

## ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ СКОЛА ГЕРМАНИЯ

*Б.М.Вул, Э.И.Заварицкая, В.Н.Заварицкий*

Установлено, что высокая поверхностная электропроводность на сколах кристаллов германия возникает вследствие адсорбции молекул кислорода.

В предыдущей работе <sup>1</sup> нами было установлено, что в ультравысоком вакууме,  $p \lesssim 10^{-12}$  тор, электропроводность поверхности скола германия столь мала, что не проявляется на фоне объемной, даже после отжига до температур  $T_i \approx 120\text{K}$ , в то время как в насыщенных парах гелия поверхность становится металлически проводящей после отжига при  $T_i \approx 40\text{K}$ . Очевидно, что свежееобразованная поверхность германия сама по себе не обладает повышенной электропроводностью, и ее возникновение является результатом адсорбции молекул газа. Анализ результатов измерений, полученных в работе <sup>1</sup> показал, что определяющее влияние на поверхностную электропроводность оказывает не собственно гелий, а неустановленная примесь в нем. На возможность влияния примесей в газообразном гелии указывалось также в работе <sup>2</sup>.

Наиболее вероятными примесями к гелию могли быть водород и кислород. Целью настоящей работы было изучение влияния адсорбции этих газов на поверхностную электропроводность германия при  $T = 4,2\text{K}$ .

Исследования адсорбции водорода были проведены в том же приборе, как и при измерениях в глубоком вакууме и в разреженном гелии <sup>1</sup>. Образец германия (1) припаивался к изолированному от корпуса (2) медному хладопроводу (3) и, как показано на рис. 1, помещался между кварцевыми ножами – неподвижным (4) и подвижным (5), в герметичном контейнере внутри гелиевого криостата. Температура образца контролировалась гермометром (6), припаянным непосредственно к образцу. Провода от термометров, нагревателя (7) и образца выводились в жидкий гелий через платиновые впаи в стекле (8).

Контейнер три-четыре раза промывался водородом и перед каждой промывкой предварительно откачивался до давления  $p \approx 10^{-6}$  тор. Использовался специально очищенный водород, прошедший через систему ловушек с активированным углем и жидким азотом. Газ вводился в контейнер через трубку (9) медленно и малыми порциями. До заливки криостата жидким гелием контейнер заполнялся водородом до давления в нем около двух атмосфер при комнатной температуре. Скол кристалла производился при  $T \approx 4,2\text{K}$  ударом ножа (5), перемещавшегося с помощью сильфона (10).

При отжигах образца контейнер помещался выше уровня жидкого гелия. При этом температура в разных частях контейнера была неодинакова, но можно считать, что давление водорода в контейнере при промежуточных подогревах образца от 20 до 90K было довольно высоким, так как упругость насыщенных паров водорода равна атмосфере уже при  $T \approx 20\text{K}$ .

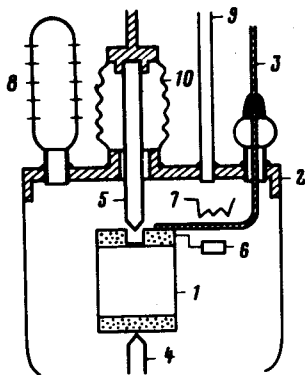


Рис. 1. Эскиз герметичного контейнера, помещаемого внутри гелиевого криостата

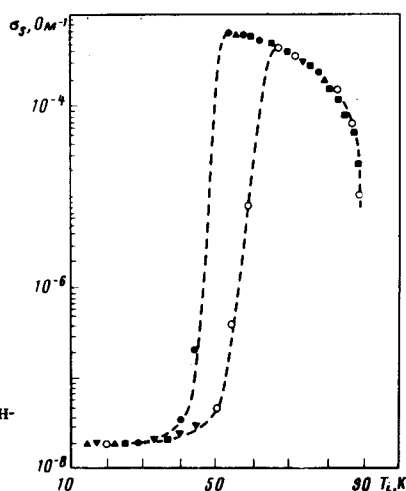


Рис. 2. Изменение поверхностной электропроводности после отжига в контейнере:  $\blacktriangle$ ,  $\blacktriangledown$ ,  $\blacksquare$  — заполненном водородом,  $\bullet$ ,  $\circ$  — — — гелием. (Время отжига при каждой температуре  $5 \div 10$  минут)

