Октябрь 1989 г.

<u>Том 159, вып. 2</u>

<u>УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК</u>

538.971+539.124.143

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

А. Б. Ройцин, В. М. Маевский

(Институт полупроводников АН УССР)

СОДЕРЖАНИЕ

1. Beedenue	297
2. Теория спектров ЭПР поверхностных парамагнитных центров	300
3. Приготовление образцов	3 0 3
3.1. Атомарно-чистая поверхность. 3.2. Измельчение образцов. 3.3. Адсорбция	
и десорбция. 3.4. Контроль чистоты поверхности.	
4. Техника эксперимента	3 05
4.1. Спектрометры ЭПР, их чувствительность. 4.2. Вакуумная техника. 4.3.	
Температурная техника. 4.4. Напуск газов. 4.5. Определение плошади поверх-	
ности. 4.6. Определение поверхностной концентрации спинов.	
5. ЭПР поверхности кремния	307
5.1. Линия с g=2,0055. 5.2. Другие линии.	
6. ЭПР поверхности других алмазоподобных кристаллов	314
6.1. Германий. 6.2. Алмаз, SiC, SiGe, графит.	
7. ЭПР поверхности SiO,	315
8. $\Im \Pi P$ mexchon Si-SiO,	317
9. ЭПР поверхности соединений А ₂ В ₆	320
9.1. Кристаллы семейства ZnO. 9.2. Кристаллы семейства MgO.	
10. ЭПР поверхности соединени A_3B_5	32 3
11. ЭПР поверхности TiO ₂ , Al ₂ O ₃ и некоторых других кристаллов	324
11.1. ТіО ₂ . 11.2. Аl ₂ О ₃ . 11.3. Щелочно-галоидные кристаллы. 11.4. Другие ве-	•
щества.	
12. Заключение	325
Список литературы	327

1. Введение. В последние годы возрос интерес к изучению поверхнести твердых тел. Подробная констатация и объяснение этого факта содержатся в ряде публикаций, в том числе монографиях [1—4], обзорах [5], статьях программного [6] и популярного [7] характера. Но коротко основные причины сложившейся ситуации таковы: разработка уникальной аппаратуры и высокий уровень исследований объема логично поставили вопрос об использовании этого багажа для изучения более сложных систем, в частности, поверхности; взгляд на поверхность как на особую фазу вещества, от которой можно ожидать ряда новых явлений; важная роль поверхности в современных прикладных разработках, в приборостроении, адсорбционных и каталитических явлениях, механохимии и биомедицине.

Одним из эффективных методов исследования твердого тела является ЭПР и связанные с ним методики. Наиболее существенной особенностью метода является возможность определения детальной структуры (природы) парамагнитного центра (ПЦ). Эти данные можно выбрать в качестве пробного камня для оценки и сопоставления уровня исследования различных веществ (в том числе и их поверхности), В связи с этим рассмотрим коротко достижения метода ЭПР в объеме

и на этом фоне попытаемся оценить ситуацию с поверхностью. В настоящее время большинство работ по исследованию методом ЭПР объема твердого тела заканчивается расшифровкой спектра и установлением природы ПЦ. Этому способствовали следующие факторы: накопление огромного опыта с момента открытия Е. К. Завойским в 1944 г. явления ЭПР [8, 9]; разработка метода обобщенного спинового гамильтониана и развитие на его основе теории спектра ЭПР, позволившей с точностью до операции инверсии определять локальную симметрию ПЦ [10]; применение внешнего электрического поля в дополнение к магнитному, что дало возможность полностью разрешить все 32 точечные группы ПЦ [11, 12]; применение двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) и его разновидностей, что позволило установить конфигурацию атомов вблизи дефекта [11, 13]; знание кристаллографической структуры объема, что позволило привлечь рентгеноструктурные данные для установления местоположения дефекта в кристалле [14]; концентрация ПЦ в объеме обычно такова, что чувствительность большинства радиоспектрометров сравнительно легко позволяет зарегистрировать и исследовать ЭПР [15].

На первый взгляд, поверхность «формально» ничем не отличается от объема с точки зрения исследования ее методами радиоспектроскопии. Однако наличие многочисленных особенностей, присущих лишь ей, приводит к качественно новой ситуации, значительно затрудняющей ее исследование. Эти особенности таковы.

а) При равномерном распределении дефектов их концентрация на поверхности значительно меньше, чем в объеме (≈N^{2/3}, N — концентрация в объеме). Кроме того, оптимальная площадь заполнения магнитным компонентом СВЧ части резонатора, в которую помещается образец, ≤1 см². Поэтому чувствительность радиоспектрометров может оказаться уже недостаточной для регистрации сигнала ЭПР. Это приводит необходимости исследовать мелкодисперсные системы, у которых Κ суммарная поверхность значительно больше, чем у цельного кристалла эквивалентного объема (примерно в *p* раз, если *a/p* и *a* – линейные размеры порошинки и исходного кристалла соответственно). Но использование порошков качественно меняет спектр ЭПР: вместо угловой зависимости одиночной узкой линии, присущей ПЦ в монокристаллах, возникает ориентационно-уширенная огибающая линия, присущая хаотически ориентированным ПЦ. Само по себе уширение дополнитель но понижает чувствительность системы, но главное в том, что из такой суммарной линии сложнее извлекать информацию о природе дефекта, чем из угловой зависимости одиночной линии. При дроблении кристалла возникает также опасение, что поверхность порошинки в силу возможного возникновения новых дефектов и ее ничтожных размеров может не отражать поверхность монокристалла.

б) Представление о поверхности как об идеальном срезе на кристалле не соответствовало бы действительности. Даже изолированный от окружающей среды, этот срез не является прямым продолжением структуры объема, а сильно деформирован в силу так называемых реконструкций и релаксации приповерхностных атомов (ионов) [7]. Для исследования атомарно чистых поверхностей были использованы все современные методы, в результате чего достигнуты значительные успехи в понимании ее строения и свойств. Так, по спектрам дифракции медленных электронов удалось установить симметрию сверхструктур, вызванных перестройкой приповерхностных атомов. Началось интенсивное применение туннельной микроскопии. Вместе с тем, в настоящее время обсуждаются лишь соответствующие модели структуры поверхности [16], а данные о расположении атомов вблизи такой идеальной поверхности отсутствуют. Еще сложнее обстоит дело с так называемой реальной поверхностью, т. е. поверхностью, не изолированной от окружающих сред (газа, жидкости, твердого тела другого состава). В атмосфере многие вещества покрываются окисной пленкой. Это покрытие может меняться под воздействием тепловых, механических, химических и других факторов. Точными сведениями об атомной конфигурации такой поверхности мы тем более не располагаем, так что исследования ЭПР на поверхности проводятся фактически вслепую.

в) Строго поверхность не является двумерной, а представляет собой протяженный переходный слой от объема к другой фазе вещества (или вакууму). Во всем этом слое могут содержаться ПЦ. Их характеристики будут меняться от объемных к граничным. Поэтому спектр ЭПР будет дополнительно уширен, а для расшифровки понадобится знание функции распределения дефектов в глубь кристалла. Последнюю можно, конечно, извлекать и из эксперимента, но тогда это новый параметр теории, усложняющий анализ спектра. При определенных условиях, например под воздействием ионизирующего излучения, может произойти близкое к аморфизации нарушение поверхности, т. е. потеря дальнего порядка. В этом случае наряду с распределением дефектов по глубине происходит их деформация, приводящая к дополнительному уширению спектра и усложнению его расшифровки.

г) Свойства поверхности, в том числе и магнитные, очень чувствительны как к внешним условиям (технология приготовления, элементный состав газового окружения, его давление, температура), так и внутренним (структура дефектов в объеме, их миграция, температура кристалла). Это приводит к дополнительным проблемам, связанным с трудной воспроизводимостью результатов. Образно можно сказать так: «новые условия — новый образец».

д) При исследовании поверхности методом ЭПР обычные (приборные) методы дополняются технологическими. Так, чтобы сепарировать поверхностные центры, осуществляется послойное стравливание образца, а чтобы убедиться в том, что процессы разыгрываются в монослое, применяется адсорбция газов для компенсации неспаренных спинов или другого воздействия на параметры спектра.

е) Приходится преодолевать и психологический барьер, вызванный тем, что проблема находится на стыке двух дисциплин: физики и химии. Адсорбция, катализ и другие явления у поверхности во многом определяют структуру и свойства возникающих на ней ПЦ. Поэтому установление природы последних связано с выяснением механизма всех этих явлений, что неизбежно связано с освоением новой области знания.

Уже из сказанного видно, что условия исследования ЭПР на поверхности гораздо сложнее, чем в объеме. Для преодоления трудностей совершенствовались старые и разрабатывались новые методы. Значительное внимание было уделено повышению чувствительности приборов, определению удельной поверхности порошков и концентрации ПЦ на поверхности, созданию высокого вакуума и разработке манипуляторов для различных процедур в условиях полной изоляции от внешней среды, очистке поверхности, технологии напуска газов при различных давлениях, легированию поверхности, низко- и высокотемпературным исследованиям, борьбе с загрязнением поверхности и с паразитными сигналами.

Число факторов, влияющих на спектр ЭПР поверхности, больше соответствующего числа в случае объема, поэтому для описания результатов эксперимента по изучению поверхности требуется и большее число характеристик. В целях лучшего восприятия имеющегося обилия данных, возможного использования их для дальнейших исследований, рассмотрения взаимовлияния различных факторов удобно все данные

разбить на следующие 4 группы: получение и состояние образца, условия наблюдения спектра ЭПР, параметры спектра (влияние на них условий получения образца и условий наблюдения), извлекаемая информация и выводы. К первой группе отнесем: собственно способ приготовления (размол, шлифовка, скалывание, нанесение пленок, облучение); среду, в которой создается образец (вакуум, кислород, воздух и другие газы при определенных давлениях); температуру приготовления; последующий отжиг и травление; скорость охлаждения; способ и тип легирования объема и поверхности; размер порошинок; глубину проникновения излучения. Ко второй группе — среду наблюдения, т. е. напуск различных газов при определенном давлении; температуру образца при измерении; чувствительность прибора и другие его особенности. К третьей группе – спиновый гамильтониан (СГ), описывающий спектр, его параметры; интенсивность линии, концентрацию неспаренных спинов; форму линии, ее ширину; степень однородности линии; времена релаксации; стабильность сигнала. К четвертой группе – сопоставление с другими экспериментами, в том числе с данными ЭПР объема, установление корреляции с ними; модели ПЦ и связанных с ними явлений; теорию, микрорасчеты. Все эти вопросы в той или иной степени отражены в данном обзоре.

Число работ, посвященных изучению поверхности методом ЭПР, перевалило за 400. Исследуются всевозможные соединения, но в основном простые — одно- и двухкомпонентные. Наибольшее число работ посвящено кремнию, германию, двуокиси кремния, двухслойному образованию из их комбинации (Si—SiO₂), ZnO, MgO, TiO₂, полупроводникам типа A_2B_6 и A_3B_5 , пористым веществам (цеолиты, силикагели). Основной упор делается на идентификацию дефектов поверхности, кинетику их накопления, установление корреляции между ПЦ и дефектами, ответственными за электрофизические, каталитические и адсорбционные свойства. При специальном легировании поверхности атомами других элементов (Mn, Cu и др.) или напуске адсорбирующихся газов (O₂, CO, CO₂, N₂O и др.), приводящим к примесным ПЦ, исследуются структура подложки, ее роль в формировании ПЦ и влияние на параметры СГ.

Некоторые из этих работ отражены в монографиях [1, 17] и обзорных статьях [18]. Основной упор в них делается либо на изучение определенного круга объектов, либо на исследование конкретного явления или на использование определенной методики исследования. Цель данного обзора в том, чтобы дать общее представление о современном состоянии дел, о методах исследования, результатах, о возникающих проблемах и, по возможности, обсудить пути дальнейших исследований. Ограниченность объема не позволила прореферировать все работы, но мы надеемся, что основное содержание имеющихся работ, их общая направленность отражены правильно. При чтении статьи не может быть незамеченной позиция радиоспектроскопистов — мы стремились выявить, в какой степени такой уникальный метод, как ЭПР (и связанные с ним методики), проявляет себя при изучении поверхности по сравнению с тем, на что он способен. В обзор включены работы вплоть до апреля 1989 г. Последовательность изложения: в п. 2-4 рассмотрены основные методические вопросы теории и эксперимента, специфичные или существенные для изучения поверхности методом ЭПР, затем (п. 5–11) изложены и обсуждены конкретные результаты исследования поверхности различных объектов и, наконец, в п. 12 данэ общее резюме.

2. Теория спектров ЭПР поверхностных парамагнитных центров. Подавляющее большинство работ по ЭПР поверхности твердых тел выполнено в условиях, когда образцы с ПЦ представляют собой неупорядоченные системы. Неупорядоченность проявляется в том, что все или некоторые параметры, описывающие спектр ЭПР, меняются от ПЦ к ПЦ по некоторому закону, отражающему характер распределения ПЦ в образце. В результате положение линий и их интенсивность для разных ПЦ не будут совпадать. Результирующая линия *F*(*H*) будет представлять собой некоторую огибающую — суперпозицию отдельных линий, отвечающих различным ПЦ. Ее можно представить в виде

$$F(H) = \sum_{k} f[H - H_{p}(t_{k})] J(t_{k}), \qquad (2.1)$$

где f и J — соответственно форма линии и интенсивность поглощения *k*-го ПЦ, t_k — набор параметров СГ и углов, характеризующих ориентацию магнитного поля **H**, H_p — резонансное значение магнитного поля *), определяемое при диагонализации СГ. Если ПЦ много, можно перейти от суммирования к интегрированию. Пусть Δv_i — элемент объема переменных t_i , в котором все Δn_i ПЦ обладают одним и тем же значением $H_p(t_i)$. Соответственно (2.1) перепишем в виде

$$F(H) = \sum_{i} f(H - H_{p}(t_{i})) J(t_{i}) \Delta n_{i}, \qquad (2.2)$$

причем $\sum_{i} \Delta n_i = n$ — концентрация ПЦ, или

$$F(H) = \frac{n}{v} \int_{v} f(H - H_{p}(t)) J(t) \, dv.$$
(2.3)

Обычно ширина линии ЭПР отдельного ПЦ оказывается значительно меньше ширины огибающей спектра, обусловленной разбросом параметров СГ. В этом случае в формуле (2.3) функцию f можно с достаточной точностью заменить δ -функцией.

Наиболее частым является случай, когда для увеличения поверхности монокристалл превращается в порошок, и каждая порошинка вместе с содержащимися в ней ПЦ ориентирована хаотически. Здесь в качестве переменных интегрирования выступают углы θ , φ , ψ (например, углы Эйлера), характеризующие локальную систему координат (связанную с ПЦ) относительно главной системы, обычно связываемой с внешними полями. Для этого случая формула (2.3) принимает вид

$$F(H) = \frac{n}{8\pi^2} \int_{0}^{\pi} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{2\pi} f(H - H_{\rm p}(\theta, \phi, \psi)) J(\theta, \phi, \psi) \sin \theta \, \mathrm{d}\theta \, \mathrm{d}\phi \, \mathrm{d}\psi.$$
(2.4)

Рассмотрение формы линии хаотически ориентированных ПЦ для различных видов СГ можно найти как в оригинальной, так и в монографической литературе (например, [8, 11, 19, 20]). Исходное выражение типа (2.4) для определенного вида функции f обычно анализируется численно с помощью ЭВМ. Попытки предварительно получить аналитическое выражение для F(H) наталкиваются на принципиальные трудности и трудности технического характера, связанные с громоздкостью расчетов. В ряде случаев [8, 19, 20] эти трудности удается преодолеть. Здесь же мы остановимся на наиболее простом и вместе с тем распространенном случае, чтобы проиллюстрировать идею расчета и типичные спектры, которые будут обсуждаться при дальнейшем изложении. Предварительно, однако, заметим, что в отсутствие электрических полей H_p не зависит от ψ [11]. Именно этой особенностью отлича-

^{*)} Напомним, что в ЭПР для прохождения через резонанс меняется не частота электромагнитного поля, а внешнее статическое магнитное поле.

