

РОЛЬ АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА В ПЕРЕХОДЕ ДИЭЛЕКТРИК – МЕТАЛЛ НА ПОВЕРХНОСТИ СКОЛА ГЕРМАНИЯ

Э.И.Заварицкая

Физический институт им.П.Н.Лебедева, РАН

117924 Москва, Россия

Поступила в редакцию 14 января 1993 г.

Установлено, что переход поверхности скола германия из непроводящего в металлическое состояние при низких температурах обусловлен адсорбцией молекул кислорода, в количестве меньшем 1% монослоя.

Известно, что полученные сколом кристаллов в жидком гелии поверхности германия переходят из диэлектрического в металлическое состояние после кратковременного отогрева в парах He при $T = 35 \text{ K}^{1,2}$, в то время как отогрев в сверхвысоком вакууме (при $P \ll 10^{-12} \text{ мм Hg}$) не изменяет свойств поверхности и она остается диэлектриком при нагреве вплоть до 120 K^3 . Эти опыты не оставляют сомнений в том, что вышеупомянутый Д-М переход связан с адсорбцией молекул газа. Целью настоящей работы было выяснение вопроса о том, какая именно примесь в парах гелия ответственна за этот переход.

При гелиевых температурах поверхности скола кристаллов являются объектами очень высокой чистоты, поскольку сам гелий инертен, а примеси в нем вымораживаются и выпадают в твердый осадок с ничтожно малым давлением насыщенных паров (за исключением водорода, у которого $P = 2 \cdot 10^{-7} \text{ мм Hg}$ при $T = 4 \text{ K}$). Однако, в интересующем нас случае влиянием водорода можно пренебречь, поскольку прямыми измерениями⁴ доказано, что он не играет роли в процессе превращения германиевой поверхности в двумерный металл. Что касается примесей, оказывающих влияние на поверхность Ge, то при $T = 30 \div 35 \text{ K}$ речь может идти о двух примесях – кислороде и окиси углерода, давление насыщенных паров которых при $T = 30 \text{ K}$ равно, соответственно – $1, 2 \cdot 10^{-7}$ и $7 \cdot 10^{-7} \text{ мм Hg}^5$.

Поставленную в работе задачу – определить активную примесь в Ge – удалось решить путем измерения теплоты сублимации адсорбирующего газа. Исследования проведены на образцах невырожденного германия электронного и дырочного типа с избыточной концентрацией доноров (либо акцепторов) порядка 10^{14} см^{-3} и с энергией ионизации примесей $E_i \sim 10 \text{ мэВ}$. Электропроводность этих кристаллов при $T = 4,2 \text{ K}$ не превышает величины $\sigma \sim 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Однако, при температурах $\sim 10 \text{ K}$ (и выше) величина σ возрастает на несколько порядков, что затрудняет выделение вклада поверхностной проводимости из общей проводимости образца. Эти свойства невырожденных кристаллов Ge потребовали усложнить условия эксперимента, а именно: в гелиевых парах нагревать образцы по заданной программе, а в жидком гелии фиксировать изменения поверхностной проводимости, обусловленные процедурой нагрева образцов.

Для быстрого нагрева образцов до заданной температуры в настоящей работе использовались два проволочных нагревателя, мощностью более 10 Вт, включение которых приводило к быстрому опусканию уровня гелия в криостате и к резкому нагреву образца, как только он оказывался над жидкостью,

в ее насыщенных парах. Температура образца T_i при таком нагреве варьировалась в интервале от 20 до 40 К; измерялась с помощью припаянного к образцу миниатюрного угольного термометра; время отогрева при каждой заданной температуре регулировалось в широком диапазоне значений от 1 с до $3 \div 10$ час. Процедура отогрева начиналась с минимальной заданной температуры и с минимального интервала времени нагрева; каждый последующий отогрев образца осуществлялся в условиях нарастающей продолжительности нагрева. И поскольку освободить поверхность от образующегося при этом адсорбирующего слоя не удастся ни одним из доступных нам способов, все последующие отогревы (при каждом новом значении T_i) осуществлялись на новых свежесколотых образцах, имеющих те же самые размеры и такое же расположение контактов, как и у первого образца.

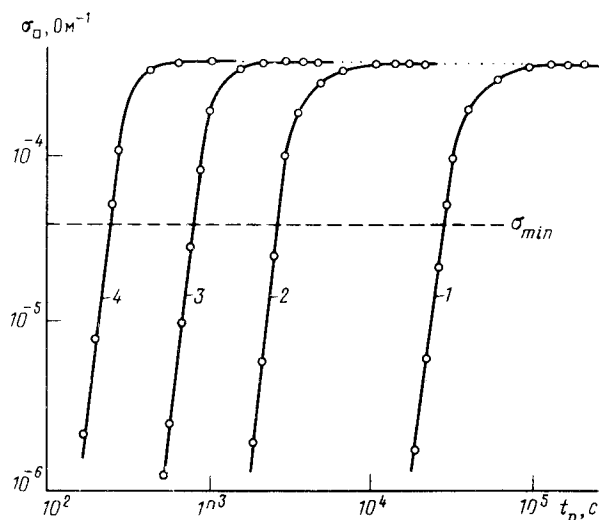


Рис.1. Зависимость удельной поверхностной электропроводности σ_0 в германии от полного времени отогрева образцов в гелиевых парах при температурах T_i , К: 1 - 29,5; 2 - 31,5; 3 - 32,5; 4 - 34

Результаты измерений представлены на рис.1, где по оси ординат отложены экспериментально измеренные значения σ_0 , а по оси абсцисс даны полные длительности нагревов, необходимые для достижения этих значений; при этом учитывалось, что каждое новое, более высокое значение $(\sigma)_n = F(t_n)$, достигается, в действительности, не только длительностью n -го нагрева, но и продолжительностью всех предыдущих, то есть временем отогрева $t_n = \sum_{i=1}^n t_i$.