Измерения поверхностной электропроводности  $\sigma_s$  проводились всегда после охлаждения образца до  $T \approx 4,2\text{К}$ . Результаты измерений  $\sigma_s$  в зависимости от температуры промежуточного отжига в водороде приведены на рис. 2, совместно с результатами аналогичных измерений  $\sigma_s$  при заполнении контейнера газообразным гелием. Из сравнения этих данных видно, что в герметичном контейнере рост и спад поверхностной электропроводности в зависимости от температуры промежуточного отжига происходит практически одинаково, как при заполнении контейнера гелием, так и водородом.

Таким образом, можно считать установленным, что водород, также как и гелий, сам по себе не оказывает заметного влияния на поверхностную электропроводность германия.

Проведение аналогичного эксперимента в жидком гелии, но с заполнением контейнера кислородом, крайне затруднено, поскольку температура его кипения  $T_k \approx 90\text{К}$ . Поэтому в наших опытах кислород вводился непосредственно в пары гелия в верхней части криостата, где во время отжига в этом случае помещался также образец. Каждый отжиг, длительностью  $10 \div 20$  сек, производился при температуре  $T_i \approx 90\text{К}$ , после чего образец опускался в жидкий гелий для измерения электропроводности. Результаты измерения  $\sigma_s$  в зависимости от общего времени последовательных отжигов приведены на рис. 3. Как видно из этих данных, поверхностная проводимость достигает максимального значения  $\sim 3 \cdot 10^{-4} \text{Ом}^{-1}$  после отжига в течение первых  $20 \div 30$  сек. При дальнейших нагревах  $\sigma_s$  монотонно уменьшается, а после отжига в течение, примерно, двух минут электропроводность резко падает. Очевидно, что наличие кислорода в атмосфере, окружающей образец, является причиной изменения поверхностной электропроводности германия в этих опытах.

В проведенных нами ранее измерениях в парах гелия и водорода изменения электропроводности происходили, как и при специальном введении кислорода, но только за более длительное время, что можно объяснить очень низкой концентрацией примеси кислорода в использованных нами газах. Влияние кислорода подтверждается также и тем, что в диапазоне температур промежуточного отжига  $30 \leq T_i \leq 40\text{К}$ , в котором происходит резкое возрастание упругости насыщенных паров кислорода от  $10^{-7}$  до  $10^{-3}$  тор<sup>3</sup>, наблюдается также увеличение поверхностной электропроводности на четыре-пять порядков<sup>4</sup>.

Качественно сходные результаты о влиянии водорода и кислорода при комнатных температурах на поверхностную проводимость германия приведены в работах Боонстра<sup>5</sup>.

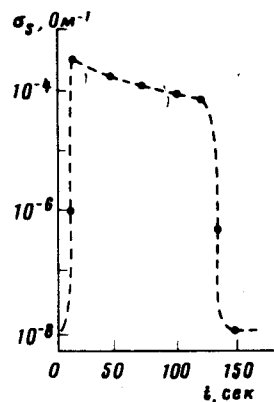


Рис. 3. Зависимость  $\sigma_s$  от общего времени последовательных отжигов поверхности при  $T_i \approx 90\text{К}$  в парах гелия с добавкой кислорода

Совокупность полученных нами экспериментальных данных укладывается в следующую физическую картину.

При сколе кристаллов в жидком гелии свежая поверхность и разорванные связи на ней возникают при такой низкой температуре, когда диффузия примесей из объема к поверхности исключена, а примеси в жидком гелии конденсируются и выпадают в осадок. В этих условиях поверхностная проводимость не наблюдается, так как разорванные связи на поверхности замыкаются. Этот процесс происходит, по-видимому, с высвобождением большей энергии, чем при возможном захвате электронов из валентной зоны кристалла.