ются все реферируемые ниже работы. Пусть СГ имеет вид (аксиальная симметрия ПЦ)

$$W = \beta [g_{\perp}(H_x S_x + H_y S_y) + g_{\parallel} H_z S_z], \qquad (2.5)$$

где H_i и S_i — компоненты напряженности поля H и оператора спина S соответственно, g_{\perp} и g_{\parallel} — компоненты g-фактора, β — малнетон Бора. Соответствующее (2.5) резонансное значение магнитного поля и квадрат матричного элемента (J) перехода $M \rightarrow M - 1$ под действием маг-

нитного компонента СВЧ (*H*₁) имеют вид

$$H_{\rm p} = \frac{h\nu}{\beta g}, \quad J = c \left(1 + \frac{g_{\rm d}^2}{g^2} \right), \quad (2.6)$$

где

$$g = [g_{\perp}^{2} + (g_{\parallel}^{2} - g_{\perp}^{2})\cos^{2}\theta]^{1/2},$$

$$c = \frac{1}{8}\beta^{2}H_{1}^{2}g_{\perp}^{2},$$

v — частота клистрона, θ угол между осью *z* ПЦ и вектором **H**, *M* — квантовое число оператора *S_z*. В результате на основании (2.4) имеем

$$F(H) = nc \int_{0}^{\pi/2} \left(1 + \frac{g_{\parallel}^{2}}{g^{2}}\right) f(H) - H_{p}(\theta) \sin \theta \, d\theta. \quad (2.7)$$

Переходя в (2.7) от переменной θ к переменной $H_{\rm p}$ по (2.6)

и используя вместо f δ-функцию, получим

ная (2) в случае ромбической симметрии. Характерный трехкомпонентный спектр присущ многим поверхностным парамагнитным центрам. $H_i = \hbar v / \beta g_{ij}$

$$F(H) = ncH_{\perp}^{2}H_{\parallel}(1 + H^{2}H_{\parallel}^{-2})[H^{2}(H_{\perp}^{2} - H_{\parallel}^{2})^{1/2}](H_{\perp}^{2} - H^{2})^{1/2}]^{-1}, \qquad (2.8)$$

где $H_{\perp,\parallel} = h_V / \beta g_{\perp,\parallel}$, причем H меняется в пределах $H_{\parallel} \leqslant H \leqslant H_{\perp}$, если $g_{\parallel} > g_{\perp}$, и $H_{\perp} \leqslant H \leqslant H_{\parallel}$, если $g_{\perp} > g_{\parallel}$ (при других значениях H F(H) = = 0). Форма линии (2.8) представляет собой асимметричную кривую, конечную и обрывистую при $H = H_{\parallel}$ и асимптотически уходящую на ∞ при $H = H_{\perp}$. Расходимость связана с использованием δ -функции для индивидуальной формы линии ПЦ и отражает поведение кривой для очень узких линий f. В действительности кривая сглажена на обоих краях и контур ее имеет максимум, обращенный в сторону больших полей, если $g_{\parallel} > g_{\perp}$, и в противоположную сторону, если $g_{\parallel} < g_{\perp}$. По характерным краевым точкам определяются параметры g_{\parallel} и g_{\perp} *). В более общем случае ромбической симметрии, когда все главные значения g-тензора не равны друг другу, форма линии может быть представлена (рис. 1) в виде комбинации двух кривых, соответствующих случаю аксиальной симметрии. При наличии сверхтонкого взаимодействия (СТВ), в спектре появляется дополнительная сверхтонкая структура (СТС), налагающаяся на рассмотренную выше основную линию. По числу ли-



^{*)} Спектрометры ЭПР обычно настроены на регистрацию производной линии поглощения, т. е. dF/dH, что позволяет более четко выявлять характерные точки кривой F(H).

ний СТС можно судить о величине спина I, а по их расположению — о параметрах СТВ. Наиболее общий СГ, встречающийся в работах по ЭПР поверхности твердых тел, имеет вид

$$W = \beta \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} + \sum_{i} \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}_{i}, \qquad (2.9)$$

где S = 1/2, A — тензор СТВ; суммирование осуществляется по близлежащим ядрам с отличным от нуля магнитным моментом. В некоторых работах наряду с (2.9) проявляется взаимодействие с внутрикристаллическим электрическим полем (если S > 1/2), но они пока еще не являются типичными, и мы отметим их при изложении конкретного материала.

3. Приготовление образцов.

3.1. Атомарно-чистая поверхность. Под атомарно-чистой подразумевается поверхность твердого тела, лишенная примесей и структурных дефектов [3, 21]. В настоящее время разработано несколько способов получения такой поверхности, большинство из которых использует отжиг и сверхвысокий (лучше 10⁻⁹ торр) вакуум. К их числу относятся: 1) очистка поверхности прогревом с откачкой в сверхвысоком вакууме (СВВ). Наиболее существенные недостатки: неуниверсальность метода, сегрегация на поверхности растворенных в объеме примесей, нарушение стехиометрии. 2) Восстановление поверхности в подходящей атмосфере. Этот метод использует восстановление поверхностных окислов при отжиге в атмосфере водорода и окиси углерода. Здесь рабочие температуры ниже, чем в методе 1), однако появляются другие недостатки: растворение водорода в материале, невозможность очистки от атомов, не образующих летучих соединений с Н, или СО. 3) Раскалывание в СВВ или нейтральной среде. Этот способ, основанный на наличии плоскостей спайности у ряда кристаллов, лишен недостатков первых двух, однако ограничен невозможностью получения поверхности с произвольной ориентацией относительно кристаллографических осей; кроме того, раскалывание сопровождается образованием ступеней на поверхности скола, число которых зависит от чистоты и степени совершенства кристалла. 4) Способ эпитаксиального роста в условиях СВВ; он дает хорошие результаты и перспективен для создания межфазных поверхностей. 5) Метод ионной бомбардировки с отжигом. Способ основан на выбивании атомов, находящихся на поверхности, ионами инертных газов и отжиге, необходимом для ликвидации структурных нарушений, вызванных бомбардировкой. Метод позволяет послойно удалять вещество и проводить его химический анализ. К основным его недостаткам относится диффузия примесей из объема при отжигах, а также увеличение микрорельефа поверхности вследствие зависимости скорости выбивания от ориентации кристаллических плоскостей относительно направления пучка бомбардирующих ионов.

3.2. И змельчение образцов. Для получения порошкообразных образцов необходимо не только раздробить кристалл и создать порошинки нужных размеров, но и в зависимости от целей эксперимента решить ряд дополнительных проблем. Это, прежде всего, обеспечение чистоты поверхности при измельчении образца и переносе его уже в виде порошка в прибор для измерений. Важно также свести к минимуму нарушение поверхности при дроблении. Для достижения этих целей разработаны различные устройства [17]: вибромельницы, стеклянный молоток, вакуумный механический манипулятор для снятия стружки. Порошок хрупкого материала получается с помощью «царапания». Метод прост и сводится к откалыванию порошинок без дополнительных механических воздействий (как в ступке или мельнице); он удобен также для дозировки готового порошка. Более сложные устройства [22— 24] позволяют скалывать слои кристалла в СВВ при комнатной и низкой (≈20 K) температурах как непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР, так и с последующей транспортировкой в резонатор.

3.3. Адсорбция и десорбция. Эти процессы играют важную роль при легировании поверхности и ее очистке. Они лежат в основе методов парамагнитного зонда и идентификации поверхностных ПЦ. Широко используется адсорбция газов [25], которые либо сами образуют ПЦ, либо воздействуют на уже имеющиеся на поверхности ПЦ. Применяется также осаждение примесей из растворов [20, 21, 26, 27] или путем вакуумного напыления [21, 28]. Для наблюдения ЭПР необходимо, чтобы примесь была парамагнитной, т. е. после выделения на поверхности имела вполне определенное зарядовое состояние. Важным фактором является и ее распределение на поверхности, поскольку коагуляция ПЦ ведет к исчезновению сигнала. Достижение этих условий встречает большие трудности, особенно при получении изолированных ПЦ из электролитов [20, 26, 27]. Изменение зарядового состояния примеси можно осуществить подбором состава электролита [26]. Характер же распределения ее сильно зависит от того, в каком состоянии (ионном или атомарном) она выделяется: большую склонность к кластеризации проявляют атомарные адсорбаты [21]. При легировании поверхности парамагнитными частицами из растворов возможна адсорбция и других примесей, содержащихся в растворах в качестве загрязнений. Исследования показали, что даже при наличии их в микроколичествах (10⁻⁷-10⁻⁵%) адсорбция каждой примеси может достигать 10^{13} — 10^{15} ат/см², что близко к монослою. Это предъявляет высокие требования к чистоте реактивов и может привести к необходимости дополнительной очистки поверхности от нежелательных адсорбатов. Для десорбции примесей разработан ряд методов [21]. Мы же отметим лишь, что способы удаления большинства металлических примесей с поверхности кремния и германия основаны на применении кислот и комплексообразователей. Хорошие результаты дает использование пленок с десорбирующим составом. Так, для десорбции с поверхности кремния примесей различных металлов (Cu, Ag, Hg, Au, Zn, Fe) применен [29] комплексообразователь в сочетании с пленкообразующим полимерным веществом. После высыхания растворителя пленка снималась с поверхности вместе с адсорбатом, который удалялся практически полностью.

3.4. Контроль чистоты поверхности. Большинство методов контроля основано на применении различных зондирующих частиц [3, 4]: электронов — в ионизационной электронной спектроскопии, электронной оже-спектроскопии и рентгеноспектроскопии; фотонов в методе фотоэлектронной спектроскопии: ионов — в методе вторичноионной масс-спектроскопии; фононов — в методике, использующей поверхностные упругие волны. Применение этих методов позволяет проводить зондирование поверхности на глубину 5-30 Å и осуществлять послойный анализ вещества поверхности. Обнаружительная способность наиболее чувствительных методов достигает 10-6-10-5 монослоя. Во многих случаях поверхность, подверженная контролю, остается неразрушенной. Кроме перечисленных, для обнаружения и анализа находящихся на поверхности примесей могут быть использованы химические методы, эллипсометрия, оптический спектральный анализ, радиоактивные изотопы, электронная и туннельная микроскопия. Как будет видно из далньейшего изложения, эффективным для целей контро-

304

ля является метод ЭПР. В частности, с его помощью удалось обнаружить загрязнения поверхности, возникающие от паров масла вакуумных насосов и из-за диффузии примесей из объема при отжигах.

4. Техника эксперимента.

4.1. Спектрометры ЭПР, их чувствительность. Малое количество ПЦ на поверхности повышает требования к чувствительности спектрометров ЭПР. Поскольку концентрация атомов на поверхности твердых тел имеет величину порядка 10¹⁴ см⁻², для изучения изолированных ПЦ концентрация последних должна быть на два-три порядка меньше. Отсюда следует, что при площади образца ≈1 см² обнаружительная способность спектрометра ЭПР для наблюдения линии шириной 10 Гс должна быть ≈10¹⁰ спинов. Лучшие современные спектрометры ЭПР обладают соответствующей чувствительностью и могут с успехом применяться для исследования поверхностных ПЦ. Сочетание спектрометров с такими устройствами, как усовершенствованные синхронные детекторы [30] и накопители сигналов, может дополнительно повысить чувствительность. Применение накопителей предпочтительнее [15], так как они обеспечивают одинаковое усреднение как высокочастотных, так и низкочастотных шумов. Повышения чувствительности можно достигнуть применением более коротковолнового СВЧ излучения, охлаждением образца, переходом в ряде случаев на регистрацию дисперсии [22], использованием во входных цепях спектрометров мазерных или параметрических усилителей [15]. Проблема достижения высокой чувствительности становится особенно острой, когда для исследования угловых зависимостей спектра ЭПР необходимо работать с ориентированной поверхностью, и использование порошков в принципе невозможно. В этом случае увеличения сигнала можно достигнуть с помощью набора из нескольких одинаково ориентированныхобразцов-пластин [31—33].

Имеются и другие пути повышения чувствительности. Они заключаются в использовании так называемых спин-зависимых эффектов, возникающих при измерении различных физических величин в присутствии СВЧ и магнитного поля. К их числу относятся: 1) спин-зависимая проводимость, проявляющаяся в виде резонансного изменения сопротивления образца при прохождении магнитным полем через его резонансное значение [34, 35]; 2) спин-зависимая рекомбинация (СЗР), т. е. изменение скорости рекомбинации фотовозбужденных носителей, а с ней и резонансное изменение концентрации последних в условиях ЭПР [34-37] (регистрируется СЗР по изменению электрических потерь СВЧ мощности в резонаторе); 3) спин-зависимая термоэмиссия электронов с глубоких уровней [38], проявляющаяся в резонансном изменении сигнала емкостной спектроскопии (DLTS) [39] вследствие ЭПР; 4) резонансная зависимость фарадеевского вращения плоскости поляризации лазерного излучения [40] и другие резонансные магнитооптические явления, которые лежат в основе современных оптических способов детектирования ЭПР. Перечисленные методы позволяют повысить чувствительность установок в 50-100 раз по сравнению с обычным ЭПР.

4.2. Вакуумная техника. Для сохранения атомарно-чистой поверхности обычно используется СВВ. Оценки требуемой степени разрежения показывают [3], что для сохранения чистоты поверхности на уровне 0,1% монослоя в течение 10 часов при комнатной температуре и коэффициенте прилипания остаточных газов, равном единице, необходим вакуум порядка 10⁻¹⁴ торр. Однако низкое парциальное давле-

ние большинства остаточных атмосферных газов и невысокая адсорбционная способность многих материалов снижают этот предел до 10^{-10} торр. Такое разрежение можно получить с помощью ионно-сорбционных насосов. Типовая блок-схема установки включает камеру для образца, прогреваемую до 400°C, ионно-сорбционный насос, цеолитовый сорбционный форвакуумный насос и систему вентилей. Достоинством такой схемы является отсутствие масляных насосов, являющихся дополнительным источником загрязнения образца. Вместе с тем паромасляные насосы применяются достаточно широко как в устройствах для изучения атомарно-чистой поверхности, так и в установках для напуска газов и отжига образцов [23, 24]. В связи с этим разработаны и меры предосторожности от попадания на поверхность паров масла этих насосов.

4.3. Температурная техника. Для исследования ЭПР в широком интервале температур разработаны устройства [15, 41], которые можно разделить на два основных типа: 1) исследуемый образец находится в резонаторе, имеющем одинаковую с ним температуру; 2) образец находится в струе продуваемого газа с заданной температурой, а резонатор термоизолирован от образца. Эти устройства используют и для изучения поверхности при различных температурах. Специфика последней проявляется в необходимости ее изоляции от окружающей среды и соблюдения мер предосторожности от побочных температурных эффектов (диффузия, адсорбция, десорбция).

4.4. Напуск газов. В процессе изучения ПЦ на поверхности возникает необходимость напуска газов. Если к чистоте и дозировке их предъявляются высокие требования, используются натекатели диффузионного типа или химические реакции. Так, например, в работах [42, 43] кислород в измерительную систему напускался через серебряный диффузионный натекатель; в работе [44] кислород получался с помощью термического разложения Cu₂O, пары воды — восстановлением CuO в водороде, а напуск водорода осуществлялся с помощью палладиевого натекателя. В более простых устройствах напуск газов производится через специальные вентили [21, 45] или основную систему откачки [42, 43]. Для выбора оптимальной системы напуска необходимо учитывать коэффициент прилипания загрязняющих газов.

4.5. О пределение площади поверхности. Для измерения площади поверхности разработай ряд методов [45], среди которых наиболее универсальным и употребительным является метод Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ). Идея, положенная в его основу, заключается в использовании адсорбции газов. Известны различные способы экспериментального осуществления этой идеи [22, 46]. Сущность метода состоит в определении количества молекул газа N, необходимого для сплошного покрытия измеряемой поверхности мономолекулярным адсорбционным слоем; тогда площадь будет равна $N\sigma$, где σ известная площадка, покрываемая одной молекулой. Метод БЭТ имеет ряд преимуществ перед другими: сравнительную простоту экспериментальной техники, универсальность, высокую точность (около 20%). Кроме того, адсорбция применяемых обычно инертных газов не влияет на поверхность адсорбента после измерения.

4.6. Определение поверхностной концентрации спинов. При нахождении поверхностной плотности спинов методом ЭПР определяют количество спинов на всей поверхности образца и измеряют ее площадь. Измерение общего количества спинов осуществля-

ется путем сравнения спектра ЭПР исследуемого образца со спектром эталона, количество спинов в котором известно [15, 47]. При этом желательно помещать исследуемый и калиброванный образцы в один ч тот же резонатор для одновременного снятия спектра, чтобы исключить зависимость результата сравнения от параметров спектрометра. В качестве эталона используются различные опробованные вещества: $Д\Phi\Pi\Gamma$, рубин, MgO : Mn²⁺, CuSO₄·5H₂O. Анализ факторов, влияющих на точность измерения количества спинов с помощью ЭПР, показал, что относительная ошибка при оптимальных условиях составляет 20— 30% [48].

5. ЭПР поверхности кремния. Мы начали с кремния и уделяем ему целый раздел, так как число работ, посвященных исследованию его поверхности методом ЭПР, значительно превосходит число работ, посвященных какому-либо другому кристаллу. На примере Si, который мы рассмотрим более подробно, можно лучше понять проблему в целом, что облегчит обсуждение других веществ, так как многие подходы к изучению поверхности идентичны. Именно с кремния начались исследования ЭПР поверхности. Впервые линия ЭПР от нее была обнаружена случайно. Авторы [49], исследуя ЭПР доноров в Si, попутно наблюдали одиночную линию с g-фактором, равным примерно 2,006. Было замечено, что параметры этой линии не зависели от типа легирования, но ее интенсивность сильно зависела от степени травления поверхности. Поэтому авторы связали эту линию не с объемом, а с поверхностью. В дальнейшем на поверхности наблюдались и другие линии, но основные исследования были сосредоточены на выяснении природы линии с g=2,0055 (значение g-фактора по последним данным). Поэтому следующее ниже в этом разделе изложение мы разобьем на два пункта. В первом будет рассмотрена линия с $g=2,0055^*$), во втором-линии другой природы. Здесь и ниже мы будем придерживаться в основном такой последовательности изложения конкретного материала: сначала будут даны сведения о методах получения и обработки поверхности, а также сведения об условиях проведения эксперимента. Затем, при рассмотрении спектра ЭПР, – влияние всех этих факторов на ту или иную его характеристику. После этого будут сделаны выводы о природе ПЦ.

5.1. Линия с *g*=2,0055.

