## Размерный эффект работы выхода электрона на образцах Si(100)

С.Н. Новиков<sup>1</sup>, О.Г. Сухоруков<sup>1</sup>, С.П. Тимошенков<sup>1</sup>, А.И. Виноградов<sup>1</sup>, Д.О. Сухоруков<sup>1</sup>, Ю.И. Веснин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет «МИЭТ», 124498, Москва, Зеленоград, проезд 4806, д. 5

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 3

(Получена 7 ноября 2012; опубликована 15 января 2013)

Исследованы изменения работы выхода электрона на Si(100) при разделении пластины кремния на части меньших размеров. Изучены кинетика сорбции воды и область локализации сорбированной влаги в образцах.

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: при разрезании или раскалывании, при осаждении твердой фазы из паровой, при травлении поверхностей [1]. Перечисленные процессы широко применяются в технологиях микроэлектроники, а также при изготовлении микроэлектромеханических систем (МЭМС).

размерные эффекты должны проявляться при переходе Несомненно, К нанотехнологиям, поэтому в настоящее время они вызывают повышенный интерес исследователей. Так на прошедшей в 2010 г. Международной конференции "Нанотехнологии функциональных материалов" ряд докладов был посвящен этому явлению. В работе [2] был сделан вывод, что зависимость "размер-свойство" для малых объектов можно представить в виде степенной функции типа F~1/R<sup>n</sup>, 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, поскольку операция разрезания пластины (скрайбирования) является одной из базовых в микроэлектронике и технологии МЭМС. Пластины Si(100) имеют минимальный 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<sub>уд</sub> = S/V см<sup>-1</sup>. При достижении S<sub>уд</sub>  $\approx$  70 см<sup>-1</sup> толщина образцов уменьшалась на  $\sim$  1% (для h<sub>пл</sub>  $\approx$  300 мкм  $\Delta h = h_{пл} - h_{oбp}$  составляла  $\sim$ 3 мкм). Наличие размерного эффекта по толщине на Si(100) свидетельствует о явлении сорбострикции на таких малых образцах.

Это позволяет ожидать размерного эффекта на тех же образцах в величинах работы выхода электрона (РВЭ)  $\varphi$  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 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.  $\varphi = \frac{\sum_{i=1}^{n} \varphi_i}{n}$ , где  $\varphi_i - PB$ Э "пятна",  $n - \frac{1}{n}$ 

число пятен. 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, т.к. 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 в Si(100) образцах.

## Экспериментальная часть

Определение РВЭ  $\varphi$  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<sup>\*</sup>.

Методика исследования с помощью кинетических зависимостей  $\varphi = f(\tau)$  (где  $\tau$  – время пребывания образцов в заданных условиях) осуществлялась с применением эксикатора, содержащего дистиллированную воду при комнатной температуре (100% влажность). Время единичного измерения  $\varphi$  образца, извлеченного из эксикатора, составляло ~10 минут; это позволяет предположить, что установившееся в эксикаторе адсорбционное равновесие на Si(100) при этом не нарушалось. После измерения  $\varphi$  образец вновь помещали в эксикатор. Таким образом, использованная нами методика позволяла проследить изменения, происходящие в поверхностной фазе Si(100). Точность измерения  $\varphi$  обеспечивается высокой точностью определения напряжения на СКИП (±10 мВ) при сканировании в 5–10 точках. Результаты измерения кинетических кривых приведены на рис. 1.

<sup>\*</sup> Более подробный сравнительный анализ методов определения РВЭ можно найти в [7]



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

 $\circ -h, \times -\phi.$ 

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

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

)

где  $\Delta \varphi = \varphi_{Si} - \varphi$  – изменение РВЭ по сравнению с табличной величиной  $\varphi_{Si} = 5,0$  эВ [9];  $\alpha$  –дипольный момент сорбированной частицы; для молекулярной воды в атмосферных условиях  $\alpha = 1,83$  Дебая [10];

 $\alpha$  – угол наклона молекул сорбата к поверхности (обычно считают  $\alpha = 60^{\circ}$  [6], следовательно  $\cos \alpha = 0.5$ ).

Результаты измерений и расчетов, полученные указанным методом, представлены в виде зависимостей  $\varphi = f(\tau)$  и  $n = f(\tau)$  на рис. 2 и 3.



Рис. 2. Зависимость работы выхода электрона  $\phi$  Si(100) от времени экспозиции  $\tau$  в парах воды при 100% влажности.

Обозначения:

- о образец №1 (пластина),
- – образец  $N_{2}2$  (S  $\approx 3 \text{ cm}^{2}$ ),
- × образец №3 (S  $\approx 1 \text{ см}^2$ ).



Рис. 3. Зависимость количества сорбированной воды n на Si(100) от времени экспозиции τ в парах воды при 100% влажности. Обозначения те же, что на рис. 2.

С целью выяснения характера локализации хемосорбированной воды в Si(100) проводили послойное стравливание с поверхности образцов с помощью стандартной низкотемпературной SF<sub>6</sub>-плазмы. Результаты этих экспериментов приведены на рис. 4.



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

Для исследования использовали три типа образцов: №1 — пластину Si(100) с площадью  $S \approx 80 \text{ см}^2$ , средней толщиной  $h = 305,0\pm0,3$  мкм;

№2 – образцы, вырезанные из аналогичной пластины, с площадью  $S = 3 \text{ см}^2$  и толщиной *h* в исходном состоянии 305,0 мкм;

№3 – образцы, вырезанные из той же пластины, площадью  $S = 1 \text{ см}^2$  и толщиной  $h = 302,3 \text{ мкм}^{**}$ .

