ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 12, с. 1757–1762

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.723.23

РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ РАБОТЫ ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА НА ОБРАЗЦАХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

© 2023 г. Д. О. Сухоруков[a,*], И. С. Пыцкий[a], А. К. Буряк[a]

[a]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Россия*

******e-mail: suhorukov1010@mail.ru*

Поступила в редакцию 31.05.2023 г.
После доработки 31.05.2023 г.
Принята к публикации 08.06.2023 г.

Методом кинетических кривых работы выхода электрона (РВЭ) $\overline{\varphi} = f(\tau)$ исследовано изменение РВЭ при разделении пластин монокристаллического кремния Si(100) на меньшие образцы (операция скрайбирования). Наблюдаемый эффект объясняется сорбцией паров воды на поверхности Si(100). Для оценки количества поглощенной образцами воды, вызывающей изменение РВЭ, использовали формулу Гельмгольца. С целью выяснения локализации сорбированной воды применяли метод послойного травления поверхности образцов Si(100) с помощью низкотемпературной SF_6-плазмы. Показано, что при уменьшении размера (площади) образцов имеет место размерный эффект РВЭ. Если для целой пластины (площадью 80 см^2) характерна величина РВЭ, близкая к ее справочному значению ($\overline{\varphi} \approx 5.0$ эВ), то для малых образцов (площадью ~1 см^2) эта величина снижается до 4.5 эВ, что свидетельствует о значительном содержании воды в образцах (~0.3×10^{15} молекул см$^{-2}$). Данные по травлению образцов плазмой показали, что вода неравномерно распределена по толщине образца, и, в основном, сосредоточена в более глубоких его слоях, не измененных механической обработкой (шлифованием и полировкой). Полученные результаты согласуются с теорией вторичной структуры кристалла (ВСК), согласно которой в кристаллических телах имеются регулярные промежутки (Т-пространство) размером “в 1 атомный слой”, в которых осуществляются процессы переноса примесей. По-видимому, в микропорах “Т-пространства” имеет место хемосорбция воды, приводящая к размерным эффектам на Si(100).

Ключевые слова: монокристаллический кремний, работа выхода электрона, размерный эффект, хемосорбция, вторичная структура кристалла

DOI: 10.31857/S0044453723120282, **EDN:** JDRXQM

Размерный эффект – изменение свойств твердого тела при изменении его размера, например, площади его поверхности – является одной из специфических характеристик фрактальных поверхностей. Последние имеют место при формировании твердых тел в неравновесных условиях, например, при раскалывании, при осаждении твердой фазы из паровой, при травлении поверхностей [1]. Перечисленные процессы широко применяются в технологиях, в частности микроэлектроники.

Несомненно, размерные эффекты должны проявляться при переходе к нанотехнологиям, поэтому в настоящее время они вызывают повышенный интерес исследователей. В работе [2] был сделан вывод, что зависимость “размер–свойство” для малых объектов можно представить в виде степенной функции типа $F \sim 1/R^n$, где F – свойство, R – характерный размер образца. Подобные заключения можно найти и в других работах [3].

В работе [4] был изучен размерный эффект уменьшения толщины образцов, вырезанных из пластин монокристаллического кремния, который является одним из базовых материалов современной микроэлектроники. Пластины Si(100) имеют малый характерный размер – толщину (~200–400 мкм), что позволяет рассматривать их как дисперсные тела [5]. В [4] было установлено, что критерием появления механохимического сжатия образцов по толщине является отношение их поверхности S к объему V, т.е. величина удельной поверхности $S_{уд} = S/V$ см$^{-1}$. При достижении $S_{уд} \approx 70$ см$^{-1}$ толщина образцов уменьшалась на ~1% (для $h_{пл} \approx 300$ мкм $\Delta h = h_{пл} - h_{обр}$ составляла ~3 мкм). Наличие размерного эффекта по толщи-

не на Si(100) свидетельствует о явлении сорбострикции на таких малых образцах.

