

узкий пик, обусловленный начальной стадией образования г. п. у. кобальта. Сателлитные линии и размытие главной резонансной линии, по нашему мнению, вызваны присутствием атомов железа и бора в малоупорядоченных окружениях г. п. у. кобальта. Резкое уменьшение интенсивности линий, приписываемых резонансу ядер кобальта в аморфном состоянии, можно объяснить не только относительным уменьшением интенсивности при нормировке к максимальной интенсивности линии г. п. у. кобальта, но и перераспределением атомов аморфной фазы с образованием также других локальных окружений типа кристаллической структуры Co_2V .

Таким образом, проведенные нами эксперименты показывают, что в аморфном сплаве $\text{Co}_{75}\text{Fe}_5\text{V}_{20}$ уже в исходном состоянии существуют кластеры атомов с относительно хорошо определенным упорядочением типа кристаллической структуры Co_3V . Избыточные атомы кобальта выделяются, образуя аморфный кобальт. Отжиг при 250°C приводит к интенсивному образованию кристаллического г. п. у. кобальта.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность д-ру Ю. Шнайдеру (ГДР) за предоставление образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Zaveta K., Springmann B., Schneider J., Kratochvilova E. In: Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals. Sendai, 1981, p. 523.
- [2] Takahashi M., Kim Ch. O., Koshimura M., Suzuki T. Japan J. Appl. Phys., 1978, 17, p. 1911.
- [3] Raj K., Durand J., Budnick J. I., Skalski S. J. Appl. Phys., 1978, 49(3), p. 1671.
- [4] Durand J., Panissod P., Aliaga Guerra D., Qachaon A. In: Proc. Conf. on Metallic Glasses. Budapest, 1980, p. 41.
- [5] Shinohara T., Watanabe H. J. Phys. Soc. Japan, 1965, 20, p. 2020.
- [6] Kasaya M., Hihara T., Koi Y. J. Phys. Soc. Japan, 1973, 34, p. 63.
- [7] Durand J., Lapierre M. F. J. Phys. F: Metal Phys., 1976, 6, p. 1185.

Поступила в редакцию
13.06.84

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1985. Т. 26, № 3

УДК 621.315.592

ЭФФЕКТ НАКОПЛЕНИЯ ЗАРЯДА ПРИ ПРИЛОЖЕНИИ К ПОЛУПРОВОДНИКУ ПОПЕРЕЧНОГО ПЕРЕМЕННОГО ПОЛЯ

В. Ф. Киселев, В. А. Матвеев

(кафедра общей физики для химического факультета)

Уже в ранних исследованиях эффекта поля в германии отмечалось, что при длительном воздействии на образец синусоидального или импульсного электрического поля имеет место накопление на поверхности медленно релаксирующего заряда Q_n [1—3]. Аналогичное накопление заряда наблюдалось и в экспериментах с кремнием [4]. Это явление получило название эффекта накопления (ЭН) [5]. Имеются различные точки зрения на происхождение ЭН. Допускается присутствие на поверхности «промежуточных» поверхностных состояний, чьи времена релаксации заряда сравнимы с полупериодом переменного поля [5]. В [2, 5] накопление отрицательного заряда объясняется стимулированной полем десорбцией донорных молекул воды с поверхности. ЭН положительного заряда связывается в работе [3] с выбросом электронов из медленных состояний в окисной пленке в разрешенные зоны полупроводника. С целью получения более однозначной инфор-

мации о механизме ЭН мы в настоящей работе подробно исследовали кинетику накопления и стекания заряда, а также зависимости ЭН от концентрации адсорбированных молекул, амплитуды и частоты переменного поля.

