

Р. Х. БУРШТЕЙН и Л. А. ЛАРИН

ВЛИЯНИЕ АДСОРБИРОВАННОГО КИСЛОРОДА НА РАБОТУ ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА ИЗ ГЕРМАНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 7 X 1959)

Исследованию влияния адсорбированных газов на работу выхода электрона из германия был посвящен ряд работ (¹⁻⁴). Однако они не сопровождались исследованием адсорбции кислорода на германии и поэтому, при изменении контактной разности потенциалов, не могли быть выявлены специфические особенности процесса. В предыдущей работе нами была исследована кинетика адсорбции кислорода на германии (⁵). Для выяснения влияния различных стадий хемосорбции кислорода на поверхностные свойства нами было исследовано влияние адсорбированного кислорода на работу выхода электрона из германия.

Для измерения контактной разности потенциалов в нашей работе был использован метод вибрирующего конденсатора Кельвина. Основным недостатком данного метода при использовании его для адсорбционных измерений является адсорбция газов как на исследуемом электроде, так и на электроде сравнения, что препятствует получению правильных результатов по влиянию адсорбированных газов на работу выхода электрона. С целью устранения указанного недостатка был использован разработанный нами ранее прибор (⁶), в котором электрод сравнения опаян стеклом. Так как адсорбция ряда газов на стекле значительно меньше, чем на металлах, то такой электрод сравнения является более стабильным. Для устранения помех прибор после нагрева при 400° хранился в экроне. Использование прибора с остекленным электродом сравнения позволило исследовать влияние адсорбированного кислорода на работу выхода электрона из германия в широком интервале температур.

Способ очистки поверхности германия описан в работе (⁵). Наши исследования показали на ряде образцов *n*- и *p*-германия различной проводимости, что во всех случаях чистая поверхность германия имела весьма постоянную контактную разность потенциалов по отношению к электроду сравнения.

Работа выхода электрона как из *n*-, так и из *p*-германия была на 0,73—0,75 в меньше работы выхода из электрода сравнения. Отсутствие заметной разности в работе выхода электрона ($\pm 0,02$ в) при наличии значительной разницы в положении уровня Ферми для *n*- и *p*-германия объясняется большой плотностью поверхностных состояний (⁷). Результаты, полученные при исследовании изменения контактной разности потенциалов поверхности

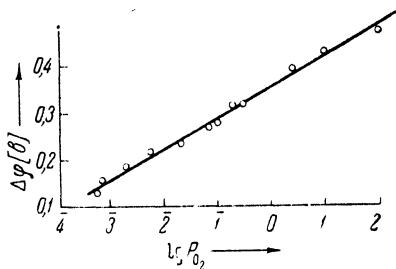


Рис. 1. Изменение контактной разности потенциалов между германием и электродом сравнения от логарифма давления кислорода

германия в процессе адсорбции кислорода при разных давлениях, приведены на рис. 1. Эти данные относятся к образцу германия *n*-типа $\rho = 20$ ом · см. Аналогичные (в пределах $\pm 0,02$ в) результаты были получены и на других образцах германия *n*- и *p*-типа различной проводимости.

Влияние адсорбированного кислорода на работу выхода исследовалось в интервале давления от 10^{-3} до 100 мм рт. ст. При каждом давлении измерение контактной разности потенциалов производилось в течение 20 мин.

Из полученных данных следует, что работа выхода электрона из *n*- и *p*-германия увеличивается при адсорбции кислорода. Зависимость между контактной разностью потенциалов и логарифмом давления кислорода в значительном интервале давлений выражается прямой линией.

Сопоставление данных по измерению работы выхода с данными адсорбционных измерений свидетельствует о том, что быстрая стадия адсорбции кислорода на германии, которая соответствует образованию монокристаллического слоя и уже при давлении 10^{-3} мм рт. ст. заканчивается в течение не более 5 мин., приводит к изменению контактной разности потенциалов на 0,15 в. При дальнейшем увеличении давления, а следовательно, и увеличении количества адсорбированного кислорода, соответствующего медленной стадии, работа выхода продолжает расти и при давлении 100 мм увеличивается на 0,48 в. Полученные нами данные не находятся в соответствии с данными Диллона ⁽²⁾, из которых следует, что максимальное увеличение работы выхода электрона на 0,2 в наблюдается при давлении $P_{O_2} = 10^{-6}$ мм; при $P_{O_2} = 10^{-5}$ мм работа выхода электрона уменьшается на 0,1 в, а дальнейшее увеличение давления не оказывает влияния на работу выхода электрона. По данным Диллона и Фарнswortha ⁽³⁾, при адсорбции кислорода работа выхода увеличивается на 0,2 в. При изменении давления, по мнению авторов, контактная разность потенциалов не изменяется. Однако эти авторы варьировали давление лишь от $1 \cdot 10^{-7}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ мм. В этих условиях медленную стадию адсорбции трудно наблюдать.

По нашим данным, для завершения медленной стадии хемосорбции кислорода при давлении 0,07 мм требуется несколько суток. При повышении давления скорость медленной стадии увеличивается пропорционально $P^{0,52}$ ⁽⁸⁾. Этим можно объяснить изменение контактной разности потенциалов с увеличением давления. Изменение контактной разности потенциалов при завершении быстрой стадии меньше, чем соответствующее медленной адсорбции. Полученные данные приводят к выводу, что при образовании второго слоя на поверхности германия образуется новое соединение. Если предположить, что быстрая стадия хемосорбции соответствует реакции



то медленная стадия адсорбции, по-видимому, связана с образованием на поверхности германия слоя GeO_2 по реакции



Из данных, полученных при изменении контактной разности потенциалов, следует, что кислород, адсорбированный на поверхности германия при давлении до 10 мм, адсорбируется необратимо. Об этом говорит тот факт, что обезгаживание до 10^{-6} мм после адсорбции кислорода не приводит к изменению контактной разности потенциалов. Однако в тех случаях, когда исследовалось влияние адсорбированного кислорода на контактную разность потенциалов при давлении порядка 100 мм и более, наряду с необратимой адсорбцией наблюдалась также обратимая адсорбция, оказывающая некоторое влияние на контактную разность потенциалов. Так, например, после адсорбции при $P_{O_2} = 100$ мм обезгаживание приводило к уменьшению работы выхода электрона на 0,04—0,05 в, что, возможно, связано с физической адсорбцией кислорода на поверхности окисла.