Это позволяет ожидать размерного эффекта на тех же образцах в работе выхода электрона φ поскольку, как известно, РВЭ сильно зависит от сорбции полярных молекул воды на поверхности твердого тела (эффект Шоттки). Настоящая работа направлена на подтверждение этого предположения.

Проблеме взаимодействия молекул воды с твердым телом посвящена обширная литература (см., например, [6]), однако примененный в настоящей работе для исследования метод кинетических кривых, где наблюдаемой во времени величиной является работа выхода электрона (РВЭ), ранее редко использовался, хотя эта зависимость может дать ценную информацию о процессах, происходящих во время сорбции паров воды.

Как известно, в связи с "пятнистостью" поверхности монокристаллического твердого тела, РВЭ является величиной статистической, т.е. $\bar{\varphi} = \sum_i n_i\varphi_i$, где φ_i – РВЭ "пятна", n – число пятен. В эксперименте обычно измеряется средняя величина φ на единичной площади [7].

Поскольку вода имеет значительный дипольный момент æ, то можно, пользуясь формулой Гельмгольца, оценить количество воды, вызвавшее наблюдаемое изменение РВЭ. Разумеется, такой расчет является грубо оценочным, так как истинная структура сорбированного слоя воды не известна (возможны надмолекулярные образования) и, следовательно, величина æ может быть иной. Тем не менее, расчет по формуле Гельмгольца может дать качественную картину содержания поглощенной воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение работы выхода электрона φ на пластинах и образцах Si(100) осуществляли методом статического конденсатора с ионизированным промежутком (СКИП) [8]. Этот способ широко применяется как в радиоэлектронной промышленности, так и в ряде других отраслей (например, в авиационной технике). Он обладает рядом преимуществ по сравнению с классическим методом Кельвина (метод динамического электрода), однако имеет и ряд недостатков (Более подробный сравнительный анализ методов определения РВЭ можно найти в [7]).

Методика исследования с помощью кинетических зависимостей $\varphi = f(\tau)$ (где τ – время пребывания образцов в заданных условиях) осуществлялась с применением эксикатора, содержащего дистиллированную воду при комнатной температуре (100% влажность). Время единичного измерения φ образца, извлеченного из эксикатора, составляло ~10 мин; это позволяет предположить, что установившееся в эксикаторе адсорбционное равновесие на Si(100) при этом не нарушалось. После измерения φ образец вновь помещали в эксикатор. Таким образом, использованная нами методика позволяла проследить изменения, происходящие в поверхностной фазе Si(100).

Для расчета количества сорбированных частиц воды использовалась формула Гельмгольца. Таким образом, число сорбированных частиц воды, вызывающее изменение РВЭ

$$n = \Delta\varphi/(4\pi æ \cos\alpha), \qquad (1)$$

где $\Delta\varphi = \varphi_{Si} - \varphi$ – изменение РВЭ по сравнению с табличной величиной $\varphi_{Si} = 5.0$ эВ [9]; æ – дипольный момент сорбированной частицы; для молекулярной воды в атмосферных условиях æ = = 1.83 Д [10]; α – угол наклона молекул сорбата к поверхности (обычно считают α = 60° [6], следовательно cos α = 0.5).

С целью выяснения характера локализации хемосорбированной воды в Si(100) проводили послойное стравливание с поверхности образцов с помощью стандартной низкотемпературной SF_6-плазмы.

Для исследования использовали три типа образцов: № 1 – пластину Si(100) с площадью $S \approx$ ≈ 80 см^2, средней толщиной $h = 305.0 \pm 0.3$ мкм; № 2 – образцы, вырезанные из аналогичной пластины, с площадью $S = 3$ см^2 и толщиной h в исходном состоянии 305.0 мкм; № 3 – образцы, вырезанные из той же пластины, площадью $S = 1$ см^2 и толщиной $h = 302.3$ мкм (Эффект размерного механохимического сжатия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из рис. 1 видно, что зависимости $h = f(S)$ и $\varphi = f(S)$ аналогичны. Следовательно, размерный эффект сжатия при разделении пластины Si(100) на меньшие образцы действительно сопровождается аналогичным эффектом по φ.