Полученная таким образом зависимость поверхностной проводимости σ_0 от полного времени отогрева t_n приведена на рис.1 в виде четырех изотерм, соответствующих промежуточным отогревам при температурах: $T_1 = 29,5$ К; $T_2 = 31,5$ К; $T_3 = 32,5$ К; $T_4 = 34$ К. Штриховой линией на рис.1 отмечено значение $\sigma_{min} = e^2/h$, характерное для минимальной металлической проводимости в двумерной среде.

Из приведенных на рис.1 данных видно, что результатом отогрева свежих поверхностей германия в парах гелия при температурах около 30 К является возникновение и крутой рост поверхностной проводимости, вплоть до значений

$\sigma_0 \cong 10\sigma_{min}$. Предельное значение поверхностной проводимости в выбранном диапазоне T_i не зависит от температуры промежуточного нагрева, в то время как длительность отогрева, необходимая для достижения этого значения, резко возрастает с понижением T_i , очевидно, вследствие значительного уменьшения концентрации молекул адсорбирующего газа.

Количество молекул N , испаряющихся с поверхности жидкости (или твердого тела), как известно, определяется энергией, необходимой для преодоления сил сцепления молекул в конденсированной среде и описывается соотношением

$$N \sim \exp(-Q/RT), \quad (1)$$

где $R = 1,95$ кал/моль·К – универсальная газовая постоянная, Q – теплота сублимации адсорбирующей примеси, K -градус Кельвина.

Время t_n , необходимое для формирования адсорбирующего слоя, в условиях слабой адсорбции описывается соотношением

$$N \cdot t_n \cong \text{const} \quad (2)$$

поскольку, чем меньше концентрация молекул адсорбирующей примеси, тем продолжительнее время необходимого нагрева.

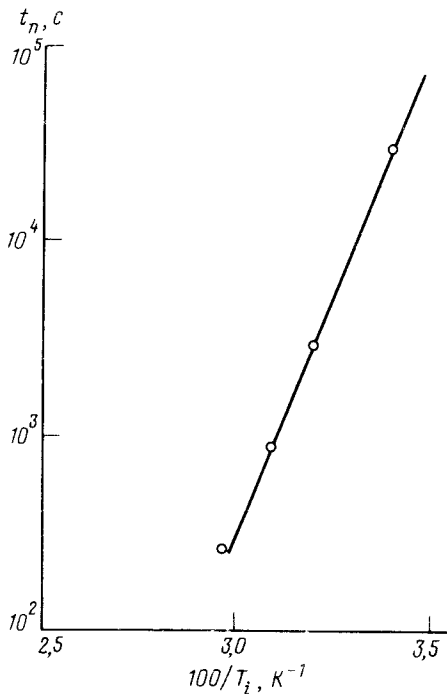


Рис.2. Температурная зависимость полного времени отогрева, необходимого для превращения приповерхностного слоя Ge в двумерный металл с проводимостью $\sigma_0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}$

Экспериментально найденная зависимость времени t_n от величины обратной температуры промежуточного нагрева, представлена на рис.2 и показывает, что рост величины t_n с понижением температуры действительно, имеет экспоненциальный вид, а величина Q , рассчитанная из наклона экспериментальной прямой, имеет значение $2,2 \cdot 10^3$ кал/моль, которое совпадает с табличным значением теплоты сублимации β -фазы твердого кислорода в области температур $24 < T < 35 \text{ K}^5$.

Детальный анализ данных, учитывающий процесс установления равновесия между твердой примесью и ее паром, а также влияние процессов диффузии ⁶, количественно подтвердил полученный результат; расчет показал также, что влиянием других компонент воздуха, в частности окиси углерода, на процесс формирования интересующего нас высокопроводящего слоя в германии можно полностью пренебречь.

Полученные в настоящей работе результаты не оставляют сомнений в том, что именно адсорбция кислорода ответственна за переход диэлектрик–металл на чистой поверхности Ge после ее отогрева в парах гелия и следствием которой является образование 2Д системы с сильным взаимодействием между носителями ⁷.

-
1. Ю.А.Осипьян, В.И.Тальянский, А.А.Харламов, Письма в ЖЭТФ **30**, 253 (1979).
 2. Б.М.Вул, Э.И.Заварицкая, Е.Г.Сокол, Письма в ЖЭТФ **30**, 517 (1979).
 3. Б.М.Вул, Э.И.Заварицкая, В.Н.Заварицкий, Письма в ЖЭТФ **34**, 371 (1981).
 4. Б.М.Вул, Э.И.Заварицкая, В.Н.Заварицкий, Письма в ЖЭТФ **35**, 209 (1982).
 5. Справочник по физико-техническим основам криогеники, под ред. М.П.Малкова. Изд.2-ое; М.: Энергия, 1973, стр.98, 161, 180.
 6. Я.де Бур, Динамический характер адсорбции, М.: ИЛД, 1962 (пер. с англ. Oxford, 1953).
 7. Э.И.Заварицкая, ЖЭТФ **93**, 952 (1987).