5.1.1. Получение и состояние образца. Одиночная линия ЭПР с *g*-фактором, равным 2,0055, возникала при следующих способах воздействия на поверхность: полировка, обработка пескоструйным аппаратом [50, 51], размалывание образца в порошок [52—57], облучение образцов ионами [58—66] и нейтронами [67], быстрое охлаждение образца после прогрева [68], создание аморфной пленки [69—75], создание на поверхности микротрещин [76]. Противоречивые данные имеются относительно линии ЭПР при таком важном для понимания ее природы способе получения поверхности, как скалывание части образца. По данным [24, 54], линия ЭПР существует, по данным [23]—ее нет. Авторы [23] считают, что наблюдавшийся в [24] сигнал связан с порошком, возникающим при скалывании.

Обычно приготовление образцов осуществлялось на воздухе при нормальном давлении и комнатной температуре. Но в ряде случаев

^{*)} Положение линии в спектре определяется, вообще говоря, не только *g*-тензором, но и другими параметрами СГ. Но в данном случае оказалось достаточным всего одного параметра — изотропного *g*-фактора.

возникала необходимость эти условия менять. Так, в некоторых работах [43, 56, 76, 77] размол образцов осуществлялся в газах различного состава и давления, а также в вакууме (давление уменьшалось до $10^{-9}-10^{-10}$ торр); менялась температура размола от 1,3 до 700 К [57, 67, 77, 78]. В интервале температур 600—1300 К исследовалось влияние отжига [44, 58, 79, 80] при различном составе газа, его давлении и времени отжига. Большое внимание уделялось влиянию легирования объема [55, 57, 77, 81] и поверхности [82]. С этой целью менялись тип легирования, концентрация примесей, специально в объем вводился в разных количествах кислород, а на поверхность высаживались атомы Au, Ag, Mn. Для выяснения глубины залегания ПЦ осуществлялось послойное стравливание поверхности [82, 83]. Исследовалось влияние на линию ЭПР размера порошинок [23, 50, 52, 82], величины зерен алмазной пудры [51], глубины проникновения в объем ПЦ [50, 58, 60, 82] и имплантируемых ионов [58, 60], их элементного состава [58, 59], энергии ионов и интенсивности пучка.

5.1.2. Условия проведения эксперимента. Условия измерения определялись температурой и средой (тем или иным газом при определенном давлении), в которую помещался приготовленный описанным выше способом образец. Температура наблюдения менялась от гелиевой [49, 77, 84, 85] до комнатной, при которой измерения осуществлялись почти во всех работах. Для установления степени активности и местоположения ПЦ использовались различные газы (воздух, O₂, H₂, Ar, Kr, CO, CO₂, N₂, H₂O, Cl₂ и сложные органические соединения) [42, 44, 56, 80, 81], давление которых менялось от 10^{-9} торр до атмосферного. Напуск газа обычно чередовался с его последующей откачкой или выдержкой на воздухе. Важным фактором, характеризующим измерения, является чувствительность спектрометра, которая в данных экспериментах достигала значений 10^{10} — $2 \cdot 10^{11}$ спин/гс [42, 77].

5.1.3. Характеристики спектра.

Спин-гамильтониан. Все рассматриваемые здесь эксперименты оказалось возможным описать следующим простым спиновым гамильтонианом

 $W = g\beta HS$

с S = 1/2 и изотропным g-фактором *). Эта характеристика удивитель ным образом не подвержена влиянию отмеченных выше способов приготовления образца и условий проведения эксперимента и по своей величине равна 2,0055+0,0002. По данным [67], разброс в значениях связан с различными образцами, но указаний на какое-либо целенаправленное изменение величины g-фактора нет. Исключением является работа [61], в которой наблюдался постепенный переход к аморфизации при ионном облучении кремния. Сначала в нем наблюдался анизотропный спектр, характеризуемый несколькими компонентами g-тензора, но с $g_{ep} = 2,0055$. По мере увеличения дозы облучения спектр становился изотропным с g=2,0055.

Формалинии. По данным большинства работ линия является симметричной, а по форме близка к лоренциану. Исключением является сообщение [67], в котором отмечается, что формалинии либо промежуточная между лоренцианом и гауссианом (если вести наблюдение на частоте 9,3 ГГц), либо гауссиан (если частота 18,5 ГГц). Однако в [58] зависимость формы линии от частоты измерения не наблюдалась:

^{*)} В работе [54] были предприняты специальные усилия для обнаружения угловой зависимости спектра ЭПР свежесколотой поверхности кремния, но в пределах точности эксперимента положение линии не менялось.

в диапазоне 9,4—35 ГГц линия сохраняла лоренцеву форму. Какихлибо специальных исследований влияния различных факторов на форму линии не проводилось, хотя в ряде работ отмечалось ее изменение. Так, обнаружено [74] и обсуждается [86] отклонение от лоренциана при повышении температуры образца выше комнатной, а в [75] указывается на зависимость формы от концентрации ПЦ. Отмечалось также [67], что если размалывать образец при 1,3 К, линия становится «асимметричным лоренцианом», но после прогрева до 300 К и последующего охлаждения вновь до 1,3 К линия становилась симметричной. При размоле в вакууме или при сильном легировании образца [81] наблюдалась более пологая, чем лоренциан, линия, но при добавлении кислорода линия вновь принимала лоренцеву форму.

Ширина линии*). Большинство работ для ширины линии ΔH дает величину 4—7,5 Э, причем разброс определяется способом приготовления образцов, а в пределах данного способа ΔH слегка меняется от образца к образцу. Но в ряде случаев (при нейтронном облучении [67] или при создании пленки кремния путем напыления [87]) значения ΔH достигают 15—18 Э. Отмечается и возможность целенаправленного изменения ΔH . Так, обнаружено [82], что при постепенном стравливании поверхности или при легировании ее атомами Au, Ag, Mn ΔH может меняться от 4 до 16 Э; замечено увеличение ширины линии с увеличением концентрации ПЦ [75, 88], температуры [55, 69, 74, 88] и частоты клистрона [54, 58, 67].

Степень однородности линии. Число работ, в которых приводились соответствующие данные, невелико, и в них нетединства: по данным [50, 58] линия уширена однородно, по данным [72]—неоднородно. В работе [67] степень однородности связывается с формой линий, которая меняется в зависимости от частоты измерения сигнала.

Время релаксации т. Несмотря на то, что число работ, посвященных измерению времени релаксации, уже достаточно велико [50, 63, 64, 67, 72, 81, 86, 88, 89], сопоставить их между собой и сделать определенные выводы пока еще трудно. Это связано с тем, что не во всех работах сообщается о том, какое конкретно время рассматривается (поперечное или продольное) и как оно было измерено. Другая причина в том, что т очень чувствительно к способу приготовления образца и условиям эксперимента. Было найдено, например, что время релаксации уменьшается с температурой: по данным [63, 88], оно меняется от 10^{-2} до 10^{-7} с при изменении температуры в интервале 4,2—300 K, по другим данным [50], $\tau \approx 10^{-5}$ с уже при 1,25 K. Несмотря на имеющийся разнобой, можно считать, что при комнатной температуре $\tau \approx 10^{-6}$ --

Стабильность сигнала. По данным работы [67] по крайней мере в течение 1 года сигнал не исчезает.

Концентрация спинов. Интенсивность линии. Исторически так случилось, что единица измерения концентрации зависела от способа приготовления образца. При скалывании, шлифовке и других видах обработки поверхности, а также при дроблении кристалла концентрация определялась числом спинов на 1 см², так как предполагалось, что в этом случае ПЦ расположены строго на поверхности (в пределах монослоя). По данным большинства работ, эта величина порядка 10^{14} с/см², но наблюдались отклонения как в меньшую [24] (10^{12} с/см²), так и в большую [44] ($\approx 5 \cdot 10^{15}$ с/см²) стороны. При получении аморфной пленки или при ионной (нейтронной) бомбардировке образца концентрация измерялась числом спинов в 1 см³ (считалось, что ПЦ проникают и в глубь кристалла). По данным [58, 60, 64, 69, 70, 85], эта ве-

^{*)} Расстояние между точками максимальной крутизны.

личина порядка 10^{20} с/см³. Для сопоставления концентраций, выраженных в разных единицах, учтем, что глубина проникновения имплантируемых ионов [60] или толщина аморфной пленки [23] порядка 200 Å. Тогда при $n \approx 10^{20}$ с/см³ получаем для поверхностной плотности рассматриваемого слоя $2 \cdot 10^{14}$ с/см², что близко к приведенному выше значению^{*}). Имея в виду последующее обсуждение моделей ПЦ, отметим, что кремний легче всего разрушается вдоль поверхности (111). Плотность атомов на такой свободной поверхности (т. е. максимально возможная плотность неспаренных электронов) равна $8 \cdot 10^{14}$ а/см². Эта величина значительно превосходит поверхностную концентрацию спинов по данным ЭПР.

Концентрация спинов в наибольшей степени подвержена влиянию различных факторов по сравнению с другими характеристиками. Поэтому приведенные выше значения *n* следует рассматривать как полученные при «нормальных» условиях (обычно – при комнатной температуре и на воздухе), т. е. без специального воздействия на образец каких-либо факторов. При исследовании влияния последних часто не делается различия между понятиями «концентрация» и «интенсивность сигнала» (Л); считается, что эти характеристики пропорциональны друг другу. Наиболее существенное влияние на интенсивность линии оказывают следующие факторы: температура размола T_р, температура пред-= 670 К J начинает уменьшаться, и при T_{\circ} = 1300 К линия практически исчезала. Относительно влияния газовой среды. По кислороду существуют противоречивые данные: согласно [44, 55, 80] добавление кислорода не влияло на интенсивность, в то время как по [42, 54, 56, 81] кислород приводил к увеличению Ј. Водород [42, 44, 56] И хлор [56] повышали Ј, в то время как пары воды [42] ее уменьшали, а газы Ar, Kr, CO, CO₂, N₂ вообще не влияли на интенсивность линии. Наблюдалось также следующее явление: в тех случаях, когда интенсивность линии под действием газов изменялась, последующая выдержка на воздухе или откачка газа частично или полностью восстанавли вали первоначальное значение Ј [42, 44, 56]. Измерения проводились в следующем температурном интервале $T_{1}=1,25-300$ К. В тех работах, где специально исследовалась зависимость $J(T_{u})$, наблюдался закон Кюри (J~1/T_и). Исключение составляла работа [44], согласно которой $J_{77} = 100 J_{300}$. Функция $J(T_{\mu})$, как показано в [42], зависела от предварительного отжига или среды измерения. Так, после отжига при 670-870 К или выдержки в кислороде интенсивность сигнала при 77 К увеличивалась лишь в 2 раза по сравнению с $T_{\mu} = 300$ K.

5.1.4. Корреляция с другими экспериментами. В работе [42] отмечена связь между температурой перестройки поверхности, наблюдаемой при 880 К, и поведением линии ЭПР под действием кислорода. Именно: при T < 880 К напуск О₂ увеличивает сигнал, в то время как при T > 880 К он сигнал уменьшает. В работах [54, 56] отмечается, что газы O₂, H₂, Cl₂ сильно влияют на такие макрохарактеристики, как работа выхода, поверхностная проводимость, и в то же время слабо влияют на линию ЭПР. С другой стороны, по данным [66, 69, 74, 81, 85], существует прямая связь между ПЦ и поверхностными центрами, ответственными за электрофизические свойства, между исчезновением линии ЭПР и возникновением особенностей в электропроводности и оп-

^{*)} В некоторых работах (например [67]) концентрация выражается числом спинов на 1 г. Перевод ее в объемную концентрацию осуществляется делением на плотность вещества.

тике. Сопоставлялось [43] поведение линии ЭПР и поверхностного натяжения при воздействии на образец различных факторов, так как можно было думать, что при механической обработке образцов создаются напряжения. Никакой корреляции обнаружено не было.

5.1.5. Модели парамагнитных центров. Переходя к одному из наиболее интересных и сложных вопросов, к вопросу о природе ПЦ, следует констатировать, что мы и по сей день не только не знаем структуру ПЦ, но вынуждены еще уточнять его энергетические и некоторые другие характеристики. В связи с этим рассмотрим точки зрения различных авторов. Нам удалось выделить ряд утверждений, касающихся природы ПЦ. Они систематизированы ниже вместе с их кратким обоснованием, приводимым в скобках.

О местоположении. 1) ПЦ расположены в слое ≈10-4 см (исчезновение сигнала по мере стравливания) [50, 82]. 2) Они могут находиться на поверхности, в трещинах и на частицах, возникающих при обработке образца. (Существование максимума у кривой зависимости интенсивности линии ЭПР от размеров зерен алмазной пудры.) [51] 3) Сигнал ЭПР связан с несовершенствами поверхности типа микротрещин. (На свежесколотой поверхности сигнал крайне слабый. Искусственное создание микротрещин повышает интенсивность линии. Слабое влияние газов типа H₂, Cl₂, O₂. При травлении ΔH растет, что свидетельствует о большем диполь-дипольном взаимодействии ПЦ в глубинах трещин.) [24, 56, 76, 82, 83] 4) ПЦ, возникающие при обработке поверхности, находятся в аморфном слое, где они локализованы в протяженных пустотах. (На свежесколотой поверхности нет ЭПР. Сигнал ЭПР возникает от порошка, образующегося во время скалывания. Сходство параметров линии ЭПР ПЦ в аморфном кремнии и ПЦ, образующихся при размоле или шлифовке образца. Наличие пустот – составная часть модели аморфного кремния.) [23, 61, 64].

Об энергетической структуре и электрофизических свойствах. 1) Уровни, принадлежащие ПЦ, расположены в запрещенной зоне более глубоко, чем уровни мелких доноров. Они понижают уровень Ферми. Электроны ПЦ сильно делокализованы. (С увеличением концентрации доноров падает интенсивность линии ПЦ. Интенсивность линии ЭПР мелких доноров падает при дроблении образца. Однородный характер уширения, отсутствие разрешенной СТС от ²⁹Si.) [67, 84] 2) Уровни, принадлежащие ПЦ, расположены в зоне проводимости, электроны сильно делокализованы и обладают большой эффективной массой. (Оценки поведения волновой функции по данным ширины линии и g-фактора.) [42, 54] 3) ПЦ образуют две дискретные зоны шириной $\approx 10^{-4}$ эВ. Они могут выступать в качестве акцепторов или доноров при захвате или отдаче электронов. (Предположение о справедливости модели Хейнемана (см. ниже). Корреляция между поведением ПЦ и поверхностными состояниями, ответственными за электрофизические свойства поверхности.) [81, 91] 4) Уровни ПЦ лежат в разрешенной зоне, электроны ПЦ достаточно локализованы. ПЦ и центры, ответственные за электрофизические свойства поверхности, имеют различную природу. (Различная температурная зависимость интенсивности линии ЭПР и характеристик поверхностных состояний. Независимость параметров линии ЭПР от типа легирования.) [77, 80, 92].

О модели ПЦ. 1) Резонируют либо дырки, либо локальные центры, у которых оболочки заполнены более чем наполовину электронами (2,0055 > g-фактора свободного электрона.) [67, 84] 2) В состав ПЦ входит кислород, образуется комплекс типа SiO_x . (Отсутствие линии ЭПР в ультравысоком вакууме; влияние кислорода на интенсивность линии ЭПР. Возможность полного спаривания свободных связей на поверхности — модель двойных связей.) [44, 52, 90] 3) Существуют по крайней мере два типа ПЦ. Ими могут быть: центр Si-A, представляющий собой пару V_{s_1} +O, и комплекс V_{s_1} +O₃, где V_{s_1} -вакансия кремния. Подобные центры существуют и в объеме. (Частичное и полное исчезновение линии ЭПР при различных температурах отжига. Корреляция между поведением при отжиге линии с g=2,0055 и упомянутыми объемными центрами.) [67, 79, 84] 4) ПЦ представляют собой оборванные связи на поверхности*). Причем в силу реконструкции последней возникает два сорта атомов. Один сорт содержит оболочки в основном s-характера, их орбитали перекрыты на 80%, а сами атомы слегка приподняты над «объемными» положениями. Вторая группа атомов опущена, оболочки носят р-характер с полной компенсацией спинов. (Согласно данным по дифракции медленных электронов на поверхности кремния образуется сверхструктура с элементарной ячейкой. 2×1 . Плотность атомов на свободной поверхности равна $8 \cdot 10^{14}$ ат/см². а концентрация ПЦ в 5 раз меньше.) [42, 54] 5) Основой ПЦ являются краевые атомы с оборванными связями. Причиной локализованных состояний являются различного рода дефекты поверхности, концентрация которых может достигать 1-20% от общего числа поверхностных атомов. (Данные о поверхностной концентрации ПЦ.) [77, 80, 921 6) Источник возникновения ПЦ – андерсеновская локализация электронов в микротрещииах [76]. 7) ПЦ – это кластеры дефектов. Ими могут быть образования из нескомпенсированных по спину вакансий (VV-центры), имеющие размеры ≈22 Å. Взаимодействие между ними носит диполь-дипольный характер. (Оценки ширины линии в предположении диполь-дипольного характера уширения. Предположение о том, что при механической обработке образцов образуются дислокации, приводящие к созданию вакансий.) [58, 60, 72, 75] 8) ПЦ в аморфном кремнии представляют собой оборванные связи на поверхности микрокристалликов размером 10—15 Å, разориентированных друг относительно друга. (Предположение о справедливости модели Хейнемана.) [69, 70, 72, 85] 9) ПЦ представляют собой нескомпенсированные по спину связи, распределенные в образце и обладающие несколько отличающимися друг от друга параметрами (моделирование спектра ЭПР при определенном выборе «затравочных» параметров СГ и в предположении случайного закона их распределения [73, 86, 93].

