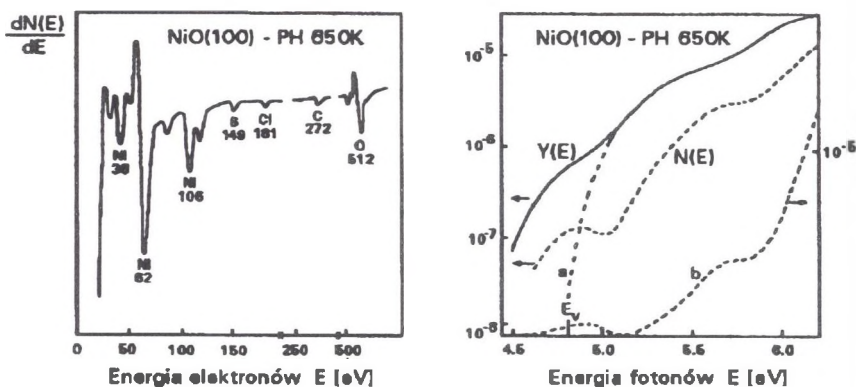
nia, oraz do powierzchni dwutlenku cyny SnO₂(110) — ze względu na jej coraz szersze zastosowanie w technologii wytwarzania najnowszych baterii słonecznych oraz sensorów gazowych do detekcji zanieczyszczeń w ochronie środowiska [29, 30]. Obie te powierzchnie są, podobnie jak polarne powierzchnie GaAs, trudnym obiektem badawczym, gdyż w postaci atomowo czystej można je uzyskać jedynie metodą bombardowania jonowego i wygrzewania (IBA), najlepiej w atmosferze tlenowej.

Dotychczasowe badania literaturowe powierzchni NiO(100) koncentrowały się głównie na określaniu struktury elektronicznej górnej części pasma walencyjnego [28]. Przedmiotem badań własnych powierzchni NiO(100), realizowanych w latach 1982-84 w ramach programu CPBP-KATALIZA-G.03.10.2, była w związku z tym próba określenia własności elektronicznych jej obszaru przypowierzchniowego. W badaniach tych zastosowano metody spektroskopii elektronów Augera (AES) i wydajności kwantowej fotoemisji (PYS).

Obiektem prowadzonych badań była powierzchnia NiO(100). Badania własne, metodą spektroskopii elektronów Augera (AES), wykazały, że można ją oczyścić do stanu czystości prawie atomowej metodą długotrwałego wygrzewania kryształu w bardzo wysokiej próżni w temperaturze 650K. Jej widmo elektronów Augera przedstawiono w lewej części rys. 6. Badania tak oczyszczonej powierzchni NiO(100), metodą spektroskopii wydajności kwantowej fotoemisji (PYS), których wyniki przedstawiono w prawej części rys. 6, umożliwiły natomiast określenie m.in. wartości jej pracy wyjścia $\phi = 4.40 \pm 0.03$ eV oraz rozkładu obsadzonych stanów elektronicznych, zlokalizowanych w przerwie energetycznej poniżej po-

ziomu Fermiego E_F . Obserwowane w przerwie energetycznej pasmo stanów elektronowych przypisano powierzchniowym defektom strukturalnym [31].

O wiele trudniejszym obiektem badawczym okazała się powierzchnia $\text{SnO}_2(110)$. W trakcie jej oczyszczania metodą bombardowania jonowego i wygrzewania (IBA) wykazuje ona, podobnie jak polarne powierzchnie GaAs, naturalną tendencję do niestechiometrii i przebudowy strukturalnej. Stąd jej dotychczasowe badania dotyczyły głównie wpływu technologii wytwarzania na skład i strukturę atomową [32] oraz własności elektronowe górnej części pasma walencyjnego [33, 34]. Nie dostarczyły one natomiast żadnych informacji o własnościach elektronowych jej obszaru przypowierzchniowego.



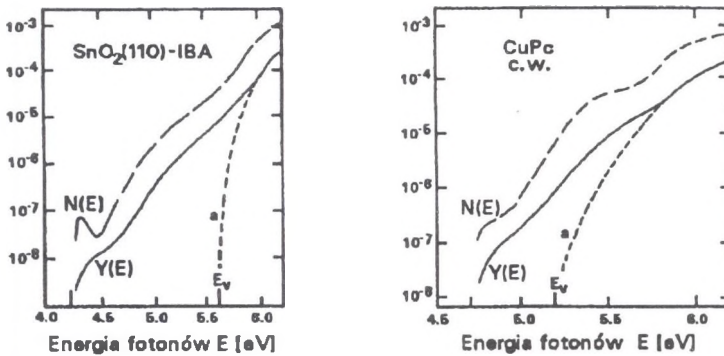
Rys. 6. Widmo elektronów Augera (AES) $dN(E)/dE$ (po lewej) oraz widma wydajności kwantowej fotoemisji $Y(E)$ i efektywnej gęstości stanów $N(E)$ (po prawej) powierzchni $\text{NiO}(100)$ oczyszczonej metodą obróbki termicznej w bardzo wysokiej próżni; a — widmo wydajności kwantowej fotoemisji $Y(E)$ z pasma walencyjnego, b — widmo efektywnej gęstości stanów $N(E)$ w skali liniowej [31]