Измерения ЭН проводились с помощью эффекта поля на большом синусоидальном сигнале, сопряженного с измерениями стационарной фотопроводимости [5]. Исследовалась реальная поверхность (111) вы-

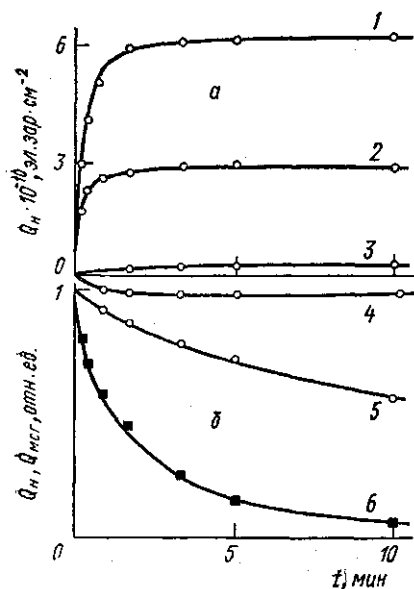


Рис. 1. Кинетика нарастания (а) и спада (б) заряда на реальной поверхности германия при эффекте накопления (Q_n) и в медленных состояниях МСГ ($Q_{мсг}$): Q_n — при переменном сигнале (2, 4, 5), при модуляции отрицательным (1) и положительным (3) постоянным потенциалом; $Q_{мсг}$ — после выключения постоянного поля (6); измерения при давлении паров воды 10 Па (1—3, 5, 6), на дегидратированных образцах (4)

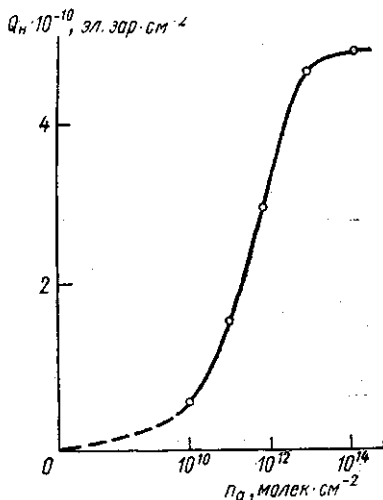


Рис. 2. Зависимость Q_n от концентрации адсорбированных молекул воды n_a ($\sim U=375$ В)

сокоомного германия ($\rho=27-30$ Ом·см), травленного в перекисном травителе с добавкой щелочи. Адсорбатами являлись бидистиллированная вода, аммиак, пиридин и диэтиловый эфир. Очистка последних, как и в [6], осуществлялась многократ-

ными перегонками и пропусканием паров через цеолитовую ловушку. Концентрация адсорбированных молекул оценивалась по соответствующим изотермам адсорбции на дисперсной двуокиси кремния. Как было показано в [7], удельные изотермы обратимой адсорбции указанных выше паров близки для гидратированных поверхностей GeO_2 и SiO_2 . Вакуумная адсорбционная установка и методика напуска паров в измерительную ячейку были те же, что и в [6]. Все измерения проводились при 300 К.

Как видно из рис. 1, а, приложение поперечного синусоидального поля к образцу в атмосфере паров воды (10 Па) в полном соответствии с работами [1—3] сопровождалось накоплением положительного заряда на поверхности. Величина Q_n возрастала с увеличением концентрации адсорбированных молекул (n_a) на поверхности (рис. 2). Нам удалось наблюдать незначительное накопление отрицательного

заряда (см. рис. 1) на образцах, длительное время дегидратированных при 500 К в высоком вакууме. После напуска паров воды до давления 10^{-2} Па знак ЭН менялся на положительный. ЭН почти линейно возрастал с увеличением напряжения на полевом электроде в диапазоне 50—400 В.

Далее мы исследовали влияние на ЭН постоянного модулирующего поля. В этих экспериментах сначала включалось постоянное поле. После релаксации заряда медленных состояний на границе раздела Ge—GeO₂ (МСГ) к новому равновесному заряду $Q_{\text{мсг}}$ включалось переменное поле $\sim U$. За начало отсчета Q_n принималась величина $Q_{\text{мсг}}$. Из рис. 1, а видно, что при отрицательном знаке постоянного поля на электроде, отвечающего обогащению поверхности дырками, ЭН увеличивался. Изменение знака поля резко уменьшало Q_n .