Из приведенного перечня видно, что имеются не только разные точки зрения на природу и свойства ПЦ, но некоторые из них диаметрально противоположны. Вместе с тем обращает на себя внимание и то, что некоторые модели имеют общие черты. В этом смысле можно выделить 3 группы: модели, основанные на представлении о наличии оборванных связей у краевых атомов, на существовании в составе ПЦ кислорода, на возможности локализации электронов в пустотах приповерхностной области.

Теоретических работ, посвященных расчету параметров СГ или другим характеристикам спектра, пока нет. Основная причина — отсутствие модели ПЦ**). Тем не менее некоторые микрорасчеты были проведены для подтверждения выдвинутых моделей. Так, автор [54], предполагая наличие оборванных связей и сопоставляя результаты расчетов по методу МО ЛКАО с данными по ширине линии и ее g-фактору, пришел к выводу, что ответственные за ЭПР электроны сильно делокализованы, находятся в зоне проводимости и имеют большую эффективную массу. В другой работе [92] на базе квантовохимических методов изучался интеграл перекрытия орбиталей. Было, в частности, показано, что поверхностная орбиталь может изменить направление

^{*)} Описываемая ниже модель известна в литературе как модель Хейнемана. **) Обычно параметры СГ объемных ПЦ рассчитываются после того, как экспериментально на базе феноменологической теории будет установлена модель ПЦ.

своего лепестка на обратное и обеспечить таким образом максимум перекрывания с другими орбиталями и заодно объяснить слабую активность ПЦ по отношению к кислороду. В несколько ином плане выполнена работа [94]. В ней обращается внимание на то, что в приближении Хартри — Фока, должным образом не учитывающем корреляцию электронов, не удается объяснить данные ЭПР. Лишь учет этой корреляции, например, в рамках модели Хаббарда позволяет качественно объяснить особенности поведения интенсивности линии ЭПР.

5.2. Другие линии. Наряду с линией, имеющей g = 2,0055, в спектре ЭПР поверхности наблюдаются и другие линии, если ее подвергать специфической обработке (многочасовый отжиг, добавление определенных газов, лазерное облучение, легирование специальными примесями). Наибольшее число работ из этого цикла посвящено лииии, характеризуемой изотропным g-фактором, значение которого равно 2,0027±0,0004. Эта линия обычно появляется при механической обработке поверхности в воздухе, последующей откачке его (до 10⁻⁵торр) и прогреве образца при температуре выше 670 К в течение нескольких часов. Линия характеризуется малой шириной (∆Н≈0,7-2 Э), малым временем релаксации (т≈10⁻⁶ с) и формой, промежуточной между лоренцианом и гауссианом. Воздух, кислород сильно влияют на интенсивность линии, уменьшая ее с увеличением концентрации газа. Кроме того, кислород одновременно и уширяет линию. Диамагнитные газы на интенсивность линии не влияют. Сигнал не зависит от свойств объема (например, типа легирования). В первых работах [44, 52, 53, 90, 95— 97] природа ПЦ связывалась с содержанием кислорода (комплекс типа SiO_x). Сигнал, как предполагалось, был обусловлен оборванными связями, а малая ширина — кластеризацией дефектов, сужением об менным взаимодействием. Уширение линии под действием кислорода считалось обусловлено магнитным диполь-дипольным взаимодействием ПЦ с молекулой О,, физически адсорбированной на поверхности Si. Но впоследствии выяснилось [58, 72, 98, 99], что ответственными за линию являются соединения углерода, появляющиеся в качестве загрязнений (например, через пары масел вакуумных устройств).

В работах [20, 26] осуществлено специальное легирование поверхности Si атомами элементов группы железа с целью создания ПЦ. Особенностью таких работ является то, что на поверхности возникают парамагнитные зонды, при помощи которых можно исследовать свойства и структуру поверхности. Такие образования напоминают объемные ПЦ, которые обычно получаются при легировании образцов. В качестве примесей были выбраны атомы Cu и Mn, которые высаживались на поверхность из электролитов. Удалось не только зарегистрировать спектр от ионов Cu²⁺ и Mn²⁺, но и разрешить сверхтонкую структуру, а также определить основные параметры спектра: компоненты *g*-фактора, константы СТВ, параметры тонкой структуры и ширину индивидуальной линии. И хотя детальная природа центров пока не установлена, данные ЭПР (характер анизотропии, величины констант СГ) подтверждают, что ПЦ сосредоточены на поверхности Si.

Другие ПЦ, расположенные у поверхности кремния, исследованы мало, природа их не установлена, хотя можно думать, что большинство из них — собственные дефекты. Поэтому мы ограничимся лишь перечислением соответствующих работ по их основной характеристике — g-фактору:

g=1,9995 [44, 58, 100], 2,0011 [53], 2,0024 [80], 2,0043 [101];

 $g_{\perp} = 1,92, g_{\parallel} = 2,22 [44];$

 $g_{\parallel} = 2,0025, g_{\perp} = 2,011; g_{\parallel} = 1,993, g_{\perp} = 2,002$ [36].

6. ЭПР поверхности других алмазоподобных кристаллов.

6.1. Германий. Ge во многих отношениях подобен кремнию, поэтому можно ожидать, что характеристики спектра ЭПР его поверхности также будут схожими с таковыми для поверхности кремния. И действительно, такое подобие наблюдается. В связи с этим и несмотря на то, что число работ, посвященных исследованию ЭПР поверхности Ge, достаточно велико, мы не будем подробно останавливаться на этих работах, как это сделано для Si, так как методы приготовления образцов, условия измерения и другие общие вопросы исследования поверхности Ge аналогичны. Более того, германий и кремний обычно изучаются совместно, так что подробные данные по Ge можно найти в рассмотренных уже выше статьях. Здесь же мы остановимся в основном на особенностях результатов и некоторых дополнительных данных по Ge.

Так как в случае Si наибольший интерес вызвала линия с g= = 2,0055, возникает вопрос, есть ли соответствующая линия у Ge? Такая линия была обнаружена. Ее g-фактор оказался равным 2,023± +0,001. Другие характеристики этой линии такие: $\Delta H = 35 \ \Im, n \approx$ $\approx 10^{13}$ с/см², а времена релаксации примерно на порядок меньше, чем у Si. Характерной особенностью этой линии было то, что во многих работах ее не удавалось обнаружить, если размол образцов осуществлялся при комнатной температуре, а не при более низкой, например, азотной. Это было связано с тем, что интенсивность сигнала ЭПР падает с увеличением температуры размола [57]. Зависимость J от температуры измерения, по данным большинства работ, подчиняется закону Кюри, хотя в [22] указывалось на более сильное, чем $1/T_{\mu}$, падение J. По-видимому, это связано с тем, что при повышении T_и одновременно происходит и значительное уширение линии [102], которое и маскирует закон Кюри. Интересно в связи с этим отметить, что в случае линии ЭПР Si с $g = 2,0055 \Delta H$ слабо зависит от T_{μ} . По-видимому, соответствующая область температур лежит выше комнатной, что интересно было бы проверить.

Как и в случае Si, наблюдалась линия с g=2,0027 [53, 96, 98, 99, 103], связанная с соединениями углерода, загрязняющими образцы. Ряд дополнительных линий возникал при обработке образцов газами. Так, в [55, 77, 104, 105] использовался парабензохинон (*n*-БХ). Молекулы этого газа обладают свойством захватывать электрон, превращаясь в радикал, и таким образом становиться парамагнитными. Это явление, по замыслу авторов, позволяет исследовать обмен зарядами между молекулами и адсорбентом. В упомянутых работах после адсорбции на поверхности Ge n-БХ наблюдались два сигнала ЭПР со следующими параметрами: $g_1 = 2,002$; $\Delta H_1 = 3 - 8$ Э и $g_2 = 2,02$; $\Delta H_2 =$ = 22 Э. С аналогичными целями использовался газ дефиниламин [104], молекулы которого в отличие от молекул *n*-БХ способны захватывать дырку. Сигнал ЭПР наблюдался и при напуске кислорода [22] и, по мнению авторов, обязан молекуле О₂. Предлагаемые в работах модели ПЦ, ответственных за основную линию (g=2,023), совпадают с обсуждавшимися для кремния.

6.2. Алмаз, SiC, SiGe, графит. Согласно данным [51, 57, 67, 69, 85], после размола алмаза или SiC при комнатной температуре появляются линии ЭПР с g = 2,0027+0,0002 и $\Delta H = 5,5$ Э. Они являются аналогом линии с g = 2,0055 от кремния. Было замечено [106], что при постепенном увеличении концентрации С в Si_{1-x}C_x g-фактор меняется от 2,0055 до 2,0027, причем при x < 0,3 он слабо зависит от x. Какоголибо специального исследования этих линий не проводилось. Данные об ЭПР поверхности SiGe сообщаются в [22, 107, 108]. При содержании Si \geq 92% линия имеет g-фактор, близкий к g= =2,0055, хотя и несколько отличается (\approx 2,006). Ширина линии при T=77 K составляет 9,2 Э, увеличиваясь при комнатной температуре до 16 Э. При других концентрациях Si наблюдаются две линии. Одна – с g=2,016 и ΔH =40 Э – соответствует линии чистого германия (с g=2,023 и ΔH =30 Э). Другая, более узкая линия, имеет g=2,004 и ΔH =13 Э; природа ее не установлена. Параметры обеих линий сильно меняются под действием кислорода. Данные ЭПР поверхности SiGe коррелируют с характером перестройки зонной структуры и поведением спектра ЭПР ПЦ в объеме при изменении его состава. По мнению авторов, полученные результаты подтверждают модель [54] слабой локализации поверхностных электронов, так как имеет место большая чувствительность параметров спектра к небольшим примесям Ge.

Графит в силу своих структурных особенностей отличается от других кристаллов элементов 4-й группы прежде всего числом линий в спектре ЭПР после размола [67, 77, 109]. Наблюдались три линии: $g=2,007, \Delta H_1=10$ Э; $g_2=2,0036, \Delta H_2=4-45$ Э; $g_3=2,027, \Delta H_3=$ = 55 Э. Ширина и интенсивность линий сильно зависели от температуры размола и последующего воздействия газов (CO₂, H₂, D₂). Интерпретация экспериментальных данных сводится в основном к следующему. Разрушение графита происходит по всем кристаллографическим направлениям. Активными являются лишь призматические грани, доля которых составляет $\approx 1/18$ от общей поверхности. При размоле разрываются о-связи на призматических гранях, что приводит к неспаренным электронам, ответственным за линию с g=2,027. Ответственными за линию с g, = 2,0036 являются частично делокализованные л-электроны. При высоких температурах размола (300 К) происходит захват электронов на оборванные связи, и сигнал ЭПР сильно подавляется. Но его можно проявить выдержкой в водороде или дейтерии. При этом происходит перенос заряда, аналогичный наблюдавшемуся на поверхности Ge под действием *n*-БХ.

7. ЭПР поверхности SiO₂. Поверхность двуокиси кремния представляет интерес не только в структурном отношении. Она является объектом интенсивного исследования в механо-химии: свежеприготовленная поверхность обладает повышенной адсорбционной и реакционной способностью. Предполагается, в частности, что с последней связана известная профессиональная болезнь легких – силикоз, возникающая при длительном вдыхании пыли кварца. Для исследования используют кварц (кристаллический или плавленый), кремнезем, силикагель и другие разновидности двуокиси кремния, которые дают схожие спек тры ЭПР. Образец обычно размалывается в порошок (в вакууме, на воздухе, в среде инертных и активных газов). В ряде случаев использовалась аморфная пленка, полученная в результате напыления. Зарегистрированные на поверхности ПЦ можно разбить на две группы: собственные дефекты, возникающие в процессе приготовления поверхности [67, 110-117], и примесные дефекты, возникающие в результате адсорбции газов или осаждения на поверхности ионов из электролитов [116—121].

Собственные дефекты наблюдаются обычно в виде электронных центров (g-фактор меньше 2,0023). В виде дырочных — значительно реже. В наиболее тщательно проведенных экспериментах [111, 116] было показано, что форма линии ЭПР электронных центров (E'_{s} -центров) *)

^{*)} Е — электронный, s — surface, один штрих — один неспаренный резонирующий электрон.

асимметрична с $\Delta H = 3 \ \Im$. Анализ ее показал, что уширение и асимметрия связаны с хаотическим распределением ПЦ, характеризующихся индивидуальной линией шириной $\approx 1 \ \Im$) и аксиально симметричным g-фактором ($g_{\parallel} = 2,0018$, $g_{\perp} = 2,0003$). В спектре появилась и СТС, обязанная взаимодействию электрона ПЦ с ядрами ближайшего окружения кремния ²⁹Si. Спиновый гамильтониан E's-центра имеет вид (2.9) и обладает аксиальной симметрией; суммирование по *i* означает суммирование по различным местоположениям ядер²⁹Si.

При выяснении модели E_s-центра было обращено внимание на то, что параметры поверхностных центров близки к параметрам объемных центров, возникающих при облучении двуокиси кремния у-квантами или нейтронами [122, 123]. К числу изученных методом ЭПР таких объемных центров относятся E₁- и E₂-центры. Оба центра представляют собой вакансии иона O²⁻ с локализованным электроном и различным образом измененными равновесными положениями окружающих атомов; так как ближайшие к кислороду атомы кремния не эквивалентны, релаксация атомов идет двумя путями, приводя к E₁- и E₂-центрам. Релаксация, связанная с Е₂-центром, метастабильна, но она стабилизи-руется входящим в окружение ПЦ атомом водорода. Как в случае Е₁-центра, так и в случае Е₂-центра неспаренный электрон сильно локализуется у ближайшего атома Si на оборванной связи. В соответствии с данными об объемных центрах было предположено, что и на поверхности Е_s-центры представляют собой структуру типа ≡Si· — локализованный вблизи Si на оборванной связи (точка) электрон. Иначе говоря, предполагается, что ближайшее окружение Е₁-, Е₂- и Е₅-центров качественно одинаково. Из-за отличия конфигурации более далекого окружения и наблюдается некоторое отличие в параметрах спингамильтониана. В частности, наблюдается несколько большее значение изотропной константы СТВ у Е́s-центров, что можно объяснить отсутствием на поверхности «отсасывающих» электронное облако атомов окружения.

Изучение ЭПР адсорбированных на поверхности SiO, молекул (O, CO, CO, N,O, H, и др.) представляет интерес по крайней мере с двух точек зрения. Во-первых, по спектрам ЭПР молекул, которые представляют собой достаточно самостоятельные формирования, можно судить о структуре и свойствах подложки, на которой они располагаются. Дело в том, что спектры соответствующих свободных молекул известны, а подложка этот спектр лишь определенным образом трансформирует. Во-вторых, наблюдая за изменением зарядового состояния адсорбированных молекул, можно сделать заключения о свойствах поверхностных состояний. Так, например, взаимодействие молекулы СО, с радикалом \equiv Si· осуществляется с переносом заряда по схеме: \equiv Si·+CO₂= ==Si⁺+ CO₂, и резонирует уже парамагнитный ион CO₂. Спектр его обладает ромбической симметрией (три компонента g-тензора), проявляется СТВ с изотопом ¹³С. Параметры его СГ несколько отличаются от соответствующих параметров для иона СО₂, находящегося на других матрицах [124]. В качестве другого примера отметим, что при разрыве связи Si-O-Si наряду с радикалом ≡Si на поверхности SiO₂ возникает [121] радикал вида ≡SiO·, который, однако, из-за вырожденности его основного орбитального состояния непосредственно (методом ЭПР) не наблюдается. Но он взаимодействует с некоторыми молекулами газа (О,, СО), образуя новые радикалы (SiOOO·, SiOCO), спектр ЭПР которых уже можно исследовать и таким образом судить о состоянии поверхности до и после адсорбции газов.

Аналогичную отмеченной выше информацию можно получить, высаживая на поверхность SiO₂ более тяжелые ионы из электролитов. Были исследованы [118, 119]²ионы Cu²⁺ и VO²⁺. Установлено, что симметрия их спектра ЭПР зависит от температуры, переходя от аксиальной при 77 К к кубической при комнатной температуре. Такая трансформация спектра была объяснена тем, что ПЦ на поверхности SiO, представляют собой так называемые аквакомплексы, т. е. ионы Си И , находящиеся в окружении молекул воды: $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ и VO^{27} $[VO(H_2O)_5]^{2+}$. В таких комплексах положение лигандов может меняться под действием температуры, что и приводит к изменению локальной симметрии ПЦ. Другой характерной особенностью этих комплексов является их способность под действием внешних факторов находиться либо в виде одиночек, либо в виде совокупностей и, в частности, пар, проявляя обменное взаимодействие.

Как и в случае Si, на поверхности SiO₂ были зарегистрированы [98, 99] ПЦ, возникающие от загрязнений ее соединениями углерода. И, наконец, отметим, что при некоторых технологических обработках, приводящих к аморфному состоянию окиси кремния, были зарегистрированы спектры от SiO [112, 125], которые походили на спектры ЭПР от облученных соединений SiO₂ ($g \approx 2$). Данные о природе этих центров не приводятся, предполагается лишь существование оборванных связей.

8. ЭПР межслоя Si — SiO₂. Обобщением понятия поверхности твердого тела как границы между твердым телом и вакуумом (воздухом или другим газом) является граница между двумя твердыми телами или твердым телом и жидкостью. Примером такого образования является слой между кремнием и его двуокисью. Как Si, так и SiO₂ входят в качестве составных элементов комбинации металл — окисел — полупроводник, которая нашла широкое применение в технике и поэтому усиленно изучается различными физическими методами. Особый интерес представляет структура дефектов в межслое Si—SiO₂, так как именно они определяют электрофизические свойства всей системы.