Fig. 6. AES spectrum (left side) and the spectra of the photoemission yield $Y(E)$ and effective density of states $N(E)$ (right side) of the $\text{NiO}(100)$ thermally cleaned in an ultra-high vacuum; a — photoemission yield spectrum from the valence band, b — spectrum of the effective density of the filled states $N(E)$ in the linear scale [31]

Wstępne badania powierzchni $\text{SnO}_2(110)$, metodami spektroskopii elektronów Augera (AES) i wydajności kwantowej fotoemisji (PYS), rozpoczęto w trakcie pobytu autora w Laboratorium LASMOS Uniwersytetu w Namur (Belgia). Badania te umożliwiły określenie wartości pracy wyjścia i energii jonizacji tej powierzchni oraz wykazały obecność obsadzonych stanów elektronowych, zlokalizowanych w przerwie energetycznej poniżej poziomu Fermiego E_F . Nie udało się wtedy jednak określić dokładnie ich pochodzenia [35]. W celu uzyskania tych informacji powierzchnia $\text{SnO}_2(110)$ była przedmiotem intensywnych badań własnych, realizowanych w latach 1992-94 w ramach projektu badaw-

czego KBN-PB788/92/02. Obiektem prowadzonych badań była powierzchnia $\text{SnO}_2(110)$, oczyszczona *in situ* metodą bombardowania jonowego i wygrzewania (IBA) w temperaturze 900 K, która posiadała stechiometrię i nie wykazywała przebudowy strukturalnej [36]. Uzyskane w badaniach własnych jej widma wydajności kwantowej fotoemisji $Y(E)$ oraz gęstości stanów $N(E)$ przedstawiono w lewej części rys. 7 [36].

Na podstawie analizy uzyskanych widm określono wartości jej pracy wyjścia $\phi = 5.20 \pm 0.15 \text{ eV}$. Stwierdzono ponadto obecność w przerwie energetycznej półprzewodnika obsadzonych stanów elektronowych, które przypisano, podobnie jak dla powierzchni $\text{NiO}(100)$, powierzchniowym defektom strukturalnym [36].



Rys. 7. Widma wydajności kwantowej fotoemisji $Y(E)$ i efektywnej gęstości stanów $N(E)$ powierzchni $\text{SnO}_2(110)$ oczyszczonej metodą bombardowania jonowego i wygrzewania (IBA) (po lewej) [38] oraz cienkiej warstwy ftalocyjaniny miedziowej (CuPc), otrzymanej metodą naporowania próżniowego (po prawej) [45]; a — widma wydajności kwantowej fotoemisji $Y(E)$ z pasma walencyjnego

Fig. 7. The photoemission yield spectra $Y(E)$ and the spectra of the effective density of filled states $N(E)$ of the $\text{SnO}_2(110)$ surface cleaned by ion bombardment and annealing (IBA) (left side) [38] and the copper phthalocyanine thin films prepared by vacuum evaporation (right side) [45]; a — photoemission yield spectra $Y(E)$ from the valence band

3.3. Badania cienkich warstw półprzewodników organicznych

Przedmiotem wzrastającego zainteresowania fizykochemii i mikroelektroniki półprzewodnikowej w ostatnich latach są również cienkie warstwy niskowymiarowych półprzewodników organicznych, które znalazły szerokie zastosowanie w tzw. *elektronice molekularnej* [37, 38]. Jednym z najbardziej znanych niskowymiarowych półprzewodników organicznych jest ftalocyjanina, występująca zwykle w kompleksach z różnymi metalami przejściowymi [39]. Można ją wytwarzać zarówno w formie kryształów (kryształuje w 3 strukturach),

jak i w postaci cienkich warstw. Charakteryzuje się ona wyjątkową stabilnością termiczną i wykazuje przewodnictwo elektryczne (typu p) na poziomie innych materiałów półprzewodnikowych. Dzięki tym własnościom znalazła zastosowanie w technologii wytwarzania m.in. katalizatorów reakcji utleniania, baterii słonecznych i sensorów gazowych używanych m.in. do detekcji zanieczyszczeń w ochronie środowiska [40].