## 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  $\varphi$ .

На рис. 2 показаны кинетические кривые  $\varphi = f(\tau)$  для трех образцов Si(100) различных размеров. Необходимо подчеркнуть, что величины  $\varphi$ , полученные по методу СКИП, являются удельными, следовательно, значения n, вычисленные из этих измерений по формуле (1), также относятся к 1 см<sup>2</sup> поверхности образца (рис. 3). 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 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 ≈ 3 см<sup>2</sup>) на кривой  $\varphi = f(\tau)$  видна значительная переходная область ( $\tau \approx 10$  суток), в течение которой п изменяется и достигает некоторой равновесной величины. Такой характер кинетической

<sup>\*\*</sup> Эффект размерного механохимического сжатия

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 п для образца №2 достигает значений близких к характерным для "малых" образцов №3 (с S = 1 см<sup>2</sup>).

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. Вовторых, 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<sub>6</sub>-плазмы. Травлению подвергались два образца Si(100): №2 с S  $\approx$  3 см<sup>2</sup> и №3 с S  $\approx$  1 см<sup>2</sup>. Результаты послойного травления образцов в виде зависимостей  $\varphi$  от толщины стравленного слоя  $h' = h_{ucx.} - h_{mp.}$  приведены на рис. 5.



Рис. 5. Результаты послойного травления образцов Si(100) в SF<sub>6</sub>-плазме.
а). Зависимость φ от толщины стравленного слоя Δh'. Обозначения: ο – образец N2.
б). Зависимость φ и п от толщины образцов h. Обозначения:
— обр. N1, N3, ο обр. N2.

Они показывают, что послойное уменьшение толщины образца №2, имеющего S  $\approx 3$  см<sup>2</sup>, приводит к постепенному снижению PBЭ (т.е. к росту количества сорбированной воды). При стравливании ~50 мкм толщины (~25% исходной толщины пластины) величина PBЭ на этих образцах снижается до уровня, характерного для "малых" образцов (соответственно, количество воды п возрастает). Послойное травление "малых" образцов (№3) практически не изменяет PBЭ.

Приведенные на рис. 5(а, б) результаты послойного травления образцов Si(100) согласуются с данными рис. 2 и 3 и свидетельствуют о том, что процесс сорбции паров H<sub>2</sub>O имеет диффузионный характер при атмосферной влажности. Если переходная область для образца 2 на рисунках 2, 3 составляла ~5 суток (при 100% влажности), то после удаления внешних слоев (рис. 5) образцов тот же результат по PBЭ достигается за

~1 час после стравливания слоя при атмосферных условиях. Для малых образцов №3 переходная область практически отсутствует, при этом содержание воды в образцах №3 существенно превышает п в случае образцов №1 и №2. Таким образом, результаты, приведенные на рис. 5(а, б) указывают на то, что в пластине может быть выделено несколько слоев, содержащих различные количества поглощенной воды, причем наибольшее ее количество приходится на среднюю часть пластины.

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, "Тпространство", 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<sub>2</sub>O в T-пространстве Si.

При значительных силах поверхностного натяжения (образец №1) наличие на поверхности физически сорбированных паров H<sub>2</sub>O слабо влияет на PBЭ. 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<sub>2</sub>O (образец №3), сильно влияющие на PBЭ. Таким образом, формируется новая дефектная решетка, содержащая в качестве примеси H<sub>2</sub>O 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 h = 305 мкм, после получения кривой  $\varphi = f(\tau)$  при  $\tau \approx 10$  суток 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.



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

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.

Работа выполнена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 г.г. (госконтракт П1075 от 31.05.2010).

## Литература

- 1. *Ролдугин В.И.* Физикохимия поверхности. Долгопрудный: Интеллект, 2008. С. 139.
- 2. Дзидзигури Э.Л. Размерные зависимости физических свойств // Тр. конференции НФМ'10 (22-24 сентября, 2010, Санкт-Петербург). СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. С. 74.
- 3. *Алесковский В.Б.* Курс химии надмолекулярных соединений. Л.: Издательство ЛГУ, 1990. С. 28.
- 4. Новиков С.Н., Сухоруков О.Г., Тимошенков С.П., Минаев В.С., Сухоруков Д.О. Размерный эффект и механохимическое сжатие образцов Si(100) // Журнал общей химии. – 2012. – Т. 82, вып. 1. – С. 57–61.

- 5. *Грег С., Синг К.* Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1984. С. 36.
- 6. *Thiel P.A., Madey T.E.* The interaction of water with solid surface: Fundamental aspects // Surf. Sci. Rep. 1987. V. 7. P. 211–385.
- 7. **Вудраф Д., Делчар Т.** Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989. С. 24.
- 8. *Новиков С.Н., Тимошенков С.П.* // Изв. вузов. Электроника. 2002. № 5. С. 81–88.
- 9. Физические величины. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 568.
- 10. Справочник по дипольным моментам. М.: Высшая школа, 1971. С. 30.
- Borman V.D., Lebedinski Yu.Yu., Trojan V.I. The Si(100) surface nanostructuring induced by oxygen adsorption // Phys. Low-Dim. Struct. 1998. № 7–8. P. 167–174.
- 12. *Веснин Ю.И.* Вторичная структура и свойства кристаллов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1997. С. 16.