Исследование их методом ЭПР начато [126] в 1966 г. Уже в первых работах [31, 32, 126, 127] были установлены наиболее характерные особенности дефектов, возникающих на поверхности кремния, подвергнутой высокотемпературной обработке (1000° C) в среде, содержащей кислород (подобная обработка приводит к окисной пленке толщиной ≈10³ Å). Было установлено, что вблизи границы Si—SiO, возникают три типа ПЦ, которые были названы [32] Р.-, Р.- и Р.-центрами. Определены и их параметры. Так, в случае Р,-центра разброс компонент gфактора, определяющий анизотропию спектра ЭПР, оказался равным 2,000-2,010, а ширина линии ≈6 Э. Было показано, что существует прямая связь между концентрацией Р,-центров и электрофизическими характеристиками образца. Так, например, подвижность носителей тока росла с падением числа Р_ь-центров. И хотя модели ПЦ установлены не были, некоторые предположения об их структуре были высказаны. Так, в дальнейшем подтвердилось, что в основе Р_ь-центра лежит образование типа =Si, указывающее на то, что неспаренный электрон локализован на одной из оборванных связей. Последующие работы были нацелены на установление природы ПЦ, на рассмотрение влияния на них способа приготовления пленки окисла, света, радиационного облучения, на разработку новых, более чувствительных экспериментальных методик регистрации парамагнитно-резонансного поглощения. При идентификации ПЦ возникал вопрос, являются ли межслойные ПЦ аналогами объемных (т. е. встречавшихся ранее в объеме, но локализованных у границы и в силу этого несколько трансформированных)

или они специфичны лишь для межслоя Si—SiO₂. Поэтому важным методическим моментом определения природы ПЦ являлось сопоставление параметров их спектров с параметрами спектров всех известных дефектов в кристаллах Si и SiO₂ и спектров примесных атомов в других кристаллах.

Наибольшее число работ посвящено изучению основного ПЦ межслоя P_b -центра. На основании многочисленных данных [128—132] было установлено, что P_b -центры могут быть двух видов в зависимости от того, какая поверхность кремния рассматривается. В случае поверхности типа (111) P_b -центр представляет собой аксиально симметричный центр с g_{\parallel} =2,0016 и g_{\perp} =2,009. В его основе лежит пирамида, состоящая из четырех атомов Si, расположенная у границы между Si и SiO₂ и ориентированная вдоль направления [111]. К атому вершины пирамиды, расположенному на границе Si—SiO₂, примыкает оборванная связь Si=O, на которой локализуется неспаренный электрон (рис. 2). Изображенный на рис. 2 ПЦ можно обозначить формулой



Рис. 2. Модель межслоя Si — SiO₂ у поверхности (111) кремния. *а* — Расположение атомов у границы. δ — Модель Р_b-центра (нарушенное расположение атомов): вблизи краевого релаксированного атома кремния отсутствует ион кислорода, в результате чего образуется оборванная связь, на которой локализуется один электрон, ответственный за ЭПР Р_b-центра. Фрагмент типа \equiv Si с оборванной связью является основой многих собственных дефектов в Si и SiO₂ (отличающихся видом и расположением ближайших к кремнию трех атомов). Некоторые авторы полагают, что такой фрагмент лежит в основе и модели парамагнитного центра с g=2,0055 (см. п. 5). *1* — кислорода, *3* — кремний, *4* — электрон

Si₃≡Si. В случае поверхности типа (100) модель определяется формулой Si₂O≡Si. Была исследована зависимость концентрации Р_ь центров от ряда факторов (условий приготовления образца, электрического поля) и установлена корреляция с аналогичной концентрационной зависимостью различных зарядовых состояний (измеренной электрофизическими методами). Эти измерения показали, что Р,-центры являются электрически активными центрами (D_{it}-центрами *)), способными захватывать как дырки, так и электроны, и уровни которых расположены в запрещенной зоне. В связи со сказанным отметим, что были проведены и расчеты электронной структуры этих дефектов [134], результаты которых качественно согласуются с экспериментальными данными. Сделанные выше выводы о природе Р_ь-центров были получены на основании исследований лишь угловой зависимости H_{n} , связанной с анизотропией *g*-фактора. И только недавно [135] удалось заре-гистрировать СТВ неспаренного электрона с ядром ²⁹Si, расположенным в вершине пирамиды (см. рис. 2). Тензор СТВ, как оказалось, содержит отличные от нуля компоненты A_{\perp} и A_{\parallel} , подтверждая аксиальную симметрию P_b-центра.

Уже отмечалось, что для получения на кремнии слоя окисла необходимо осуществить высокотемпературный прогрев образца Si. При

^{*)} По поводу терминологии и классификации центров см. [133].

такой обработке часть примесей, содержащаяся в объеме, может диффундировать к поверхности. Это обстоятельство вводило в заблуждение некоторых исследователей, предлагавших в качестве моделей для Р_а- и Р_с-центров структуры, связанные с нарушением решетки (собственные дефекты). В действительности же оказалось, что Р-центры представляют собой атомы Fe⁰, внедренные в междоузлия Si вблизи границы Si-SiO₂ [100, 128]. Несколько сложнее обстоит дело с Рацентрами, но и здесь предполагается, что резонируют примесные атомы фосфора, замещающие атомы Si в межслое [128, 129, 136]. В связи с этим обращают на себя внимание работы [137], в которых было показано, что атомы фосфора в кремнии при отжиге диффундируют к поверхности. Другая точка зрения [138] связывает Ра-центры с вакансиями кремния и кислорода. В процессе изучения P_a-, P_b- и P_c-центров наблюдалась [128] изотропная линия с g=2,0055, подробно описанная выше в связи с поверхностью кремния. Соответствующие ей ПЦ расположены в кремнии вблизи его границы с SiO₂, имеют ту же природу, что и собственно кремниевые. Они получили в этих работах название Р_d-центров. Р_d-центры мешают наблюдению Р_b-центров, и их приходится специальным образом сепарировать [132].

В связи с тем, что система Si–SiO, нашла широкое применение в технике, важно было установить оптимальный технологический режим ее приготовления и характер влияния на нее различных внешних воздействий. При решении этой задачи существенную помощь оказал метод ЭПР, так как кинетика накопления образующихся в межслое ПЦ оказалась хорошим индикатором свойств всей системы. Выяснилось [33, 138—140], что параметры этой системы сильно зависят от условий ее формирования и, в частности, температуры окисления. В связи с этим была предложена [33, 139] низкотемпературная (<600°С) обработка при пониженных давлениях окружающего газа. Было также установлено, что облучение образцов светом (hv>E_g – величины запрещенной зоны в Si) приводит к появлению новых центров [37, 128, 139, 141] или усилению сигнала известных ранее центров [130, 142, 143]. Природа новых ПЦ пока неизвестна, но, по мнению большинства авторов, они связаны с ОН-группами, возникающими из-за присутствия паров воды во время приготовления образцов. Существенным оказалось то, что фотостимулированный или фотоусиленный ЭПР позволяет регистрировать меньшее количество ПЦ, чем обычный ЭПР. Механизм этого явления пока еще недостаточно выяснен, но предполагается, что он, как и в экспериментах [89], связан со спин-зависимой рекомбинацией носителей тока, возбуждаемых светом. Благодаря этой новой методике удалось зарегистрировать в межслое ПЦ, не наблюдаемые обычным способом (например, Е'-центры [142]), и установить, что они ответственны за электрофизические свойства образцов. К упо мянутому циклу работ, где в основном использовался белый свет, при мыкают исследования ПЦ при воздействии ультрафиолетового облучения. Замечено, что оно может приводить к временному ослаблению сигнала от Р_ь-центров [144] и к обеднению кислородом SiO,-слоя, т. е. к возникновению Е₁-центров [145].

Исследования влияния γ -облучения показали [146], что в слое SiO₂ возникают Е'-центры и атомы водорода, а в межслое Si-SiO₂ — P_b-центры. Распределение Е'-центров оказалось неравномерным: вблизи границы Si-SiO₂ концентрация Е'-центров оказалась значительно большей, чем на краю слоя SiO₂ (при толщине слоя $\approx 10^3$ Å примерно в 4 раза). В слое SiO₂ были зарегистрированы также «кислородно-дырочные» центры — дырки, локализованные вблизи атомов кислорода. Под действием ионного облучения (Ar⁺, As⁺, B⁺, H⁺, He⁺, N⁺, Ne⁺, O⁺, P⁺) возникают три типа центров [147, 148], которые были идентифициро-

ваны следующим образом. В кремнии вблизи межслоя возникали P_{d} центры, а в слое SiO₂—E'-центры и так называемые DI-центры, связанные либо с O⁻, либо с O⁻₂. Исследование кинетики накопления разных дефектов, их пространственного распределения вблизи границы Si—SiO₂ показало, что методом ЭПР можно контролировать процесс имплантации.

Особо заслуживает быть отмеченной работа [149], в которой сведения о состоянии поверхности извлекались из спектра ЭПР ПЦ, находящихся в объеме. В данном случае резонировал атом Fe⁰. Обычно атом Fe⁰ находится в кубическом окружении и, обладая спином S = 1, дает одиночную изотропную линию. Под действием деформаций, понижающих локальную симметрию, линия ЭПР расщепляется на две. Авторы [149] создавали деформации повреждением поверхности кремния и, в частности, нанесением на нее слоя SiO₂, приводящего к натяжениям. Исследование возникающего при этом расщепления линии позволило им извлечь информацию о параметрах натяжения.

9. ЭПР поверхности соединений A_3B_6 . Мы разделим эту группу соединений на две части в соответствии с занимаемым элементом A_2 местом во втором столбце периодической системы. Представителями каждой части являются соединения ZnO и MgO, которым посвящено наибольшее число работ.

9.1. Кристаллы семейства ZnO.

9.1.1. ZnO. Нестехиометрический ZnO (с избытком ионов Zn) является полупроводником n-типа. Многие его (как, впрочем, и других окисных полупроводников) физико-химические свойства связаны с адсорбцией на его поверхности молекул электронно-акцепторных газов- таких, как кислород, бензохинон, фторанил, хлоранил. ZnO, будучи подвержен фотолизу, является типичным фотокатализатором, у поверхности которого могут происходить различные химические реакции. Порошок ZnO нашел применение в качестве теплоизолятора космических кораблей [150, 151]. Все это вызвало повышенный интерес к изучению его поверхностных свойств. Первые исследования были проведены в 1961 г. [67, 152]. Авторы [67] после размола монокристалла ZnO наблюдали линию ЭПР с g = 2,005 и шириной $\Delta H = 8$ Э. В [152] после облучения порошка ультрафиолетовым излучением наблюдалась линия с g = 1,957. Последующие работы были направлены в основном на выяснение природы линии с $g \approx 1,96$, а также на обнаружение и интерпретацию линий, возникающих от адсорбции на поверхности ZnO различных газов.

Линия с $g \approx 1,96$ и шириной $\Delta H \leq 6$ Э, как правило, лоренцевой формы возникает обычно после прогрева образцов при температуре $T_{o} \geq 500$ С в вакууме. Температура измерения 77 К. Эта линия усиливается при облучении образца светом с квантом, превышающим ширину запрещенной зоны ($E_{g} \approx 3,435$ эВ), и ослабляется под действием различных адсорбирующихся на поверхности газов. Несмотря на большое число работ [150—171], посвященных выяснению природы этой линии, однозначной модели источника резонанса пока нет. В ряде случаев сомнение даже остается относительно принадлежности этой линии поверхностному центру. Относительно природы резонирующего спина существуют три точки зрения: это электроны проводимости, возникшие в зоне проводимости или примесной зоне [154—160]; это электроны, захваченные на кислородную вакансию (локальные центры типа F-центров [150, 151, 160—163]); это междоузельные ионы Zn⁺ [152, 163—166]. Без конкретизации типа дефекта указывается [168—170] на локализованный характер резонирующего электрона. Наиболее убедительным доказательством локализации является обнаружение СТО [160]. Но в этой же работе отмечается, что сам факт локализации электрона зависит от концентрации дефектов и температуры, так что при больших *n* и T_u резонировать могут и носители. Замечено [163], что при определенной термической и газо-вакуумной обработке линия с $g \approx 1,96$ может расщепиться на две линии (с $g_1 = 1,965$ и $g_2 = 1,961$). Предполагается, что за линию с g_1 ответствен Zn⁺, а за линию с g_2 — вакансия O⁻.

Следует отметить, что перечисленные выше неоднозначные выводы о природе резонанса в значительной степени связаны с тем, что результаты исследования существенно зависят от условий получения образца.

При исследовании поверхности ZnO в качестве одной из методик использовался напуск различных газов, влияющих на собственные дефекты и создающих в результате адсорбции новые, примесные центры. В большинстве работ для этой цели использовался кислород, но применялись также СО [170], H₂ [150, 172], N₂O [164, 165], NO₂ [165, 171], NO, Cl, [165] и более сложные соединения (бензохинон, антрахинон, тринитробензол, фторанил, хлоранил, броманил, тетрацианэтилен) [172-174]. Наиболее типичным ПЦ, наблюдавшимся во многих работах [158, 159, 163—167, 175—178], был О₂, возникавший после захвата молекулой О, электрона с поверхности. Он характеризуется ромбической симметрией со следующими главными значениями g-тензора: 2,051; 2,002; 2,0088. В этом ПЦ было зарегистрировано [168] СТВ по-сле обогащения кислорода изотопом ¹⁷О. Обсуждается вопрос о спектре ПЦ О- [156, 162, 164, 167, 176, 177], однако параметры СГ, приписываемые этому центру в разных работах, сильно отличаются друг от друга. Много линий осталось неопознанными. К их числу относится, на-пример, изотропная линия [154, 159, 165, 168, 170, 171, 175], *g*-фактор которой заключен в интервале 2,013—2,019. Наконец, в [99] зарегистрирован спектр, возникающий от загрязнений поверхности ZnO углеродными соединениями, дающими паразитные сигналы (g=2,0024-2,0027). В связи с этим отметим, что многие неопознанные линии или линии, приписываемые другим центрам, расположены в области g = 2,002-2,004.

9.1.2. Другие кристаллы семейства ZnO. Изучались поверхности следующих кристаллов: CdO [67, 157], CdS [67, 99, 179-181], CdSe [99, 180-182], HgO [67], ZnS [67, 99, 157, 183-185], ZnSe [180, 183]. Первые попытки обнаружить сигнал ЭПР порошков после размола кристаллов CdO, CdS, HgO, ZnS [67] увенчались успехом лишь в случае ZnS. Наблюдавшаяся при $g = 2,0031 \pm 0,0003$ линия ЭПР была идентифицирована впоследствии [185] как линия от F-центра (вакансии S²⁻. захватившей электрон). В ряде работ по CdS, CdSe и ZnS наблюдалась узкая линия с g = 2,0027, которая приписывалась собственным дефектам. Однако позже [99] было установлено, что она принадлежит соединениям углерода, оседавшим на поверхность кристаллов в качестве загрязнений при использовании вакуумной техники. Измерения, проведенные с применением специальных предосторожностей [180], показали, что собственные дефекты на поверхностях CdS, CdSe, ZnSe не проявляются. Напуск кислорода ослабляет наблюдавшиеся линии (в том числе и линию с g=2,0027), а в случае CdSe [180] приводит к дополнительному спектру, подробно, однако, не исследованному. Несколько особо от упомянутых стоит работа [183], в которой исследовалась структура пленки ZnS, легированной ионами Mn²⁺, выступавшими в качестве парамагнитного зонда. По данным спектра ЭПР Mn²⁺ удалось установить степень упорядоченности (кристалличности) пленки и симметрию ближайшего окружения иона Mn²⁺.

9.2. Кристаллы семейства MgO.

9.2.1. MgO. Кристаллы MgO – стехиометрический оксид, диэлектрик с шириной запрещенной зоны 8,7 эВ. Без специальной обработки он химически слабоактивен, однако термообработка, вакуумирование, ультрафиолетовое, ү- и нейтронное облучения превращают его в сильный адсорбент и катализатор. Существенную роль в этих явлениях играют дефекты поверхности, которые можно изучать методом ЭПР. Первые эксперименты [67] показали, что после дробления MgO возникают ПЦ, характеризующиеся легко насыщаемой линией с g-фактором, близким к g-фактору F-центров (g = 2,0021 ±0,0001, $\Delta H \approx 1,2$ Э), наблюдавшихся ранее [186] в объеме после облучения образца нейтронами. Наблюдение СТВ с ядром ²⁵Мg также указывало на то, что в качестве ПЦ могут быть образования типа F-центров. В результате был сделан вывод о том, что F-центры могут создаваться и при механической обработке образцов. Дальнейшие исследования были направлены на выяснение природы собственных дефектов в приповерхностном слое, адсорбированных частичек газа на поверхности и изучение связи между дефектной структурой поверхности и катализом.