При исследованных частотах переменного поля заметного накопления заряда на МСГ не происходит. Эти состояния характеризуются крайне малыми сечениями захвата носителей заряда $S_{n,p} \approx 10^{-27}$ — 10^{-28} см². Однако когда на поверхности накапливается медленно релаксирующий положительный заряд Q_n , на МСГ возникает компенсирующий отрицательный заряд, частично экранирующий заряд $Q_{\text{мсг}}$. В эксперименте мы фиксируем разность указанных зарядов.

После выключения переменного поля накопленный заряд Q_n медленно релаксировал к исходному значению (см. рис. 1, б). Оказалось, что кривая кинетики спада Q_n после выключения переменного поля хорошо спрямляется в координатах уравнения Балагурова—Вакса (рис. 3), которое хорошо описывает хаотическое блуждание частиц на поверхности с пуассоновским распределением ловушек [8]:

$$\Delta Q_n / Q_n^0 = \exp(-\alpha_{\text{БВ}} t^{0.5}). \quad (1)$$

Измерения медленной релаксации заряда в МСГ $Q_{\text{мсг}}$, проведенные после выключения постоянного поля в тех же условиях и при тех же исходных потенциалах поверхности Y_s , что и в случае измерения ЭН, показали, что заряд в МСГ релаксирует более быстро, чем Q_n (см. рис. 1, б). В полном согласии с многочисленными литературными данными (см., например, [9]) кривая кинетики спада $Q_{\text{мсг}}$ на рис. 1, б хорошо спрямляется в координатах уравнения Коца (см. рис. 3):

$$\Delta Q_{\text{мсг}} / Q_{\text{мсг}}^0 = \exp(-\alpha_K t^{0.3}). \quad (2)$$

Как следует из рис. 3, параметры уравнений (1) и (2) $\alpha_{\text{БВ}}$ и α_K зависят от концентрации адсорбированных молекул n_a .

Из рис. 3 видно, что кинетика изменения $Q_n(t)$ отлична от релаксации заряда МСГ $Q_{\text{мсг}}(t)$. Дополнительное подтверждение этому дали измерения кривых захвата носителей заряда на быстрые поверхностные состояния $Q_{\text{бпс}}(t)$. Ранее в работе [5] отмечалось, что ЭН сопровождается ростом концентрации быстрых состояний, в том числе и рекомбинационных. Мы исследовали кинетику этого процесса. Оказалось, что кинетика спада $Q_{\text{бпс}}(t)$ (при $Y_s = +3 \text{ кТ/}q$) практически совпадает с кинетикой спада $Q_n(t)$, аппроксимированной в координатах уравнения (1) (см. рис. 3). В отличие от [2, 5] мы не наблюдали заметных изменений скорости поверхностной рекомбинации S при ЭН. Заряджение МСГ при включении постоянного поля не влияло на спектр быстрых поверхностных состояний.

К неожиданным результатам привели исследования ЭН в парах NH₃, C₆H₅N и (C₂H₅)₂O. Пары этих веществ напускались в измерительную ячейку после тщательного обезвоживания поверхности образ-

ца при 500 К в вакууме 10^{-5} Па. ЭН полностью отсутствовал при изменении давления NH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ от 10^{-2} до 10^3 Па.

Все перечисленные выше закономерности ЭН трудно объяснить предлагаемыми в литературе механизмами этого явления [2, 3, 5]. ЭН не может быть связан с предполагаемыми в [3] туннельными переходами между МСГ и полупроводником. Против этого говорят различные законы релаксации заряда $Q_n(t)$ и $Q_{\text{мсг}}(t)$ (см. рис. 3), а также отсутствие ЭН в парах аммиака, пиридина и диэтилового эфира. Напомним, что большая часть МСГ имеет адсорбционное происхождение [9]. Адсорбция донорных молекул H_2O ,