На рис. 2 показаны кинетические кривые $\varphi = f(\tau)$ для трех образцов Si(100) различных размеров. Необходимо подчеркнуть, что величины φ, полученные по методу СКИП, являются удельными, следовательно, значения n, вычисленные из этих измерений по формуле (1), также относятся к 1 см^2 поверхности образца (рис. 3). Адсорбатом во всех этих опытах являлись пары дистиллированной воды, для чего образцы выдерживались в одном эксикаторе при 100% влажности и комнатной температуре (~18 ± 1°C). Поэтому следовало ожидать, что значения n для образцов различного размера должны быть одинаковы (или близки). Как следует из рис. 3, на опыте наблюдается иная картина – количества воды n на

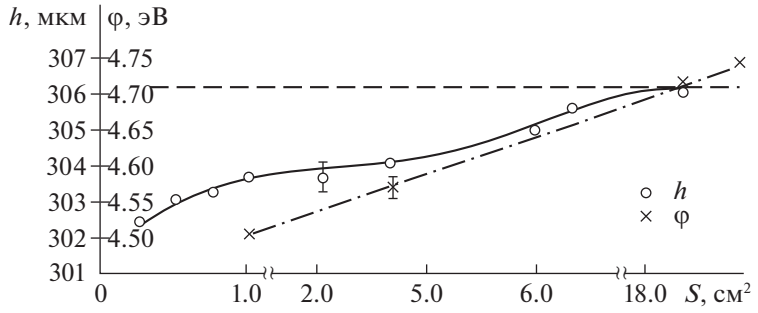

Рис. 1. Зависимости толщины образцов Si(100) (h) и работы выхода электрона (φ) от площади образцов S.

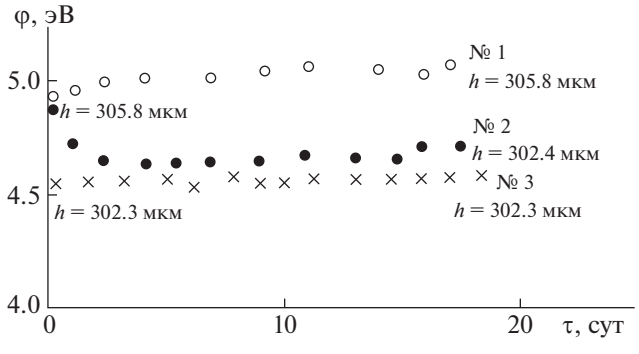

Рис. 2. Зависимости работы выхода электрона φ Si(100) от времени экспозиции τ в парах воды при 100% влажности; ○ – образец № 1 (пластина), ● – образец № 2 ($S \approx 3$ см^2), × – образец № 3 ($S \approx 1$ см^2).

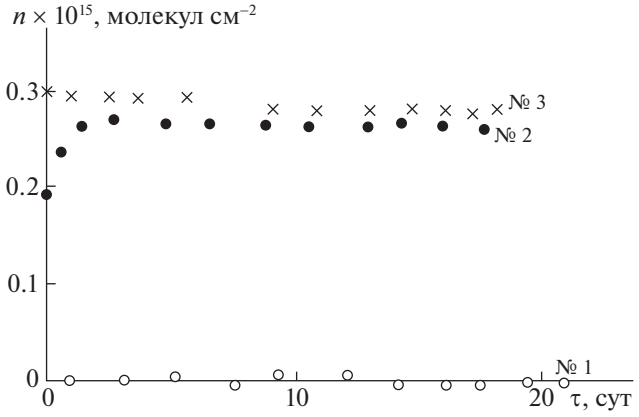

Рис. 3. Зависимости количества сорбированной воды n на Si(100) от времени экспозиции τ в парах воды при 100% влажности. Обозначения см. на рис. 2.