Изменения проводимости, которые наблюдаются после промежуточных отжигов в гелии и в водороде, как уже упоминалось, можно приписать влиянию остаточной примеси кислорода в них. Это подтверждается и прямыми измерениями, проведенными при непосредственном добавлении кислорода в пары гелия. Адсорбция кислорода на поверхности германия сопровождается, очевидно, разрывом парных связей на поверхности и образованием новых комплексов, в которых одна из разорванных связей остается свободной; и на нее переходит электрон из валентной зоны кристалла, оставляя дырку в приповерхностном слое.

Переход электронов из валентной зоны ограничен возникновением электростатического поля. Предельная концентрация электронов на поверхности германия  $\sim 7 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ , что равно одному проценту атомов германия на поверхности  $\sim 7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . При этом можно считать, что кислородные комплексы распределены по поверхности довольно равномерно и относительно далеко друг от друга.

Дальнейшая адсорбция кислорода не влияет на электропроводность  $\sigma_s$ , пока взаимодействием между кислородными комплексами на поверхности можно пренебречь. Однако, при достаточно большой концентрации адсорбированного кислорода, когда кислородные комплексы оказываются по соседству, замыкание свободных связей между ними становится предпочтительней, чем захват электронов из валентной зоны. Удерживаемые ранее на этих связях электроны вытесняются обратно в валентную зону кристалла, что приводит к уменьшению концентрации свободных дырок и к исчезновению поверхностной электропроводности.

Исходя из принятой модели, можно дать качественную оценку зависимости концентрации дырок  $\mu$  у поверхности от концентрации адсорбированных на ней молекул кислорода  $n$ . Пусть концентрация адсорбирующих центров равна  $N$ , тогда общее число возможных расположений кислородных комплексов на единицу поверхности

$$C_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!}, \quad (1)$$

а число тех расположений, при которых два кислородных комплекса окажутся по соседству равно

$$C_{N-2}^{n-2} = \frac{(N-2)!}{(n-2)!(N-n)!}. \quad (2)$$

Вероятность такого расположения равна отношению

$$C_{N-2}^{n-2} / C_N^n = \frac{n(n-1)}{N(N-1)} \approx \left(\frac{n}{N}\right)^2. \quad (3)$$

Считая, что у каждого оксидного комплекса может быть четыре ближайших соседа, имеем

$$\mu = n - \frac{2n^2}{N}. \quad (4)$$

Из (4) следует, что максимальная концентрация дырок  $\mu_m \approx 7 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  достигается при значениях

$$n_1 \approx \mu_m \quad \text{и} \quad n_2 \approx \frac{N}{2}. \quad (5)$$

при концентрации адсорбированного кислорода  $n < n_1$  число дырок растет пропорционально  $n$ , так как отношение  $n/N \ll 1$ . В интервале, когда  $n_1 < n < n_2$ , концентрация дырок остается равной  $n_m$  из-за ограничения, налагаемого действием приповерхностного электрического поля. При  $n > n_2$  электроны, ранее захваченные поверхностью, все в большей мере вытесняются обратно в валентную зону, и концентрация дырок  $n \rightarrow 0$ . Если принять, что величина  $N$  равна числу поверхностных атомов германия, тогда доля монослоя, достаточная для исчезновения дырок, равна  $2/k$ , где  $k$  — число возможных соседей у оксидного комплекса.

Проведенные исследования позволили уточнить физическую картину изучаемых явлений, сложившуюся на основе первых работ.

#### Литература

1. Вул Б.М., Заварицкая Э.И., Заварицкий В.Н. Письма в ЖЭТФ, 1981, 34, 371.
2. Аристов В.Ю., Тальянский В.И., Харламов А.А. Письма в ЖЭТФ, 1981, 34, 335.
3. Справочник по физико-техническим основам криогеники. Под редакцией М.П.Малкова. Изд. 2-е перераб. и доп. М.: "Энергия", 1973, стр. 102.
4. Вул Б.М., Заварицкая Э.И., Сокол Е.Г. Письма в ЖЭТФ, 1979, 30, 517.
5. Боонстра А. Поверхностные свойства германия и кремния. М.: Мир, 1970. (Перевод: Boonstra A.H. "Some investigations on Germanium and Silicon Surfaces" Philips Research Reports, Suppl, №3, 1968).

Физический институт  
им. П.Н.Лебедева  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
29 января 1982 г.