

В. Д. КАЗАРИЦКИЙ, С. Н. КОЗЛОВ, В. Ф. КИСЕЛЕВ,
Ю. Ф. НОВОТОЦКИЙ-ВЛАСОВ

ВЛИЯНИЕ АНИОН- И КАТИОН-РАДИКАЛЬНЫХ ФОРМ АДСОРБЦИИ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ГЕРМАНИЯ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 21 V 1970)

Одной из основных задач исследования электронных процессов на реальной поверхности таких практически важных полупроводников, как германий и кремний, является выяснение механизма обмена зарядами между полупроводником и молекулами, адсорбированными на поверхности окисной пленки $\text{GeO}_2(\text{SiO}_2)$. Ранее (¹⁻³) мы рассмотрели случай зарядения поверхности при адсорбции некоторых кислород- и азотсодержащих молекул-лигандов, образующих координационные связи с координационно-ненасыщенными на поверхности атомами Ge. В этом случае имеет место частичное затягивание неподеленной пары электронов лиганда на $4d$ -орбитали германия (эффективный отрицательный заряд на атоме Ge $\delta < q$, где q — заряд электрона) и о зарядении поверхности можно судить только на основании электрофизических измерений. Весьма перспективно для исследования электронного обмена в системе твердое тело — адсорбируемое вещество использовать молекулы, образующие комплексы с переносом заряда (к.п.з.), когда имеет место полный перенос заряда между молекулой и адсорбционным центром ($\delta \rightarrow q$). О возникновении к.п.з. можно судить по оптическим спектрам адсорбированных молекул и, в случае достаточного разделения зарядов, по спектрам э.п.р. образующихся ион-радикалов. Первые и наиболее подробные исследования в этом направлении были выполнены академиком А. Н. Терениным и его учениками (⁴⁻⁷). Основное внимание в этих работах было обращено на изучение электронного состояния молекул, образующих к.п.з., сведения о соответствующих изменениях электрофизических параметров поверхности получались на основе данных по фото-э.д.с. и фотопроводимости (^{6, 7}). В случае поликристаллических порошков, используемых в этих работах, данные фотоэлектрических измерений могут дать только качественные сведения о зарядении поверхности при адсорбции.

В настоящей работе мы исследовали методом эффекта поля изменения заряда в быстрых (ΔQ_{fs}) и медленных (ΔQ_{sl}) состояниях на реальной поверхности монокристалла n -германия (сопротивление $\rho = 27$ ом·см) при адсорбции n -бензохинона (n -БХ) и дифениламина (ДФА), способных образовывать к.п.з. (¹⁻⁸). Параллельно электрофизическим измерениям, на порошках германия, полученных дроблением части монокристалла по методике (²), были измерены спектры э.п.р. от анион- и катион-радикалов, возникающих при адсорбции n -БХ (⁹) и ДФА. Удельные поверхности порошков (S) составляли от 0,2 до 5 м²/г. Исследовалась также адсорбция на порошке GeO_2 ($S = 5$ м²/г) (¹⁰). n -БХ и ДФА дважды перегонялись в вакууме. Измерения спектров э.п.р. проводились на радиоспектрометре РЭ-1301. Перед началом опытов монокристалл и порошки Ge откачивались в вакууме 10^{-6} тор при 600° К. При этих температурах координационно-ненасыщенные центры в основном освобождены от адсорбированной воды (²).

Адсорбция паров *n*-БХ (равновесное давление $p = 2 \cdot 10^{-1}$ тор) приводит к быстрому (за время < 2 мин.) отрицательному зарядению поверхности германия, поверхностный потенциал сдвигается на $9 kT/q$ в отрицательную область — рис. 1, А. Это изменение соответствует появлению на поверхности дополнительного заряда $\Delta Q_s = \Delta Q_i + \Delta Q_{ss} = 2,5 \cdot 10^{11}$ эл. · см⁻². Изменение наклона кривых захвата (рис. 1А), рассчитанных из эффекта поля на синусоидальном сигнале, говорит о возрастании числа быстрых состояний при адсорбции (рис. 1В). Однако зарядение поверхности не удается полностью объяснить локализацией заряда на них. Зарядение обусловлено в основном медленными состояниями, появившимися в результате адсорбции *n*-БХ, соответственно кинетика медленной релаксации после адсорбции ускоряется более чем на порядок. При 300° К адсорбция в значительной степени необратима. Откачка в течение нескольких суток уменьшает заряд поверхности до $\Delta Q_s = 1,5 \cdot 10^{11}$ эл. · см⁻².