разных образцах существенно отличаются: наиболее емкими для воды оказались наименьшие образцы. Имеются также отличия в характере зависимости $\varphi = f(\tau)$: если для малых образцов (№ 3) значение n устанавливается после скрайбирования быстро (мгновенно) и в дальнейшем не изменяется, то в случае образца № 2 ($S \approx 3$ см^2) на кривой $\varphi = f(\tau)$ видна значительная переходная область ($\tau \approx 10$ суток), в течение которой n изменяется и достигает некоторой равновесной величины. Такой характер кинетической кривой обусловлен, очевидно, заполнением молекулами воды некого объема, что указывает на диффузионный характер процесса. По-видимому, сорбция воды происходит не на гладкой поверхности образца, а в некотором слое. При $\tau > 10$ суток величина n для образца № 2 достигает значений близких к характерным для "малых" образцов № 3 (с $S = 1$ см^2).

Необходимо отметить, что тщательное исследование поверхности пластин Si(100) с помощью силового микроскопа (рис. 4) обнаружило наличие регулярного микрорельефа типа "колодцев" глубиной ~30 нм [11]. В связи с этим полученные нами результаты (рис. 1, 2) могут быть объяснены следующим образом. Во-первых, при уменьшении внешней поверхности образцов снижается свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение), что может приводить к изменению структуры сорбированного слоя воды. Во-вторых, как указывалось выше, при уменьшении свободной энергии возрастает влияние микропор (особенно в торцах образцов). По-видимому, проникновение и хемосорбция в микропорах паров воды является причиной наибольшего снижения РВЭ на этих образцах. Оба фактора действуют одновременно, и рассматриваемый процесс представляет собой, скорее, абсорбцию, т.е. объемное поглощение воды.

В связи с этим была предпринята попытка определить место локализации воды в образцах Si(100). Для этого было проведено исследование распределения воды по толщине образцов при послойном травлении их поверхности с помощью стандартной технологической низкотемпературной SF_6-плазмы. Травлению подвергались два об-

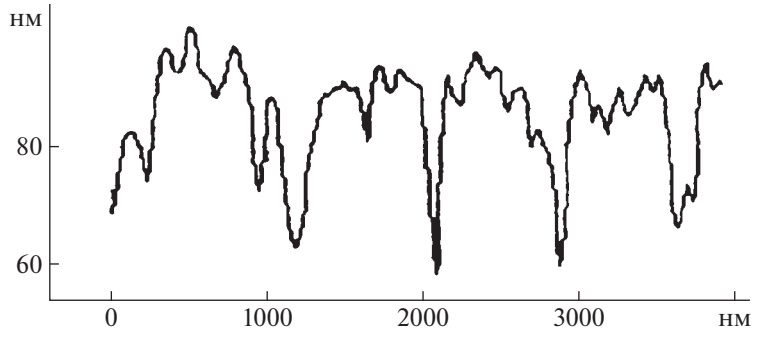

Рис. 4. Исследование поверхности Si(100) и профиля сечения с помощью силового микроскопа [11].