Śśród ftalocyjanin metali przejściowych najbardziej popularna jest ftalocyjanina miedzi (CuPc). Dotychczasowe badania doświadczalne jej własności elektronowych, metodą spektroskopii fotoemisji (UPS), dostarczyły informacji tylko o strukturze elektronowej górnej części jej pasma walencyjnego [41, 41]. Już wstępna analiza dostępnych informacji literaturowych dotyczących własności elektronowych jej obszaru przypowierzchniowego wykazała, że powinno być na niej obserwowane znaczne zagięcie pasm energetycznych [43]. Może ono być jedynie wynikiem obecności stanów elektronowych, zlokalizowanych w przerwie energetycznej poniżej poziomu Fermiego E_F . Istnienie takich stanów na realnej powierzchni ftalocyjaniny miedziowej (CuPc) przewidywali na drodze analizy teoretycznej Hamann i Lehmann [44].

W celu określenia własności elektronowych obszaru przypowierzchniowego cienkich warstw ftalocyjaniny miedzi (CuPc), w tym zwłaszcza stanów elektronowych w przerwie energetycznej, przeprowadzono ich badania metodą spektroskopii wydajności kwantowej fotoemisji (PYS) [45, 46].

Przykładowe widma wydajności kwantowej fotoemisji $Y(E)$ oraz efektywnej gęstości obsadzanych stanów elektronowych $N(E)$ cienkich warstw ftalocyjaniny miedzi (CuPc), wygrzewanych próżniowo w temperaturze 400 K, przedstawiono na prawej stronie rys. 7. Podobne widma otrzymano dla niższych temperatur wygrzewania próżniowego. Na podstawie analizy otrzymanych widm, wykorzystując zaproponowaną wcześniej procedurę [43], określono wartości pracy wyjścia $\phi = 4.70 \pm 0.05$ eV i zakrzywienia pasm energetycznych $eV_s = -0.50 \pm 0.20$ eV. Widma te potwierdzają również istnienie obsadzonych stanów elektronowych typu akceptorowego, zlokalizowanych w przerwie energetycznej poniżej poziomu Fermiego E_F . Stany te przypisano powierzchniowym defektom strukturalnym, ponieważ wykazywały niewielką czułość w kontakcie z tlenem [46]. Podobne stany obserwowano również dla cienkich warstw ftalocyjaniny żelazowej (FePc).

4. Podsumowanie

W pracy omówiono syntetycznie ważniejsze osiągnięcia autora w badaniach własności elektronowych powierzchni półprzewodników i cienkich warstw metodami spektroskopii wydajności kwantowej fotoemisji (PYS) i fotonapięcia powierzchniowego (SPS). Zastosowanie tych metod, w połączeniu ze spektroskopią elektronów Augera (AES), umożli-

wiło uzyskanie wielu istotnych informacji o własnościach elektronowych m.in. polarnych powierzchni arsenku galu GaAs(100) i GaAs(111), powierzchni tlenku niklu NiO(100) i dwutlenku cyny SnO₂(110) oraz cienkich warstw ftalocyjaniny miedzi (CuPc). Określono m.in. parametry energetyczne ich obszaru przypowierzchniowego oraz rozkład efektywnej gęstości obsadzonych stanów elektronowych, zlokalizowanych w przerwie energetycznej tych półprzewodników poniżej poziomu Fermiego E_F . Pochodzenie tych stanów nie zostało dotychczas dokładnie wyjaśnione i jest przedmiotem dalszych, intensywnych badań własnych.

Literatura

- [1] B. A. Nesterenko, O. W. Snitko, *Fizyczne szejstwa atomarno-czystej powierzchni półprzewodników*, Nauka, Moskwa 1983.
- [2] B. Mattis, D. Emin, L. L. Kazmerski, *Thin Polycrystalline and Amorphous Films: Physics and Use*, Mir, Moskwa 1983.
- [3] A. W. Rzanow, *Elektronnyje processy na powierzchni półprzewodników*, Nauka, Moskwa 1971.
- [4] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Interscience, New York 1981.
- [5] J. Szuber, Proc. Polish Conf. Surf. Phys **VI** (1988), 192, **VIII** (1989), 238.
- [6] J. Szuber, Postępy Fizyki **34** (1983), 369.
- [7] J. Szuber, Zeszyty Nauk. Politech. Śląsk. Mat.-Fiz. **44** (1984).
- [8] W. E. Spicer, I. Lindau, P. Pianetta, P. W. Chye, C. M. Garner, Thin Solid Films **56** (1979), 1.
- [9] W. Ranke, K. Jacobi, Progr. Surf. Sci. **10** (1981), 1.
- [10] F. Jona, IBM J. Res. Developm. **9** (1965), 375.
- [11] M. Alonso, F. Soria, J. L. Salcedon, J. Vac. Sci. Technol. **A3** (1985), 1598.
- [12] A. Munoz-Yaque, J. Piqueras, N. Fabre, J. Electrochem. Soc. **127** (1981), 149.
- [13] S. Sugata, A. Takamori, N. Takado, K. Asakawa, E. Miyauchi, H. Hashimoto, J. Vac. Sci. Technol. **B6** (1988), 1087.
- [14] J. Szuber, Thin Solid Films **105** (1983), 33.