Под действием нейтронного облучения и механической обработки кристаллов MgO возникают известные ранее F-центры [67, 187–189] и их аналоги. Но распределение их по образцу оказалось неравномерным: F-центры в основном концентрируются в приповерхностном слое толщиной ≈ 35 Å [188, 189], а непосредственно на поверхности возни-кают S-центры [87, 189—194], которые представляют собой поверхност-ный аналог F-центров. Электрон S-центра окружен не шестью ионами Мg, как в случае F-центра, а пятью, в результате чего симметрия ПЦ оказывается аксиальной $(g_{\parallel}=2,0016, g_{\perp}=2,0003, \bar{g}=2,007,*))$. В случае S-центра электрон взаимодействует в основном с ядром ²⁵Mg, наиболее удаленным от поверхности. Если подвергнуть ү-облучению поверхность, содержащую адсорбированный водород или дейтерий, образуются S_нцентры [192], представляющие собой S-центры, в ближайшем окружении которых располагается водород (дейтерий). S_{II}-центры проявляют СТВ как с 25 Mg, так и с H(D). S- и S_H-центры активно взаимодействуют с кислородом, в результате чего интенсивность их линий понижается вплоть до полного исчезновения. После специальной термической обработки и ультрафиолетового облучения возникают новые центры — S'центры, которые, согласно [175, 191, 195], представляют собой электроны, локализованные на вакансиях пары $Mg^{2+}O^{2-}$ ($g_x = 2,0015$, $g_y = 1,9990$, $g_2 = 2,005$). S'-центр аналогичен F_2 -центру, наблюдавшемуся ранее в объеме. Были зарегистрированы также V-подобные центры (дырка, локализованная на катионной вакансии) [189, 194, 196]; g-фактор этих центров ($g_{\perp}=2,038, g_{\parallel}=2,003$) близок к *g*-фактору объемных V-центров.

Методом ЭПР были исследованы молекулы (атомы) газа, адсорбированные на поверхности MgO: O_2^- [175, 197–199], O⁻ [193, 199–201], O_3^- [200, 201], CO_2^- [195,200], CO [202], NO [203, 204], NO_2^- [204], NO₃, NO₂ [203], бензохинон, фторанил и другие, более сложные соединения [173, 174, 205]. Природа ПЦ, возникающих на основе адсорбированных молекул, определялась в основном из сопоставления их параметров СГ с параметрами соответствующих свободных молекул газа. Существенную роль в их идентификации играло использование изотопа ¹⁷O, проявляющего СТС, и установление корреляции между числом адсорбированных частичек и концентрацией собственных дефектов, измеряемой методом ЭПР. Важным моментом в этих исследованиях являлось выяснение механизма переноса заряда на частички газа при хемосорбции.

322

^{*)} Значение *g*-фактора в точке пересечения производной линии поглощения с осью развертки магнитного поля.

Здесь пока не существует единого мнения. Большинство авторов считает, что электрон захватывается от дефектов (например, локализованный электрон S-центра переходит к O₂, образуя O_2), другие допускают передачу электрона от иона O²⁻, входящего в состав решетки MgO. С этим связан и обсуждается вопрос о месте локализации частиц. К сожалению, прямых радиоспектроскопических данных, которые позволили бы ответить на все эти вопросы, пока нет.

Было также замечено [194, 196, 198], что вблизи поверхности, проявляющей спектр ЭПР, происходит ускорение химических реакций (таких, например, как H₂+D₂=2HD) и изотопный обмен между частицами газа и частицами, уже адсорбировавшимися на поверхности. И, наконец, отметим, что в связи с большим числом ПЦ, зарегистрированных на поверхности MgO, была предложена их классификация [200] и соответствующие ей обозначения для ПЦ. Хотя последние и являются громоздкими по сравнению с обозначениями, принятыми в оригинальных работах (которых мы здесь и придерживались), они могут оказаться полезными после того, когда большинство ПЦ будет идентифицировано более точно.

9.2.2. Другие кристаллы семейства MgO. Из этого семейства еще изучались BaO [173, 188, 206], BeO, BaS, CaS [67], CaO [67, 188, 190, 192, 197], SrO [67, 188, 190]. В случае BaS зарегистрировать сигнал от поверхностных центров не удалось. В случаях BeO и CaS после их размола была зарегистрирована лишь линия ЭПР. И только кристаллы BaO, SrO и в особенности CaO были исследованы в таком же плане, как и MgO, хотя и в значительно меньшей степени. Параметры, характеризующие ПЦ, то или иное явление, отличаются от соответствующих параметров для MgO; в целом же явления аналогичны наблюдавшимся в случае MgO.

10. ЭПР поверхности соединений А, В,. Первые попытки [67] обнаружить сигнал ЭПР от свежеразмолотого образца GaAs не увенчались успехом. В последующих работах удалось проявить узкую ($\Delta H \approx 1$ Э) линию с g = 2,0027 в спектрах ЭПР кристаллов GaAs, InSb [53, 96, 207], GaSb [207]. Эта линия, как оказалось, не зависит от типа проводимости, имеет форму, промежуточную между лоренцианом и гауссианом, уширяется при добавлении кислорода. Стравливание тонкого слоя приводило к ее исчезновению. По мнению авторов этих работ, линия связана с собственными поверхностными электронными состояниями, а ее уширение обусловлено магнитным диполь-дипольным взаимодействием ПЦ с адсорбирующимися на поверхности молекулами О₂. Однако дальней-шее изучение этой линии в спектрах GaAs [98, 99], GaSb [98], InAs [99] показало, что она связана с загрязнением углеродными соединениями, возникающими при вакуумной технологии. Одновременно эти [98] и другие [208] исследования проявили новую линию в спектрах GaAs и GaSb с g=2,0038, которая также была приписана собственным поверхностным состояниям, но эти данные позднее [209] не подтвердились, так что сам факт существования линии с g = 2,0038 оказался под вопросом.

Прогресс в изучении поверхности соединений A_3B_5 методом ЭПР достигнут благодаря использованию O_2^- как парамагнитного зонда. После напуска кислорода на свежеприготовленную в вакууме поверхность порошка был зарегистрирован сигнал ЭПР иона O_2^- на поверхностях GaAs, AlSb, GaP [208–210]. (Попытки зарегистрировать аналогичный сигнал у InAs и GaSb [208] не увенчались успехом.) СГ иона O_2^- и его ближайшего окружения имеет вид (2.9). СТВ зарегистрировано с ядрами элементов третьей группы (Al, Ga). Оказалось, что направления главных осей g- и A-тензоров различны, что свидетельствует о том, что симметрия ПЦ ниже ромбической. Для выяснения деталей структуры ПЦ авторы [210] рассмотрели комплекс $A1(Ga) - O_2^-$. В качестве модели его волновой функции была выбрана линейная комбинация волновых функций основного состояния иона O_2^- и атома A1(Ga). На этой основе были рассчитаны наблюдаемые характеристики спектра. Сопоставление их с данными ЭПР позволило установить характер связывания электронов в комплексе и особенности реконструкции свободной поверхности соединений A_3B_5 в согласии с опытами по дифракции медленных электронов. Эти работы представляют собой первое применение ЭПР для исследования структуры чистой поверхности кристаллов и пример использования парамагнитного зонда.

11. ЭПР поверхности TiO₂, Al₂O₃ и некоторых других кристаллов.

11.1. ТіО₂. Из кристаллов семейства ТіО, исследовались две разновидности: рутил и анатаз. Хотя пространственные группы их отличаются [211], они обладают общей важной особенностью, которая позволяет объяснить экспериментальные данные с единых позиций. Этой особенностью является наличие [TiO₆]-октаэдров. Параметры октаэдров рутила и анатаза различны, и это учитывается при качественной интерпретации спектров ЭПР, нацример, чтобы понять различие в значениях *g*-факторов. Детальное же различие в структуре обоих кристаллов на поверхности и, как следствие этого, в некоторых их физических свойствах пока не поддается разрешению методом ЭПР. Поэтому ниже при обсуждении данных ЭПР мы не будем делать различий между этими двумя разновидностями кристаллов ТіО,.

Первая попытка [67] обнаружить сигнал ЭПР от поверхности TiO₂ после его размола привела к наблюдению широкой ($\Delta H \approx 400$ Э) линии с $g \approx 2$. Последующие измерения проводились после специальной предварительной обработки образца. Кристаллы обычно прогревались при $T_o \approx 500$ С в вакууме (10^{-5} торр) в течение нескольких часов. После такой обработки наблюдалась линия с g=1,95-1,96 (по более точным данным $g_{\perp}=1,959$; $g_{\parallel}=1,946$) и $\Delta H=50$ Э [212–219]. Спектр ЭПР был аксиально симметричным. Большинство авторов связывают эту линию с ионом Ti³⁺. Но точная модель центра пока неизвестна, неясно даже, находится ли Ti³⁺ в узле или междоузлии. Некоторые авторы относят эту линию к вакансии O^{2-} , захватившей электрон, т. е. к образованию, похожему на F-центр. Независимо от природы этой линии представлял интерес вопрос о характере распределения ПЦ на поверхности TiO₂. Если предположить, что ПЦ распределены равномерно, и вычислить ширину линии ЭПР, то окажется [213], что она на порядок уже, чем экспериментальная кривая. Отсюда был сделан вывод о неравномерном распределении ПЦ и, в частности, об их кластеризации.

Много работ было посвящено исследованию адсорбции кислорода [176, 216-220] и других газов [174, 212, 214, 216] на поверхности TiO₂. Цель этих работ—в установлении корреляции между адсорбционной способностью поверхности, ее каталической активностью, электропроводностью образца и спектром ЭПР на различных стадиях обработки кристалла. Было найдено, что кислород и некоторые другие газы обладают не только акцепторными свойствами, образуя, например, O_2^- и O⁻, но и донорными, превращаясь в O_2^+ и O⁺. Большой информативностью отличаются данные ЭПР по исследованию адсорбции O₂, содержащего изотопы ¹⁷O [219]. В этом случае удалось зарегистрировать СТС и показать, что электронное облако равномерно распределено между двумя атомами O, и таким образом установить, что молекула O_2^- ориентирована вдоль поверхности. В случае донорных молекул, таких как H₂O и NH₃ [212], адсорбция происходит в местах нарушенной координации и восстанавливает ее.

11.2. А12О3. В первой работе [67] было сообщено, что после размола образца наблюдалась широкая линия ЭПР. Позднее [221] рассматривался вопрос о влиянии поверхности на адсорбцию органических соединений. Так, после обезгаживания образца при 400°С в вакууме и напуска хинона наблюдалась линия ЭПР с g = 2,00 и $\Delta H \approx 10$ Э. По мнению авторов, резонирует захваченный с поверхности на адсорбированную молекулу электрон. Аналогичная ситуация возникает при адсорбции молекулы кислорода, благодаря чему ее удается зарегистрировать методом ЭПР [199, 222] в виде иона О₂. Повышенной каталитической активностью начинает обладать [Al₂O₃] после у-облучения [222, 223], причем эта активность коррелирует с образующимися на поверхности Al₂O₃ ПЦ. Иной характер носят работы [118, 224]. В них исследовался ЭПР высаженных из растворов на поверхность Al₁O₂ ионов Cu^{2+} , Mn^{2+} и VO²⁺. Их спектры характеризуются аксиальной симметрией и проявляют СТВ с ядрами Си, Мп и V. При определенных условиях эти ионы обладают тенденцией к скоплению в кластеры. По мнению авторов, в качестве ПЦ выступают искаженные водные комплексы типа [Cu 6H₂O]²⁺. По мере дегидратации поверхности координация молекул воды уменьшается, что просматривается в спектре ЭПР по изменению величин компонентов *g*-тензора.

11.3. Щелочно-галоидные кристаллы. Попытка [67] обнаружить сигнал ЭПР путем размалывания кристаллов КС1 и LiF в порошок не увенчалась успехом. Иной подход был предпринят в [27] при исследовании поверхности NaCl и КCl — осуществлено легирование ее ионами Mn^{2+} . Это дало возможность зарегистрировать спектры ЭПР ионов Mn^{2+} и определить основные параметры — g-фактор и константу СТВ. Предложена модель ПЦ: ион Mn^{2+} в окружении шести ионов Cl-располагается в приповерхностной области, свойства которой сильно отличаются от объемных. Удаленный от Mn^{2+} компенсатор заряда приводит к неоднородному уширению линий ЭПР.

11.4. Другие вещества. Наряду с рассмотренными выше соединениями изучались другие, хотя и в меньшей степени. Мы ограничимся здесь лишь их перечислением с указанием соответствующих ссылок: Ba(OH)₂·8H₂O [225], BaSO₄ [110], Bi₂Te₃, CaCO₃, CaF [67], CuO, GaSe [226], GeO₂ [227], LaO₃ [206], Li [28], MgO·Al₂O₃ [67], MoO₃ [217, 228], NiO [217], PbS [76, 180, 229], PbTe [67, 180], Si₂O₃ [206], Se [67], SiN [230], SnO₂ [176, 231], Te [67], Y₂O₃ [206], ZrO₂ [199]. Особый класс веществ составляют пористые материалы, представителями которых являются цеолиты и силикагели. Они обладают относительно большой поверхностью за счет характерных пустот и в силу этого могут служить активными сорбентами молекул. Соответствующие процессы исследуются методом ЭПР как в цеолитах [232], так и в силикагелях [233]. Следует, однако, отметить, что понятие поверхности для них является условным, так как радиус кривизны пустот порядка расстояний межатомных взаимодействий. Поэтому происходящие на такой поверхности процессы не будут эквивалентны явлениям на поверхностях с большим радиусом кривизны.

12. Заключение. ЭПР оказался достаточно эффективным методом исследования поверхности твердых тел. Фактически изучение дефектов поверхности началось с применения ЭПР. Успех достигнут как в установлении природы дефектов, так и в высянении связанных с ними ме-

ханизмов различных процессов. Особо следует отметить идентификацию P_{b} - и P_{c} -центров в межслое Si-Si0₂, E'_{s} -центров в SiO₂, S-центров в MgO, молекул O_2^- и иона Mn^{2+} на поверхностях некоторых кристаллов, установление корреляции между интенсивностью линий ЭПР и различными электрофизическими явлениями. Вместе с тем, если сравнивать эти результаты с аналогичными данными для объема, приходится констатировать, что полученные результаты пока еще скромны. В самом деле, даже в случае отмеченных выше достижений в идентификации ПЦ вопрос о структуре близлежащих координационных сфер остается открытым. Что же касается многих других ПЦ, то их природа трактуется неоднозначно, а некоторые линии пока не удалось идентифицировать никак. Особого внимания в этом смысле заслуживает линия с g = 2,0055от поверхности кремния. Несмотря на огромное число работ, посвященных ей, природа соответствующего ей ПЦ остается фактически неустановленной*). Поэтому можно заключить, что, несмотря на достигнутые успехи в исследовании поверхности методом ЭПР, пока еще происходит накопление фактов, поиск и разработка новых (в том числе и принципиально новых) методик исследования. Уровень исследования поверхности методом ЭПР в какой-то степени отражается стилем соответствующих публикаций. Большинство работ носит описательный характер, изобилует множеством предположений и рассуждений общего характера, в них отсутствует строгость и лаконичность, присущая работам по ЭПР объемных ПЦ.

В связи со сказанным остановимся на некоторых соображениях, учет которых, как нам представляется, мог бы существенно повысить информативность исследований.

а) Пока еще нет работ по изучению поверхности с использованием таких уникальных методик, как ДЭЯР и применение в ЭПР внешних электрических полей, несмотря на то, что соответствующее предварительное теоретическое рассмотрение было проведено сравнительно давно [235]. Вместе с тем, как отмечено во введении, именно благодаря им удалось значительно повысить эффективность метода ЭПР. Нет еще полного понимания механизмов спин-зависимых явлений, на основе которых разработаны новые методы исследования поверхности [35, 236]. Это затрудняет идентификацию ПЦ и правильное определение некоторых их характеристик. Поэтому представляется целесообразным дальнейшее развитие теории этих явлений.

6) Почти все работы по ЭПР поверхности связаны с ПЦ, у которых спин S=1/2. Однако именно этот случай наименнее благоприятен для получения максимальной информации о природе ПЦ и структуре поверхности. Поэтому представляется актуальным в качестве парамагнитных зондов использовать хорошо оправдавшие себя в случае объема ионы Mn^{2+} , Fe^{3+} , Eu^{2+} , Gd^{3+} и др., отличающиеся большими значениями суммарного спина (S=5/2, 7/2). Применение высокоспиновых парамагнитных зондов позволило бы с большей точностью определить локальную симметрию ПЦ, а благодаря ее связи с пространственными группами [14] —и симметрию реконструированной поверхности в целом. Одна из особенностей ЭПР поверхности состоит в том, что в отличие от объема здесь в качестве зондов могут выступать молекулы (атомы) адсорбирующихся газов (таких, как O_2). И хотя у них S=1/2, изучение СТВ с собственными ядрами и ядрами подложки может значительно повысить информативность данных ЭПР. В связи с этим заметим, что оправ-

*) Недавно удалось зарегистрировать СТВ электрона с ближайшим ядром ²⁹Si для подобных ПЦ в гидрогенизированном аморфном кремнии [234]. Эго позволяет надеяться на обнаружение СТВ у ПЦ, принадлежащих порошкам чистого кремния и, таким образом, продвинуться в понимании природы этой линии. Отметим в связи с этим и работы [135]. дало себя обогащение элементов изотопами с отличным от нуля магнитным моментом.

в) В силу различных причин (размол в порошок, распределение ПЦ вблизи поверхности, амортизация приповерхностного слоя) характеристики ПЦ будут отличаться друг от друга. Поэтому представляется целесообразным дальнейшее развитие теории спектров неупорядоченных систем. Имеется в виду более полный учет в СГ всех взаимодействий и получение точных аналитических выражений для формы линии. При сведении интегральных выражений для формы линии к элементарным или специальным функциям возникающие трудности носят не только принципиальный характер, но и связаны с различного рода громоздкими, трудоемкими выкладками. Последние могут быть осуществлены с помощью вычислительных машин, специально ориентированных на автоматизацию буквенных выкладок [237].