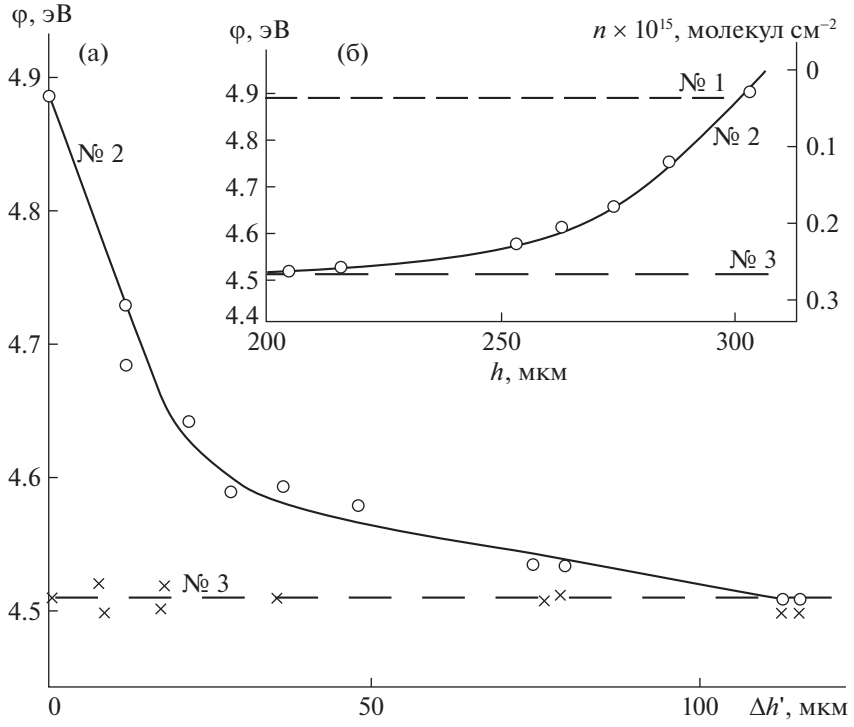

Рис. 5. Результаты послойного травления образцов Si(100) в SF_6-плазме. Зависимости φ от толщины стравленного слоя $\Delta h'$ (а) и φ и n от толщины образцов h (б).

разца Si(100): № 2 с $S \approx 3$ см^2 и № 3 с $S \approx 1$ см^2. Результаты послойного травления образцов в виде зависимостей φ от толщины стравленного слоя $h' = h_{\text{исх}} - h_{\text{тр}}$ приведены на рис. 5. Они показывают, что послойное уменьшение толщины образца № 2, имеющего $S \approx 3$ см^2, приводит к постепенному снижению РВЭ (т.е. к росту количества сорбированной воды). При стравливании ~50 мкм толщины (~25% исходной толщины пластины) величина РВЭ на этих образцах снижается до уровня, характерного для "малых" образцов (соответственно, количество воды n возрастает). Послойное травление "малых" образцов (№ 3) практически не изменяет РВЭ.

Приведенные на рис. 5а,б результаты послойного травления образцов Si(100) согласуются с данными рис. 2 и 3 и свидетельствуют о том, что процесс сорбции паров H_2O имеет диффузионную фазу при атмосферной влажности. Если переходная область для образца 2 на рис. 2, 3 составляла ~5 суток (при 100% влажности), то после удаления внешних слоев (рис. 5) образцов тот же результат по РВЭ достигается за ~1 ч после стравливания слоя при атмосферных условиях. Для малых образцов № 3 переходная область практиче-

ски отсутствует, при этом содержание воды в образцах № 3 существенно превышает n в случае образцов № 1 и № 2. Таким образом, результаты, приведенные на рис. 5а,б показывают, что пластина может быть представлена неким "слоеным пирогом", содержащим различные количества поглощенной воды, причем ее средняя часть содержит воду в наибольшем количестве.

Обсужденные выше результаты качественно согласуются с теорией вторичной структуры кристаллов (ВСК) (Веснин Ю.И., 1997) [12]. Согласно [12], кристалл состоит из элементарных объемов (миков). Мик – минимальный кристалл – такое минимальное количество твердого тела, которое еще сохраняет нормальные ("предельные") свойства массивного образца данного вещества. Характерный размер мика около 30 нм. Кристалл меньшего размера утрачивает (существенно изменяет) эти свойства и становится субкристаллом. Согласно [12], между "миками" существуют промежутки (зазоры), имеющие размер порядка постоянной решетки. Они образуют связанную систему, "Т-пространство", которое играет важную роль в формировании свойств в таких явлениях, как, например, диффузия, электропроводность и др. Теория ВСК может иметь приложения в различных областях физики и химии твердого тела (диффузия, изоморфизм, катализ, электронный транспорт (эффект Ганна, сверхпроводимость)). Отметим, что наблюдаемое нами поглощение воды объемом монокристаллического тела согласуется с представлениями о "Т-пространстве" монокристалла, которое составляет около 1% площади сечения кристалла [12].

Монокристаллическая пластина Si(100), находящаяся в состоянии равновесия с атмосферной влажностью, является замкнутой системой, по-видимому, представляющей собой твердый раствор размещения молекул H_2O в Т-пространстве Si.