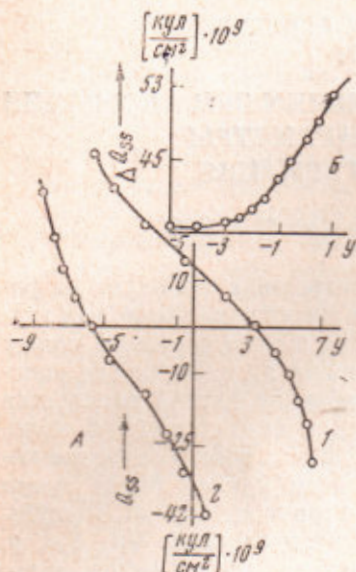


Рис. 1. Захват заряда на поверхностные состояния. А — зависимость захваченного заряда от поверхностного потенциала; 1 — до напуска *n*-БХ, 2 — через 1,5–2 мин. после напуска *n*-БХ ($p = 2 \cdot 10^{-1}$ тор); В — зависимость заряда, дополнительно захваченного, на поверхностные состояния в результате адсорбции *n*-БХ. Точки — экспериментальные данные, сплошная кривая — теоретическая зависимость ($N_t = 1,2 \cdot 10^{11}$ см⁻²; $E_t - E_i = 1$ кТ)

При адсорбции *n*-БХ ($p = 2 \cdot 10^{-1}$ тор) наблюдалось возникновение бесструктурного сигнала э.п.р. с шириной линии $\Delta H = 7-8$ эрст., $g = 2,004$ (рис. 2А). Концентрация спинов при 300° К равна $N_s \approx 2 \cdot 10^{11}$ см⁻², что близко к полному числу зарядов ΔQ_s , локализованных на поверхности. Кинетика возникновения сигнала не сильно отличалась от кинетики заряжения поверхности. При охлаждении образца до 77° К ширина линии не менялась, а интенсивность линии изменялась по закону, близкому к закону Кюри. Концентрация спиновых центров, как и заряд ΔQ_s , при откачке изменяется незначительно. Все это указывает на достаточно прочные связи возникших анион-радикалов с поверхностью. Параметры линии э.п.р. удивительно хорошо совпадают с параметрами линии от анион-радикалов (*n*-БХ)⁻, адсорбированных на различных диэлектриках (Al_2O_3 , $xAl_2O_3 \cdot ySiO_2$, MgO, NaF) и полупроводниках (ZnO, TiO₂, CdS, TiI) (⁴⁻⁸). Это говорит о том, что сигнал определяется неспаренным электроном

n-БХ, достаточно делокализованным внутри молекулы и слабо взаимодействующим с адсорбционным центром.

Представляет интерес выяснить, какую роль в образовании анион-радикалов играют сам полупроводник и его окисная пленка (GeO₂). Опыт показал, что адсорбция *n*-БХ на чистом GeO₂ приводит к появлению сигнала э.п.р., аналогичного сигналу на Ge (рис. 2А), однако концентрация спиновых центров оказалась на порядок ниже ($N_s \approx 10^{10}$ см⁻² при 300° К).

Прогревы образцов германия в парах *n*-БХ приводят к возрастанию концентрации спиновых центров (рис. 3). Аналогичное возрастание интенсивности сигнала э.п.р. при прогревах ZnO с адсорбированным фторанидом наблюдалось в работе (⁵). Наблюдавшееся авторами (⁸) изменение формы линии при прогревах в нашем случае не имело места. Данные эффекта поля показали, что заряд поверхности Q_s при прогревах не изменяется. По-видимому, часть адсорбированных молекул *n*-БХ, проникая через поры окисной пленки германия, располагается в непосредственной близости от границы Ge — GeO₂. Эти молекулы уже при 300° К образуют

к.п.з. с краевыми атомами германия, например, по схеме рис. 2А и создают новые поверхностные состояния. В зависимости от окружения адсорбционного центра, это могут быть медленные или быстрые состояния. Кроме того, локальные кристаллические поля, возникшие при образовании к.п.з., могут изменить параметры уже имеющихся дефектов на границе раздела Ge — GeO₂, превратив их в центры захвата. В обоих случаях отрицательный заряд поверхности увеличится, что соответствует экспериментальным данным. Значительно меньшая часть адсорбированных при 300° К молекул *n*-БХ, располагаясь на внешней поверхности окисной пленки, образует анион-радикалы путем захвата электронов из дефектов пленки (*N_s* в случае GeO₂ ≈ 10¹⁰ см⁻²). Рост концентрации спиновых центров при прогревах (рис. 3), скорее всего, связан с активационными электронными переходами в окисле. Концентрация спинов на порошке GeO₂ при прогревах от 300° К до 600° К также возрастала более чем на порядок. Не исключено, что рост *N_s* при прогревах частично связан с образованием новых химических комплексов (*).