- [15] J. Szuber, *Thin Solid Films* **112** (1984), 309.
- [16] J. Szuber, *Thin Solid Films* **120** (1984), 133.
- [17] J. Szuber, *J. Electr. Spectr. Relat. Phenom.* **43** (1987), 113.
- [18] J. Szuber, *J. Electr. Spectr. Relat. Phenom.* **46** (1988), 419.
- [19] J. Szuber, *Surface Sci.* **200** (1988), 157.
- [20] J. Szuber, *Thin Solid Films* **170** (1989), 219.
- [21] J. Szuber, *Surface Sci.* **213** (1989), 294.
- [22] J. Szuber, *J. Electr. Spectr. Relat. Phenom.* **53** (1990), 19.
- [23] B. Adamowicz, J. Szuber, *Surface Sci.* **247** (1991), 94.
- [24] J. Szuber, *Appl. Surf. Sci.* **55** (1992), 143.
- [25] H. C. Gatos, J. Lagowski, *J. Vac. Sci. Technol.* **10** (1973), 130.
- [26] J. Szuber, *Własności elektronowe obszaru przypowierzchniowego atomowo czystej powierzchni arsenku galu* — praca habilitacyjna, Politechnika Wroclawska, Wroclaw 1991.
- [27] V. E. Henrich, *Progr. Surf. Sci.* **14** (1983), 175, *Rep. Progr. Phys.* **48** (1985), 1481.
- [28] F. J. Berry, *Adv. Catal.* **30** (1982), 97.
- [29] J. Watson, *Sens. Actuat.* **5** (1984), 29.
- [30] K. Takahata, *Chem. Sens. Technol.* **1** (1988), 39.
- [31] J. Szuber, *J. Electr. Spectr. Relat. Phenom.* **34** (1984), 337.
- [32] E. De Fresart, J. Darville, J. M. Gilles, *Appl. Surf. Sci.* **11/12** (1982), 637.
- [33] D. F. Cox, T. B. Fryberger, S. Semancik *Phys. Rev.* **B38** (1988), 2071.
- [34] J. M. Themlin, R. Sporken, J. Darville, R. Caudano, J. M. Gilles, R. L. Johnson, *Phys. Rev.* **B42** (1990), 11914.
- [35] J. M. Themlin, J. Szuber, J. Darville, J. M. Gilles, *Proc. Gen EPS Conf. Cond. Mater. Div., PISA 1987*, 295.
- [36] J. Szuber, M. Piwowarczyk, *Vacuum* **45** (1994), 215.

- [37] F. Gutman, L. E. Lyons, *Organic semiconductors*, Willey and Sons, New York 1967, Mir, Moskva 1970.
- [38] H. Meier, *Organic semiconductors: Dark and photoconductivity of organic solids*, Monographs in Modern Chemistry, Verlag Chemie Weinheim 1974.
- [39] J. Simon, J. J. Andre, *Molecular Semiconductors*, Springer Verlag, Berlin 1985.
- [40] T. A. Jones, B. Bott, *Sens. Actuat.* **9** (1986), 27.
- [41] H. Hoehst, A. Goldman, S. Huefner, H. Malter, *Phys. Stat. Sol.* **B76** (1976), 559.
- [42] S. C. Dahlberg, *Appl. Surf. Sci.* **14** (1982/83), 47.
- [43] J. Szuber, *J. Electr. Spectr. Relat. Phenom.* **62** (1993), R1.
- [44] C. Hamann, G. Lehmann, *Phys. Stat. Sol.* **B60** (1973), 407.
- [45] J. Szuber, B. Szczepaniak, M. Piwowarczyk, S. Kochowski, A. Opilski, *Czech. J. Phys.* **39** (1993), 1041.
- [46] J. Szuber, B. Szczepaniak, S. Kochowski, A. Opilski, *Phys. Stat. Solidi* **B183** (1994).

Recenzent: Prof. dr hab. Anna Szaynok

Wpłynęło do redakcji 28.12.1994 r.

Abstract

This paper presents the main own results of the investigations, using Photoemission Yield Spectroscopy (PYS) and Surface Photovoltage Spectroscopy (SPS) in combination with Auger Electron Spectroscopy (AES), of the electronic properties of the atomically clean GaAs(100), GaAs(111), NiO(100), SnO₂(110) surface as well as the phthalocyanine thin films (CuPc), especially the energetic parameters of their space charge and the distribution and origin of the filled electronic states localized in the band gap.