При значительных силах поверхностного натяжения (образец № 1) наличие на поверхности физически сорбированных паров H_2O слабо влияет на РВЭ. По мере уменьшения поверхностного натяжения при уменьшении размера образцов на торцах в результате излома появляются ювенильные участки поверхности, содержащие микропоры Т-пространства, в которых хемосорбируются пары H_2O (образец № 3), сильно влияющие на РВЭ. Таким образом, формируется новая дефектная решетка, содержащая в качестве примеси H_2O и приводящая к эффекту сжатия по толщине образца. Это подтверждают результаты, приведенные на рис. 2, где показано, что образец № 2, имевший в исходном состоянии толщину

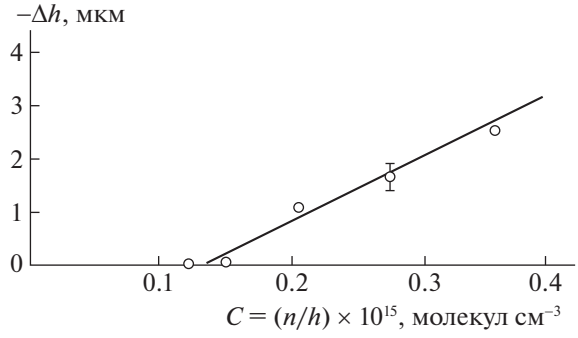

Рис. 6. Зависимость эффекта сжатия $-\Delta h$ от концентрации $C = n/h$ воды в образцах Si(100).

h = 305 мкм, после получения кривой $\varphi = f(\tau)$ при $\tau \approx 10$ сут и достижения $\varphi \approx 4.5$ эВ, приобрел толщину h = 302.4 мкм, т.е приблизился к толщине образца № 3 (h = 302.3 мкм).

Используя ранее полученные результаты работы [4], можно оценить предельную концентрацию молекул воды C в образцах Si(100), приводящую к "эффекту сжатия". Из рис. 6 видно, что зависимость $-\Delta h = f(C)$ имеет пороговый характер.

Таким образом, на основании проведенного обсуждения можно сделать следующие заключения.

Методом кинетических кривых работы выхода электрона было показано:

– при разрезании монокристаллической пластины Si(100) на образцы малой площади имеет место размерный эффект РВЭ;

– снижение РВЭ на малых образцах связано с воздействием двух факторов: а) уменьшением поверхностного натяжения; б) появлением микропор на торцевых ювенильных поверхностях;

– кинетика изменения РВЭ имеет диффузионную стадию, что свидетельствует об объемном характере эффекта;

– полученные результаты хорошо объясняются с позиции теории вторичной структуры кристаллов, согласно которой в Si(100) существует связанная система микропор, по которой распространяются примесные молекулы воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ролдугин В.И.* Физикохимия поверхности. Долгопрудный: Интеллект, 2008. 565 с.
2. *Дзидзигури Э.Л.* // Тр. конференции "Нанотехнологии функциональных материалов. НФМ'2010". С. 74.
3. *Vasilev A.A., Ivantsov M.I., Dzidziguri E.L. et al.* // Fuel. 2022. V. 310. P. 122455.
4. *Новиков С.Н., Сухоруков О.Г., Тимошенков С.П. и др.* // Журн. общ. химии. 2012. Т. 82. № 1. С. 57.

5. *Грег С., Синг К.* Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1984. 306 с. (*Gregg S.J., Sing K.S.W.* Adsorption, surface area and porosity. London: Academic Press, 1982. 303 p.)

6. *Thiel P.A., Madey T.E.* // Surf. Sci. Rep. 1987. V. 7. P. 211.

7. *Вудраф Д., Делчар Т.* Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989. 564 с. (*Woodruff D.P., Delchar T.A.* Modern Techniques of surface science. Cambridge: Cambridge university press, 1986. 453 p.)

8. *Новиков С.Н., Тимошенков С.П.* // Изв. вузов. Электроника. 2002. № 5. С. 81.

9. Физические величины. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 568.

10. Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. школа, 1971. С. 30.

11. *Borman V.D., Lebedinski Yu.Yu., Trojan V.J.* // Phys. Low-Dim. Struct. 1998. V. 7–8. P. 167.

12. *Веснин Ю.И.* Вторичная структура и свойства кристаллов. Новосибирск: Издательство СО РАН, 1997. С. 16.