С целью исследования поведения кислорода, хемосорбированного на германии при разных температурах, на поверхности германия было адсор-

бировано определенное количество кислорода при комнатной температуре. Измерялась контактная разность потенциалов между германием и электродом сравнения, а затем германий с хемосорбированным кислородом прогревался при разных температурах в отсутствие кислорода в газовой фазе. После прогрева в течение 1 часа прибор, в котором находился германий, охлаждался до комнатной температуры и снова измерялась контактная разность потенциалов. Результаты, полученные при исследовании влияния температуры прогрева германия с хемосорбированным кислородом на работу выхода электрона, приведены на рис. 2. Из полученных результатов следует, что после прогрева (при температурах 100—400°) германия, на поверхности которого имеется слой хемосорбированного кислорода, работа выхода электрона уменьшается (рис. 2, 1), что можно объяснить как проникновением кислорода в германий, так и испарением окиси германия с поверхности, либо разложением поверхностного окисла. При прогреве до 200° работа выхода на 0,2 в меньше, чем до прогрева. После прогрева при 400° работа выхода лишь на 0,08 в выше, чем у чистой поверхности германия.

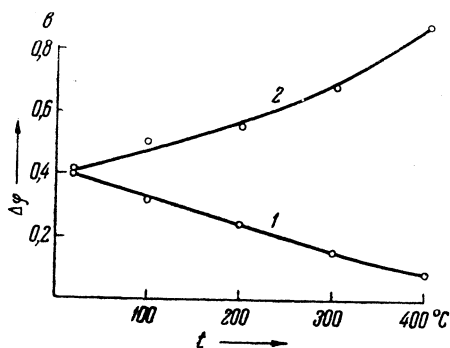


Рис. 2. Изменение контактной разности потенциалов поверхности германия, на которой хемосорбирован кислород, от температуры прогрева. 1 — в вакууме $1 \cdot 10^{-6}$ мм; 2 — в кислороде 5—6 мм

Эти данные находятся в соответствии с данными Шлиера и Фарнswortha⁽⁹⁾, которые методом электронной дифракции показали, что после прогрева при 500° в вакууме германия, на котором хемосорбирован кислород, как бы происходит очистка поверхности германия. Однако десорбции кислорода при 400°, на основе наших данных по изменению давления, не происходит. Удаление GeO с поверхности при 400°, по данным Вольского⁽¹⁰⁾, также не происходит. Наши адсорбционные измерения показали, что после прогрева при 400° германия, на котором закончена быстрая и медленная адсорбция, при комнатной температуре снова происходит медленная адсорбция кислорода⁽⁶⁾. Так как десорбции кислорода при прогреве не происходит, то можно считать, что при прогреве происходит реакция



Образовавшаяся GeO при соприкосновении с кислородом при комнатной температуре снова превращается в GeO₂.

Таким образом, при прогреве германия до 400° в вакууме не происходит очистки поверхности от хемосорбированного кислорода, а происходит изменение характера связи кислорода с германием. На этом основании изменение контактной разности потенциалов при прогреве можно объяснить реакцией 3.

Иные результаты получаются при прогреве германия в присутствии некоторого количества кислорода в газовой фазе (5 мм). Эти данные приведены на кривой 2 рис. 2. Из этих данных видно, что по мере повышения температуры прогрева работа выхода электрона из германия возрастает на 0,9 в после прогрева при 400°, что, по-видимому, свидетельствует об увеличении толщины окисного слоя GeO₂.

Таким образом, из наших опытов следует, что работа выхода электрона из германия продолжает изменяться даже при наличии нескольких окисных слоев на поверхности. Эти данные находятся в соответствии с полученными нами ранее данными по поглощению кислорода на железе и могут быть объяснены в соответствии с представлениями Мотта⁽¹¹⁾ о диффузии атомов металла, в данном случае полупроводника, на поверхность окисла.

Выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за участие в обсуждении результатов этой работы.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
7 X 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Brattain, I. Bardeen, Bell Syst. Techn. J., **32**, 1 (1953). ² J. A. Dillon, Bull. Am. Phys. Soc., **1**, 53 (1958). ³ J. A. Dillon, H. E. Farnsworth, J. Appl. Phys., **28**, 174 (1957). ⁴ В. И. Ляшенко, В. Г. Литовченко, ЖТФ, **28**, 447, 454 (1958). ⁵ Р. Х. Бурштейн, Л. А. Ларин, Г. Ф. Воронина, ДАН, **130**, № 4 (1960). ⁶ Р. Х. Бурштейн, Л. А. Ларин, ЖФХ, **32**, 194 (1958). ⁷ I. Bardeen, J. Phys. Rev., **71**, 717 (1947). ⁸ M. Green, J. A. Kafalas, P. H. Robinson, Semiconductor Surface Physics, 1956, p. 349. ⁹ R. E. Schlier, H. E. Farnsworth, Semiconductor Surface Physics, 1956, p. 3. ¹⁰ S. P. Wolfsky, J. Appl. Phys., **29**, 1132 (1958). ¹¹ N. F. Mott, Trans. Far. Soc., **43**, 422 (1947).