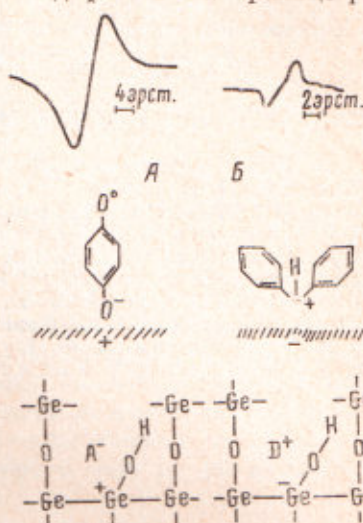


Рис. 2. Сигналы э.п.р. и возможные модели центров адсорбции *n*-БХ (А) и ДФА (Б) на поверхности германия

Адсорбция ДФА при 300° К приводила к положительному зарядению поверхности, $\Delta Q_s = 9 \cdot 10^{10}$ эл.см⁻² и к появлению длинновременной релаксации в эффekte поля. После прогрева в атмосфере ДФА до 600° К наблюдалось увеличение поверхностного заряда до $\Delta Q_s = 2,3 \cdot 10^{11}$ эл.см⁻². При этом существенно возрастала концентрация медленных состояний, длинновременная релаксация ускорялась на порядок. Адсорбция ДФА обратима в большей степени, чем *n*-БХ. Откачка в течение нескольких суток приводит к уменьшению заряжения поверхности почти до первоначального (до адсорбции) значения. Одновременно на порядок замедляются длинновременные процессы в эффekte поля.

После адсорбции ДФА при 300° К сигнал э.п.р. не был обнаружен. Прогрев при 600° К приводил к возникновению бесструктурного сигнала с $\Delta H = 3,5$ эрст. и $g = 2,004$ (рис. 2Б). Концентрация спинов $N_s = 8 \cdot 10^{10}$ см⁻² близка к величине ΔQ_s *.

В (11) было показано, что адсорбция ДФА на TiO₂ при температуре выше 420° К не приводит к возникновению сигнала э.п.р. Только при сообщении системы с воздухом возникал широкий сигнал, который авторы связывают с переходом электронов от ДФА на кислород, с образованием радикальной формы кислорода. В нашем случае сигнал не связан с присутствием кислорода. Пуск воздуха не изменял сигнала э.п.р. от ДФА, адсорбированного на германии.

Молекула амина, располагаясь вблизи границы Ge — GeO₂, может вступить в донорно-акцепторную связь с краевыми атомами Ge, например по схеме рис. 2Б. Локализация дырок на поверхности будет способствовать

широкий сигнал, который авторы связывают с переходом электронов от ДФА на кислород, с образованием радикальной формы кислорода. В нашем случае сигнал не связан с присутствием кислорода. Пуск воздуха не изменял сигнала э.п.р. от ДФА, адсорбированного на германии.

* Совпадение *N_s* и ΔQ_s следует считать весьма хорошим, учитывая, что 1) поверхность порошка (на котором измерялось *N_s*) не идентична поверхности монокристалла; 2) величина ΔQ_s рассчитывалась, исходя из величины геометрической поверхности кристалла, без учета шероховатости.

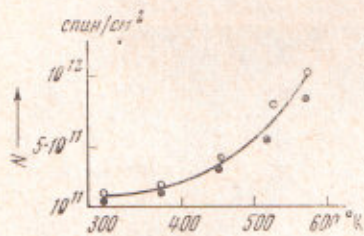


Рис. 3. Зависимость концентрации анион-радикалов (*n*-БХ) от температуры адсорбции

затягиванию неподделенной пары электронов азота на свободные $4d$ -орбитали Ge, при этом может осуществиться полный перенос электрона с образованием катион-радикала. Интересно отметить, что при адсорбции как акцепторных, так и донорных молекул зарядение поверхности по абсолютной величине оказывается близким.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
20 IV 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Ф. Киселев, ДАН, 176, 124 (1967). ² V. F. Kiselev, S. N. Kozlov et al., Surf. Sci., 11, 111 (1968). ³ С. Н. Козлов, В. Ф. Киселев и др., Кинетика и катализ, 11 (1970). ⁴ А. Н. Теренин, Пробл. кинетики и катализа, 12, 27 (1968). ⁵ Ю. Д. Пименов, В. Е. Холмогоров, А. Н. Теренин, ДАН, 163, 935 (1965). ⁶ Ю. Д. Пименов, ДАН, 176, 135, 556 (1967). ⁷ Ю. Д. Пименов, В. Е. Холмогоров, Кинетика и катализ, 10, 169 (1969). ⁸ H. Hermann, E. Eisenbraun, H. Joachim, Zs. Naturforsch., 23a, № 10, 1689 (1968). ⁹ С. Н. Козлов, Ю. Ф. Новотцкий-Власов и др., Физика и техника полупроводников, 4, № 2, 356 (1970). ¹⁰ Р. В. Прудников, В. Ф. Киселев, М. М. Егоров, ДАН, 166, 395 (1966). ¹¹ Ю. Д. Пименов, В. Е. Холмогоров, Оптика и спектроскопия, 20, 1090 (1966).