г) Прогресс в исследовании поверхности методом ЭПР тесно связан с успехами в ее изучении другими методами, которые позволяют установить конфигурацию поверхности, помогают идентифицировать дефекты, определять их местоположение, распределение. Важное место занимают технологические методы приготовления и обработки поверхности, методы создания на ней ПЦ. Отметим также роль теории и, в частности, квантово-химических методов [238]. Умение рассчитать энергетическую структуру дефекта и на его основе — параметры СГ ПЦ значительно способствовали бы установлению природы ПЦ и механизмов различных процессов на поверхности, связанных с ЭПР. Подобные расчеты находятся пока еще на начальной стадии, хотя это и связано в значительной степени с отсутствием исходных экспериментальных данных о природе ПЦ. Самостоятельный интерес представляет изучение поведения атомов (молекул) на поверхности. Дело в том, что в ряде случаев, как указывалось выше, они имеют тенденцию к кластеризации, что существенно меняет спектр ЭПР. Теоретическое рассмотрение этого вопроса фактически только начато [213, 239].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Киселев В. Ф., Крылов О. В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. – М.: Наука, 1978; Адсорбция и катализ на пе-реходных металлах и их оксидах. – М.: Химия, 1981.
 - 2. Волькенштейн Ф. Ф. Физико-химия поверхности полупроводников. — М.: Наука, 1973.
- Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980. 3. Нестеренко Б. А., Снитко О. В. Физические свойства атомарно-чистой по-
- верхности полупроводников. Киев: Наукова думка, 1983. 4. Нефедов В. И., Черепин В. Т. Физические методы исследования поверх-ности твердых тел. — М.: Наука, 1983.
 Беленький А. Я.//УФН. 1981. Т. 134. С. 125, Гомоюнова М. В.//УФН. 1982. Т. 136 С. 105.
 Велихов Е. П.//Наука и жизнь. 1981. № 11. С. 2.

- АлександровА. П.//Наука стране. М.: Наука, 1983. С. 114. Гинзбург В. Л. О физике и астрофизике. М.: Наука, 1985. С. 45. 7. Келдыш Л. В.//Природа. 1985. № 9. С. 17. 8. Альтшулер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс. М.: Наука, 1972.
- 9. Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. — М.: Мир, 1972. Т. I; 1973. Т. II. 10. Ройцин А. Б. Некоторые применения теории симметрии в задачах радиоспек-
- троскопии. Киев: Наукова думка, 1973//Phys. Stat. Sol. Ser. b. 1981. V. 104. 11.
- Р. 11.
 [11] Глинчук М. Д., Грачев В. Г., Дейген М. Ф., Ройцин А. Б., Сус-тик П. А. Электрические эффекты в ралиоспектроскопии. М.: Наука, 1981. лин Л. А. Электрические эффекты в радиоспектроскопии.— М.: Наука, 12. Ройцин А. Б.//УФН. 1971. Т 105. С. 677; Природа. 1985. № 2. С. 73.
 - Мимс В. Б. Электрополевай эффект в парамагнитном резонансе. Киев, Наукова думка, 1982.
 - 13. Грачев В. Г., Дейген М. Ф.//УФН. 1978. Т. 125. С. 631.

- 14. Мейльман М. Л., Самойлович М. И. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. — М.: Атомиздат, 1977. Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии. — М.: Мир, 1970.
- 15
- 16. Тимофеев В. Б.//Поверхность. 1984. № 2. С. 145. Напетап D.//Rep. Prog. Phys. 1987. V. 50. Р. 1045, МасловаН. С., Панов В. И.//УФН. 1989. Т. 157. С. 185.
 17. Власова М. В., Каказей Н. Г. ЭПР в механически разрушенных твердых телах. Киев: Наукова думка, 1979. Рембеза С. И. Парамагнитный резонас в полупроводниках. – М.: Металлургия. 1988.
- 18. На nema n D.//Japan. J. Appl. Phys. Suppl. 1974. V. 2, pt. 2. P. 371. АнисимовВ. В.//Поверхность. 1984. № 9. С. 5. Роіпdехtег Е. Н., СарlапР. J.//Prog. Surf. Sci. 1983. V. 14. Р. 201.
 19. ЖидомировГ. М., Лебедев Я. С., Добряков С. Н., Штейншней-дер Н. Я., ЧирковА. К., Губанов В. А. Интерпретация сложных спектров ЭПР.-М.: Наука, 1975.
 - Блажа М. Г., Ройцин А. Б. ФТТ. 1972. Т. 14. С. 501; 1974. Т. 16. С. 514. Клява Я. Г. ЭПР-спектроскопия неупорядоченных твердых тел.— Рига: Зинатне, 1988.
- 20. Маевский В. М., Витриховский Н. И., Моздор Е. В., Ройцин А. Б.// Поверхность. 1983. № 8. С. 88; 1986. № 10. С. 73.
 [21] Белановский А. С. Адсорбция и десорбция на поверхности полупроводни-
- 1969.— (Обзоры по электронной технике. Сер. «Микроэлектроника». ков.— М., № 58 (127)).
- Higinbotham J., Haneman D.//Surf. Sci. 1973. V. 34. P. 450.
 Kaplan D., Lepin D., Petroff Y., Thirry P.//Phys. Rev. Lett. 1975. V. 35. P. 1376
- 24. Lemke B. P., Haneman D.//Ibidem. P. 1379.
- 25. Кировская И. А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводни-ков: Адсорбция газов. Иркутск: ИрГУ, 1984.
- Петрова А. Г., Раков А. В., Ярыгин В. П., Иванов Е. Н., Пашин-цев Ю. И.//ФТП. 1971. Т. 5. С. 1140.
- 27. Маевский В. М., Витриховски й Н. И., Колычева Н. Н., Моздор Е. В., Ройцин А. Б.//Радиоспектроскопия. Пермь: ПГУ, 1985. С. 192; Поверхность. 1989. № 1. С. 128.
 28. Вомачия А. А. Станкара А. П. Матинар Р. В. //ФММ. 1982. Т. 56.
- Романюха А. А., Степанов А. П., Устинов В. В.//ФММ. 1983. Т. 56. C.484.
- 29. Петрова А. Г., Раков А. В.//ФТП. 1970. Т. 4. С. 697.
- 30. Игнатов Б. Г., Александров А. Л.//ПТЭ. 1983. № 1. С. 91. [31] Revesz A. G., Goldstein B.//Surf. Sci. 1969. V. 14. Р. 361.
- Nishi Y.//Japan. J. Appl. Phys. 1971. V. 10. P. 52.
- Szuber J., Salamon B., Dlugosz B.//Phys. Stat. Sol. Ser. a. 1979. V. 53. P. 289; V. 55. P. K35; V. 56. P. 111.
- 34. Mend G., Haneman D.//J. Phys. Ser. C. 1980. V. 13. P. 6737; 1978. V. 11. P. L197

- 40. Спектрометр лазерный магнитный РЭ 1310 М.: НТО АН СССР, 1984.-(Инф. листок).

- [41] Бугай А. А., Максименко В. М.//ПТЭ. 1972. № 4. С. 146.
 [42] Сhung M. F., Haneman D.//J. Appl. Phys. 1966. V. 37. Р. 1879.
 43. Haneman D., Chung M. F., Taloni A.//Phys. Rev. 1968. V. 170. Р. 719.
 44. БыковаТ. Т., Винокуров И. В.//ФТТ. 1965. Т. 7. С. 2597.
 45. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. Т. 1.—М.: ИЛ, 1948.
 46. Велекате С. А. Мачке Е. //Уриб. Sci. 1000 У. 18. Р. 2020.

- 45. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. Т. 1.—М.: ИЛ, 1948.
 46. Вооtsma G. А., Meyer F.//Surf. Sci. 1969. V. 18. Р. 223.
 47. Alger R. S. Electron Paramagnetic Resonance Techniques and Application.— New York: London; Sydney: J. Wiley and Sons, 1968.
 48. Молин Ю. Н., Чибрикин М. М., Шабалкин В. А., Шувалов В. Ф.// Зав. лаб. 1966. Т. 32. С. 933.
 49 Fletcher R. C., Yager W. A., Pearson G. L., Holden A. N., Read W. T., Merrit F. R.//Phys. Rev. 1954. V. 94. P. 1392.
 50. Feher G.//Ibidem. 1959. V. 114. P. 1219.
 [51] Taloni A., Rogers W. J.//Surf. Sci. 1970. V. 19. P. 371.
 52 Muller K. A., Chan P., Kleiner R., Ovenall D. W., Sparnaay M. J.// J. Appl. Phys. 1964. V. 35. P. 2254.
 53. Chan P., Steinemann A.//Surf. Sci. 1966. V. 5. P. 267.

- 53. Chan P., Steinemann A.//Surf. Sci. 1966. V. 5. P. 267. 54. Haneman D.//Phys. Rev. 1968 V. 170. P. 705,

328

- 55. Демидович Г. Б., Киселев В. Ф.//Вести. Моск. ун-та. Сер. «Физика, аст-55. Демидович 1. Б., кисслев Б. 2. 7/вести люся ун та сер. 4 люля, п. 1. рономия». 1973. Т. 14. № 2. С. 158.
 56. І wasaki H., Nakamura S.//Surf. Sci. 1979. V. 81. Р. L627.
 57. Vlasova M. V., Kakazei N. G.//Sol. State Commun. 1983. V. 47, Р. 255.
 58. Герасименко Н. Н., Двуреченский А. В., Смирнов Л. С.//ФТП.

- 1971. T. 5. C. 1700.
- Title R. S., Brodsky M. H., Pettit G. D.//Appl. Phys. 59. Crowder B. L. Lett. 1970. V. 16. P. 205.
- 60. Gerasimenko N. N., Dvurechenskii A. V., Smirnov L. S., Shirokov E. G.//Crist. Latt. Deff. 1971. V. 2. P. 125.
- [61] Hasegawa S., Ichida K., Shimizu T.//Japan. J. Appl. Phys. 1973. V. 12. P. 1181. 62. Morehead F. F., Crowder B L., Title R. S.//J. Appl. Phys. 1972. V. 43.
- P. 1112
- 63. Бугай А. А., Зарицки й И. М., Кончиц А. А., Лысенко В. С.//ФТТ. 1984. Т. 26. С. 1939.
 64. Murakami K., Masuda K., Gamo K., Namba S.//Japan. J. Appl. Phys.
- 1973. V. 12. P. 1307.
- 65. Brower K. L., Beezhold W.//J. Appl. Phys. 1972. V. 43. P. 3499.
- 66. Штуке Дж.//Электронные явления в некристаллических полупроводниках. Л.: Наука, 1976.—С. 193. 67. Walters G. K, Estle T. L.//J Appl. Phys. 1961. V. 32. P. 1854. 68. Карягин С. Н., Петров А. В., Штанько И. М.//ФТП. 1983. Т. 17.
- C. 1900.
- 69. Brodsky M. H., Title R. S.//Phys. Rev. 1969. V. 23. P. 581. 70. Brodsky M. H., Title R. S., Weiser K, Pettit G. D.//Ibidem. Ser. B. 1970. V. 1. P. 2632
- [71] Герасименко Н. Н., Двуреченский А. В., Смирнов Л. С.//ФТП. 1972. T. 6. C. 987.
- 72. Hasegawa S., Yazaki S.//Thin Sol. Films. 1978. V. 55. P. 15.
 73. Thomas P. A., Kaplan D.//Structure and Exitation of Amorphous. Solids.— New York: AIP, 1976.—P. 85.

- 74. Voget-Grote U., Stuke J., Wagner H. //Ibidem. Р. 91.
 75. Brodsky M. H., Title R. S.//Ibidem. Р. 97.
 76. Lemke B. P., Haneman D.//Phys. Rev. Ser. B. 1978. V. 17. Р. 1893.
 77. Демидович Г. Б., Киселев В. Ф., Никитина О. В.//ДАН СССР. Сер. хим. 1972. Т. 205. С. 383.
 78. Demidowich C. P. Kitcher M. F. (2019).
- 78. Demidovich G. B., Kiselev V. F.//Phys. Stat. Sol. Ser. b. 1972. V. 50. P. K33.
- Wada T., Mizutani T., Hirose M., Arizumi T.//J. Phys. Soc. Japan. 1967. V. 22. P. 1060.

- (V. 22. 1. 1000).
 80. Demidovich G. B., Karyagin S. N., Kiselev V. F.//Phys. Stat. Sol. Ser. b. 1982. V. 114. P. 705.
 [81] Chung M. F.//J. Phys. Chem. Sol. 1971. V. 32. P. 475.
 82. Маевский В. М., Примаченко В. Е., Снитко О. В., Фролова Н. Г.// Поверхность. 1983. № 1. С. 101.
 82. Lowice B. P. H. and man D. //(Surf. Sci. 1070. V. 81. P. 1225.

- 106cpArlot B. 1963. W 1. C. 101.
 83. Lemke B. P. Haneman D.//Surf. Sci. 1979. V. 81. P. L325.
 84. Walters G. K.//J. Phys. and Chem. Sol. 1960. V. 14. P. 43.
 85. Brodsky M. H.//J. Vac. Sci. and Tech. 1971. V. 8. P. 125.
 86. Movaghar B., Schweitzer L., Overhof H.//Phil. Mag. Ser. B. V. 27 P. 692. 1978. V. 37. P. 683.

- V. 57. Р. 685.
 87. Дитина З. З., Страхов Л. П., Хелмз Х. Х.//ФТП. 1968. Т. 2. С. 1199.
 88. Gourdon J. C., Fretier P., Pescia J.//J. Phys. (Lett.). 1981. V. 42. P. L2L
 89. Lepine D. J.//Phys. Rev. Ser. B. 1972. V. 6. P. 436.
 90. Kasumoto H., Shoji M.//J. Phys. Soc. Japan. 1962. V. 17. P. 1678.
 [91] Spear W. E.//Proc. of the V Intern. Conference on Amorphous and Liquid Semi-conductors/Eds J. Stuke, W. Brenig. Garmisch, FRG.— London: Taylor and Fran-olic 1974. P. 1 cis, 1974–P. 1.
- 92. Кузнецов В. С., Демидович Г. Б., Киселев В. Ф.//Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3 «Физика, астрономия». 1975. Т. 16, № 2. С. 177. 93. Bie gel sen D. K//Nuclear and Electronic Research Spectroscopies Applied to
- Materials Science/Eds E. N. Kaufman, G. K. Shenoy Amsterdam: Elsevier; North-Holand, 1981.—Ý. 85.
- 94. Miller D. J., Heron D. L., Haneman D.//J. Vac. Sci. and Tech. 1972. V. 9. P. 906.
- 95. Chan P., Müller K. A., Steinemann A., Sparnay M. J.//Helv. Phys. Acta. 1974. V. 37. P. 629.
- 96. Chan P., Steinemann A.//Ibidem. 1965. V. 38. P. 359.
 97. Fletcher C., Feher G.//Bull. Am. Phys. Soc. Ser. II. 1956. V. 1. P. 125.
 98. Miller D. J., Haneman D.//Surf. Sci. 1970. V. 19. P. 45.
 99. Miller D. J., Haneman D.//Ibidem. 1971. V. 24. P. 639.

- 100 Lee Y H, Kleinhenz R L, Corbett J W //Appl Phys Lett 1977 V 31. P 142

- Р 142
 [101] Карягин С Н, Кашкаров П К, Киселев В Ф, Петров А В//Поверхность 1984 № 2 С 113
 102 Connell G A N Pawlik J R//Phys Rev Ser В 1976 V 13 Р 787
 103 Нідіпьотнат Ј, Напетап D//Surí Sci 1970 V 19 Р 39
 104 Казарицкий В Д, Козлов С Н, Киселев В Ф, Новотоцкий Власов Ю Ф//ДАН СССР Сер хим 1972 Т 195 С 115
 105 Козлов С Н, Новотоцкий Власов Ю Ф, Киселев В Ф, Шарапов В М//ФГП 1970 Т 4 С 356
 106 Могітото А, Міцга Т, Китеda М, Shimizu T//J Appl Phys 1982 V 53 Р 7299
 - V 53 P 7299

 - Miller D J, Haneman D //Surf Sci 1972 V 33 P 477
 Morimoto A, Miura T, Kumeda M Shimizu T//Japan J Appl Phys 1981 V 20 P L833
- 1901 V 20 F L000 109 Киселев В Ф, Никитина О В //ДАН СССР 1966 Т 171 С 374 Каtayama A, Kita H //Chem Soc Farad Trans 1978 V 74 Р 1963 110 Бутягин П Ю, Берлин А А Калмансон А Э Блю фельд Л А//Высокомол соед 1959 Т 1 С 865 [111] Hochstrasser G, Courvoisier J C //Helv Phys Acta 1966 V Блюмен-
- V 39 P 189
- 112 Razzaq A, Hogarth C A, Lott K A K//Phys Stat Sol Ser b 1987 V 141 P K61
- 113 Истомин В Е, Королева С М, Щербакова М Я, Юсупов Т С// Поверхность 1984 № 1 С 118 Колбанев И В, Бутягин П Ю//ЖФХ 1974 Т 48 С 1158 114 Машковцев Р И, Щербакова М Я Лемина Н М, Гусев Г Н,
- Шумская Л С//Молекулярная спектроскопия и рентгенография минералов Новосибирск Наука, 1981 С 149.
 115 Wintruff W, Herrling R, Tiller H J//Chem Phys Lett 1976 V 38 P 524
- Hennig H P, Boden G, Ebert I, Jedamzik J, Geissler H, Steini ke V//Zs Chem 1980 Bd 20 S 388
- 116 Hochstrasser G, Antonini J F //Surf Sci 1972 V 32 P 644 117 Tiller H J, Rudakoff G //Chem Phys Lett 1979 V 62 P 313 118 Cozar O, Znamirovschi V, Gridan M //Rev Roum Phys 1982 T 27. P 389
- 119 Cozar O, Znamirovschi V//Czech J Phys Ser B 1983 V 33 P 1357 120 Kazansky V B, Pariisky G B, Voevodsky V V//Disc Far Soc 1961 No 31 P 203

- No 31 P 203 [121] Радциг В А//Кинетика и катализ 1979 Т 20 С 1203, 1206 122 Молин Ю Н, Воеводский В В//ЖТФ 1958 Т. 28 С 143 Feigle F J Fowler W B, Yip K L//Sol State Commun 1974 V 14 P 225 123 Griscom D L, Stapelbroek M//Phys Rev Ser B 1979 V 20 P 1823 Griscom D L, Friebele E J//Rad Eff 1982 V 65 P 63 124 Bennett J E, Mile B, Thomas A//Trans Far Soc 1965 V 61 P 2357 125 Borel J P//Hevl Phys Acta 1959 V 32 P 448. 126 Nishi Y //Japan J Appl Phys 1966 V 5 P 333 127 Nishi Y, Tanaka K, Ohwada A//Ibidem 1972 V 11 P 85 128 Caplan P J Helbert J N, Wagner B E, Poindexter E H//Surf Sci 1976 V 54 P 33

- 128 Capian P J Performance P N, wagner B E, Porndexter E H//sun Sci 1976 V 54 P 33
 129 Capian P J Poindexter E H Deal B E, Razouk R R//J Appl Phys 1981 V 52 P 879
 130 Johnson N M, Biegelsen D K, Moyer M D//J Vac Sci and Tech. 1981 V 19 P 390
 Description V 19 P 390
 Description V 19 P 190
 Description V 19 P 390 Brower K L Phys Rev 1986 V 33 P 4471, Appl Phys Lett 1988 V 53
- **P** 508

- р 508 Stesmans A //Ibidem 1986 V 48 Р 972, Appl Surf Sci 1987 V 30 Р 134
 [131] Caplan P J, Poindexter F H//J Appl Phys 1981 V 52 Р 522
 132 Brunstrom C, Svensson C//Sol State Commun 1981 V 37 Р 399
 133 Deal B E//J Electrochem Soc 1980 V 127 Р 979
 134 Ngai K L, White C T//J Appl Phys 1981 V 52 Р 320
 135 Brower K L//Appl Phys Lett 1983 V 43 Р 1111 Carlos W E//Ibidem 1987 V 50 Р 1450
 136 Barton R W Rous J, Schwarz S A Helms C R//The Physics of MOS insulators New York Pergamon Press, 1980 Р 316
 137 Лангбайн Д Шелонин Е//ФТП 1984 Т 18 С 808 Бугай А А Гирий В А, Максименко В М Шаховцов В И//ФТП 1981 Т 15 С 164
 Stesmans A Braet J//Surf Sci 1986 V 172 Р 398 Stesmans A Braet J//Surf Sci 1986 V 172 P 398 Stesmans A //Sol State Commun 1986 V 58 P 299

330

- 138. Кропман Д. И., Пирн Л. Э.//Поверхность. 1984. № 11 С. 84.
- 139. Ruzyho J., Shiota I., Miyamoto N., Nishizawa J.//J. Electrochem. Soc. 1976. V. 123. P. 26.
- 140. Kropman D., Pirn L., Sügis A., Vinnal M.//Phys. Stat. Sol. Ser. a. 1977. V. 44. Р. Kl. [141] Mendz G., Haneman D.//Sol. Slate Commun. 1980. V. 33. Р. 657. 142. Henderson B.//Appl. Phys. Lett. 1984. V. 44. Р. 228. 143. Карягин Н. С., Курганский А. В.//Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. 1981. Т. 22,

- № 6. C. 69.
- 144. Caplan P. J., Poindexter E. H.//J. Appl. Phys. 1982. V. 53. P. 541.
 145. Fiori C., Devine R. A. B.//Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 2081.
 146. Lenahan P. M., Dressendorfer P. V.//J. Appl. Phys. 1983. V. 54. P. 1457.
 147. Devine R. A. B., Golanski A., Debroux M. H.//Ibidem. Pp. 3833, 4197. Stesmans A., Braet J., Witters J., Dekeersmaecker R. F.//Surf. Sci. 1004. V. 141. P. 255.
- 1984. V. 141. Р. 255. 148. Вихрев Б. И., Герасименко Н. Н., Лебедев Г. П.//Микроэлектроника. 1977. Т. 6. С. 71.
- Бугай А. А., Зарицкий И. М., Кончиц А. А., Локшин М. М., Лысенко В. С./ФТТ. 1983. Т. 25. С. 3192.
 149. Gehlhoff W., Segsa K. H.//Phys. Stat. Sol. Ser. b. 1983. V. 18. P. 703.
 150. Hoffmann K., Hahn D.//Phys. Stat. Sol. Ser. a. 1974. V. 24. P. 637.
- [151] Born G. K., Hofstaetter A. B., Scharmann A. O., Arnett G. M., Kro-es R. L, Wegner V. E.//Phys. Stat. Sol. Ser. a. 1971. V. 4. P. 675.
 152. Schneider J., Päuber A.//Zs. Naturforsch. 1961. Bd. 16a. S. 712.
 153. Born G. K., Hofstaetter A. B., Scharmann A. O.//Zs. Phys. 1970.
- Bd 240. S. 163.

- 154. Sancier K. M.//Surf. Sci. 1970. V. 21. P. 1.
 155. Bonnelle J. P., Guelton M.//Ibidem. 1971. V. 27. P. 375.
 156. Kokes R. J.//J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 99.
 157. Müller K. A., Schneider J.//Phys. Lett. 1963. V. 5. P. 288.
 158. Sancier K. M. (J. Cattal 1967. V. 221.
- Sancier K. M.//J. Catal. 1967. V. 9. P. 331.
 Cope J. O., Campbell I. D.//J. Chem. Soc.—Farad. Trans. 1973. V. 69. P. L 160. Наизтапп А.//Zs. Phys. 1970. Вd 237. S. 86.
 [161] Казаі Р. S.//Phys. Rev. 1963. V. 130. Р. 989.
 162. Баранов Э. В., Холмогоров В. Е., Теренин А. Н.//ДАН СССР. 1962.
- T. 146. C. 125. 163. Codell M., Gisser H., Weisberg J., Iyengar R. D.//J. Phys. Chem. 1968.
- V. 72. P. 2460. 164. Wong N. G., Taarit Y. B., Lunsford J. H.//J. Chem. Phys. 1974. V. 60.
- P. 2148.
- 165. I yen gar R. D., Rao S. V. V., Zettlemoyer A. C.//Surf. Sci. 1969. V. 13.
- 105. Fyring at R. D., Rue C. H. I., Lett. P. 251.
 P. 251.
 166. Fijita I., Turkevich J.//Disc. Farad. Soc. 1966. No. 41. P. 407.
 167. Tench A. J., Lawson T.//Chem. Phys. Lett. 1971. V. 8. P. 177. Codell M., Weisberg J., Gisser H., Iyengar R. D.//J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 9. P. 7762.
 166. V. 5. P. 314

- 168. Sancier K. M.//J. Catal. 1966. V. 5. P. 314.
 169. Geisler C. H., Simmons G. L.//Phys. Lett. 1964. V. 11. P. 111.
 170. Sancier K. M., Freund T.//J. Catal. 1964. V. 3. P. 293.
 [171] I yengar R. D., Rao S. V. V.//J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 3267.
- 172. Matsuzaki T., Uda T., Kasusaka A., Keulks G. W., Howe R. F.//Ibi-dem. 1980. V. 102. P. 7511.
- 173. Лодин В. Я., Холмогоров В. Е., Теренин А. Н.//ДАН СССР. 1965. Т. 160. С. 1347.
- 174. Пименов Ю. Д., Холмогоров В. Е., Теренин А. Н.//Ibidem. Т. 163. 935

- 175. L u nsford J. H., Jayne J. P.//J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 1487. 176. Van Hooff J. H. C.//J. Catal. 1968. V. 11. P. 277. 177. Sedaka M., Kwan T.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1965. V. 38. P. 1414. 178. Ляшенко Л. В., Гороховатский Я. Б., Ганюк Л. Н., Устинов И. А.// Теор. и эксп. химия. 1972. Т. 8. С. 840. 179. Arisumi T., Misutani T., Shimakawa K.//Japan. J. Appl. Phys. 1969.
- . 8. P. 1411. Дитина 3. 3., Казенов Б. А., Страхов Л. П.//ФТП. 1967. Т. 1. С. 1730. 180. Higinbotham J., Haneman D.//Surf. Sci. 1972. V. 37. Р. 466.
- [181] Дитина З. З., Страхов Л. П.//Вестн. Ленингр. ун-та. Сер. «Физика. Химия». 1971. № 4. С. 129.
 182. Дитина З. З., Страхов Л. П.//ФТТ. 1966. Т. 8. С. 3089; 1967. Т. 9. 182. Дитина
- C 2539 183. K r e i s sl J., G e h l h o f f W.//Phys. Stat. Sol. Ser. a. 1984. V. 81. P. 701. 184. K a s a i H., O t o m o Y.//J. Chem. Phys. 1962. V. 37. P. 1263.

- 185. Räuber A., Schneider J.//Zs. Naturforsch. 1962. Bd 17a. S. 266; Sol State Commun. 1967. V. 5. P. 779.
- 186. Wertz J. A., Auzins P., Weeks R. A., Silsbee R. H.//Phys Rev 1957 V. 107. P. 1537.

- 187. Nelson R. L, Tench A. J.//J. Chem. Phys. 1964. V. 40. P. 2736.
 188. Nelson R. L., Tench A. J.//Trans. Farad. Soc. 1967. V. 63. P. 3039.
 189. Nelson R. L., Hale J. W., Harmsworth B. J., Tench A. J.//Ibidem. 1968 V. 64. P. 2521.
- 190. Nelson R. L., Tench A. J., Harmsworth B. J.//Ibidem. 1967. V. 63. P. 1427.
 [191] Lunsford J. H., Jayne J. P.//J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 3464.
 192. Tench A. J., Nelson R. L.//J. Colloid and Interface Sci. 1968. V. 26. P. 364.
 193. Wong N. B., Lunsford J. H.//J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 3007
 194. Eley D. D., Zammitt M. A.//J. Catal. 1971. V. 21. P. 377.
 195. Lunsford J. H. Lawne L. P.//L. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 2182

- 195. Lunsford J. H., Jayne J. P.//J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 2182. 196. Lunsford J. H.//Ibidem. 1964. V. 68. P. 2312.
- Boudart M., Delbowille A., Derowane E. G., Indovina V Walters A. B.//J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 6622.
 197. Tench A. J., Nelson R. L.//J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 1714.

- 197. Vench A. J., Nerson K. L./J. Chem. Phys. 1960. V. 44. P. 1714.
 198. Che M., Shelimov B., Kibblewhite J. E., Tench A. J.//Chem. Phys Lett. 1974. V. 28. P. 387.
 199. Shvets V. A., Kazansky V. B.//J. Catal. 1972. V. 25. P. 123.
 200. Tench A. J., Lawson T., Kibblewhite J. F.//Chem. Soc. Farad. Trans. 1972. V. 1. P. 1169.
 2011 Wong N. P. Lung ford L. H. //L. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 2664.

- 19/2. V. 1. Р. 1109.
 [201] Wong N. B., Lunsford J. H.//J Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 2664.
 202. Luhsford J. H., Jayne J. P.//Ibidem. 1966. V. 44. P. 1492.
 203. Lunsford J. H.//J. Colloid and Int. Sci. 1968. V. 26. P. 355.
 204. Lunsford J. H.//J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 4347.
 205. Tench A. J., Nelson R. L.//Trans. Farad. Soc. 1967. V. 63. P. 2254.
 206. Логинов А. Ю., Костиков С. В., Круш Н., Топчиева К. В.//Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. «Химия». 1979: Т. 20, № 3. С. 216.
 207. Міzutani Т., Shimakawa K., Arisumi T.//Japan. J. Appl. Phys. 1970. V. 9. P. 1478.
 - V. 9. P. 1478.

- 208. Miller D. J., Haneman D.//Phys. Rev. 1971. V. 3. P. 2918.
 209. Stauss G. H., Krebs J. J.//Phys Lett. Ser. A. 1974. V. 50. P. 49.
 210. Miller D. J., Haneman D.//Ibidem. 1977. V. 60. P. 355; Surf. Sci. 1979. V. 82. P. 102; J. Vac. Sci. and Tech. 1978. V. 15. P. 1267.
 [211] Ормонт Б. Ф. Структуры неорганических веществ. М.; Л.: Гостехиздат, 1950. С. 458.
- 1950.— C. 458.
- 1950. С. 458.
 212. Бурбулявичус Л. И., Зарифьянц Ю. А., Карягин С. Н., Киселев В. Ф.-Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. С. 1526.
 213. Зарифьянц Ю. А., Карягин С. Н., Киселев В. Ф.//Вестн. Моск. ун-та. Сер. З «Физика, астрономия». 1975. Т. 16, № 2. С. 237.
 214. Іуепдаг R. D., Codell M., Turkevich J.//J. Catal. 1967. V. 9. Р. 305.
 215. Sancier K. М.: Моггіson S. R.//Suff. Sci. 1979. V. 83. Р. 29.
 216. Мащенко А. И., Шарапов В. М., Казанский В. Б., Киселев В. Ф.// Теорет и эксперим химия 1965. Т. 1. С. 381.

- Теорет. и эксперим. химия. 1965. Т. 1. С. 381.
- Iyengar R. D., Codell M., Karra J. S., Turkevich J.//J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 5055.
- 217. Cornaz P. F., van Hooff J. H. C., Pluijm F. J., Schuit G. C. A.//Ibidem. P.290.
- 218. Мащенко А. И., Казанский В. Б., Парийский Г. Б., Шарапов В.М.// Кин. и катал. 1967. Т. 8. С. 853.
- 219 Naccache C., Meriaudeau P., Che M., Tench A. J.//Trans. Farad. Soc. 1971. V. 67. P. 506.
- 220. Михейкин И. Д., Мащенко А. И., Казанский В. Б.//Кинетика и катализ. 1967. T. 8. C. 1363.
- KeraY., Matsukaze.Y.//J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 5752.
- [221] Селивановски й А. К., Голубев В. Б., Лунина Е. В., Страхов Б. В.// ЖФХ. 1978. Т. 52. С. 2811.

- 222. Eley D. D., Zammitt M. A.//J. Catal. 1971. V. 21. P. 366.
 223. Acres G. J. K., Eley D. D., Trillo J. M.//Ibidem. 1965. V. 4. P. 12.
 224. Hronsky V., Rakos M.//Czech. J. Phys. Ser. B. 1980. V. 30. P. 1061; 1983. V. 33. P. 1347.
- 225. Голубев В. Б., Боярчук Ю. М., Евдокимов В. Б.//ЖФХ. 1960. Т. 34. C.696.
- 226. Deen R., Scheltus P. I. T., Vries G.//J. Catal. 1976. V. 41. P. 218. Ищенко С. С. Двойной электронно-ядерный резонанс в диэлектрических и полупроводниковых кристаллах: Автореферат диссертации... д-ра физ.-мат. наук.-Киев, 1988. 227. Karyagin S. N., Kashkarov P. K., Kiselev V. F., Kozlov S. N.//Phys.
- Stat. Sol. Ser. a. 1976. V. 37. P. K17.

- 228 Таагіt B Y Lunsford J H//J Phys Chem 1973 V 77 P 780
 229 Зарифьянц Ю А, Курылев В В//ФТП 1973 Т 7 С 598
 230 Shimizu T Oozora S, Morimoto A, Kumeda M Ishii N//Phys Stat Sol Ser b 1983 V 119 P 715
 [231] Van Hooff J H C van Helden J F//J Catal 1967 V 8 P 199
 232 Trig E, Nicula A//Phys Stat Sol Ser b 1986 V 133 P 683 Iton L E Brodbeck C M Suib S L Stucky G D//J Chem Phys 1983 V 79 P 1185 Михейкин И Д, Жидомиров Г М Казанский В Б//Успехи химии
 - 1972 Т 41 С 909 233 Белецкий И П Горлов Ю И Чуйко А А//Теорет и эксперим химия 1980 Т 16 С 273
 - Шубин В Е Швец В А Казанский В Б//Кинетика и катализ 1978. T 19 C 1270
- Т 19 С 1270 Житников Р А Перегуд Д П//ФТТ 1980 Т 22 С 1956 234 Вледеlsen D К Stutzmann M//Phys Rev Ser b 1986 V 33 Р 3006 235 Глинчук М Д Дейген М Ф//ФТТ 1962 Т 4 С 2521 Ройцин А Б//Ibidem Т 4 С 2948 236 Карlan D Реррег М//Sol State Commun 1980 V 34 Р 803 Street R A//Adv Phvs 1981 V 30 Р 593 Львов В С, Третьяк О В, Коломиец И А//ФТП 1977 Т 11 С 1118 237 Гердт В П Тарасов О В, Ширков Д В//УФН 1980 Т 130 С 113 238 Дункен Х Лыгин В Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тер_М Мир 1980

- тел М. Мир 1980. 239 Горчаков В. И., Нагаев Э. Л.//Поверхность 1986. № 5 С 47 Горчаков В. И./Ibidem 1988. № 4 С 24