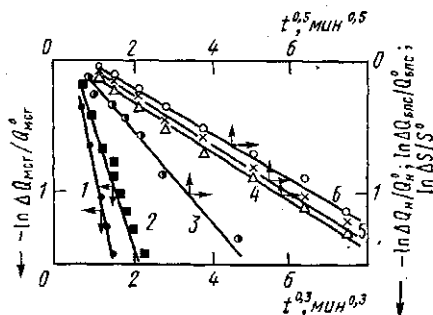


Рис. 3. Релаксация Q_n (3, 4), заряда в быстрых состояниях Q_{se} (5), скорости поверхностной рекомбинации S (6) в координатах уравнения (1) и заряда $Q_{\text{мсг}}$ (1, 2) в координатах уравнения (2): $n_a = 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (2, 4, 5, 6), $n_a = 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (1, 3); Q_n^0 , $Q_{\text{мсг}}^0$, Q_{se}^0 — соответствующие квазиравновесные параметры до выключения внешнего поля, S^0 — до нейтрализации центров рекомбинации [6]

Как следует из [9], параметры возникающих при адсорбции H_2O и NH_3 эффективных уровней одинаковы — они находятся на 1 κT ниже середины запрещенной зоны Ge. В то же время ЭН протекает только в присутствии паров воды.

По этим причинам трудно объяснить ЭН стимулированной электрическим полем электроадсорбцией молекул, также определяемых параметрами адсорбционных МСГ. Прямые масс-спектрометрические измерения показали, что при включении импульсных полей продолжительностью от 1 мкс до 1 с и напряженностью поля от 10^4 до $10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ электроадсорбция частиц в интервале массовых чисел от 2 (H_2) до 44 (CO_2) с точностью до $10^{10} \text{ част.} \cdot \text{см}^{-2}$ отсутствует [10]. Маловероятно объяснение ЭН моделью «промежуточных» состояний, которые возникают в случае адсорбции молекул H_2O и не возникают (ЭН отсутствует) при адсорбции молекул NH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Механизм адсорбции указанных молекул на поверхности германия одинаков [7, 9]. В наших экспериментах величина накопленного заряда Q_n не зависела от частоты приложенного поля в интервале частот 30—3000 Гц.

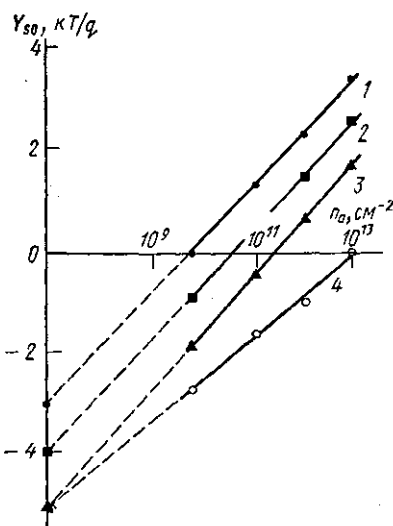
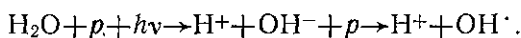


Рис. 4. Заряжение реальной поверхности германия, дегидратированной в вакууме ($\sim 10^{-5}$ Па) при 500 К после адсорбции молекул аммиака (1), пиридина (2), воды (3) и диэтилового эфира (4). Y_{so} — потенциал поверхности

NH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ приводит к близкой величине зарядки поверхности (рис. 4).

Более непринужденно ЭН объясняется с позиции развиваемого нами донорно-акцепторного механизма адсорбции и заряжения поверхности полупроводника [6, 7, 9]. На неоднородной поверхности адсорбированные молекулы характеризуются широким спектром распределения по энергии связи, а создаваемые ими МСГ — широким распределением энергетических уровней и сечений захвата. Небольшая часть МСГ, обладающих максимальной величиной сечений захвата для дырок, успевает захватить дырку за отрицательный полупериод переменного поля. МСГ образуются в результате координационного связывания донорных молекул с координационно-ненасыщенными атомами Ge на границе Ge—GeO₂ [9]. Захват дырок приведет к еще большему затягиванию неподеленных пар электронов этих молекул на атомы германия, увеличению длины эффективных диполей адсорбционных комплексов и деформации молекул [9]. Энергия, выделявшаяся в актах захвата $h\nu$, достаточна для возбуждения колебательных мод молекул [11]. Все это стимулирует гетеролитическую диссоциацию молекул воды:



В поле положительно заряженной поверхности протоны диффундируют в окисную пленку, а ионы OH⁻ захватывают дырки, превращаясь в весьма реакционные радикалы OH[·], которые дополнительно гидратируют границу раздела Ge—GeO₂. Часть нерекombинированных ионов OH⁻, по-видимому, ответственна за небольшой отрицательный ЭН на дегидратированных образцах (см. рис. 1, а). Резкий рост Q_n при увеличении концентрации молекул на поверхности при $n_a > 10^{10}$ молекул·см⁻² (см. рис. 2) связан с образованием гроздей молекул. Благодаря высокой диэлектрической проницаемости H₂O энергия активации гетеролитической диссоциации внутри гроздей будет понижена. С другой стороны, вследствие диссипации энергии, выделившейся при захвате дырок внутри грозди, энергия, приходящаяся на одну связь диссоциируемой молекулы, будет уменьшаться [11]. Рассматриваемый процесс маловероятен в случае паров NH₃, C₆H₅N и (C₂H₅)₂O, константы диссоциации которых на много порядков ниже, чем у воды.

Рассматриваемый механизм ЭН хорошо согласуется с ранее предложенным [6] механизмом нейтрализации быстрых и рекомбинационных состояний, который проявляется при достаточно высокой концентрации адмолекул, когда образуется полимолекулярная пленка и протоны могут свободно мигрировать к этим состояниям и нейтрализовать их. Интересно отметить, что при высоких n_a кинетика спада накопленного заряда $Q_n(t)$ близка к релаксации скорости поверхностной рекомбинации [6] в координатах уравнения (1) (см. рис. 3).

Протонные процессы играют важную роль в МДП-структурах. По-видимому, обсуждаемый механизм генерации протонов в поперечных полях имеет место и в МДП-структурах. Модель электронно-ионного равновесия в таких структурах была предложена в [12]. Авторы предполагают, что константа диссоциации молекул воды на ионы H⁺ и OH⁻ является той же, что и в объемных фазах. Наши эксперименты показывают, что константа диссоциации зависит от электронной подсистемы полупроводника. Она растет в актах захвата дырок на адсорбционные медленные состояния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Ржанов А. В., Новотоцкий-Власов Ю. Ф., Неизвестный И. Г. ЖТФ, 1957, 27, с. 2440. [2] Ржанов А. В., Павлов Н. М., Селезнева М. А. ЖТФ, 1958, 28, с. 2645. [3] Dorda G. Phys. Stat. Sol., 1963, 3, p. 1318; 1964, 5,

р. 107. [4] Силаев Е. А., Голованова Г. Ф. Поверхность. Физика, химия, механика, 1982, № 2, с. 109. [5] Ржанов А. В. Электронные процессы на поверхности полупроводников. М.: Наука, 1971. [6] Kiselev V. F., Matveev V. A., Prudnikov R. V. Phys. Stat. Sol. (a), 1978, 50, p. 739. [7] Киселев В. Ф., Крылов О. В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978. [8] Балагуров В. Я., Вакс В. Г. ЖЭТФ, 1973, 65, с. 1939. [9] Киселев В. Ф., Козлов С. Н., Зарифьянц Ю. А. Проблемы физической химии поверхности полупроводников. Новосибирск: Наука, 1978. [10] Киселев В. Ф., Матвеев В. А., Петров А. С. Кинетика и катализ, 1980, 21, с. 523. [11] Kiselev V. F., Kozlov S. N., Levshin N. L. Phys Stat. Sol. (a), 1981, 66, p. 93. [12] Федорович Ю. А., Фогель В. А. ФТП, 1978, 3, с. 840.

Поступила в редакцию
04.07.84

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1985. Т. 26, № 3

УДК 539.172.3:539.2

ЭФФЕКТ МЕССБАУЭРА В ПАРАТЕЛЛУРИТЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

А. А. Корнилова, Е. В. Капитанов, Р. Н. Кузьмин, А. А. Опаленко

(кафедра физики твердого тела)

Исследование эффекта Мёссбауэра в монокристаллах парателлурита в условиях гидростатического сжатия при $T=300$ К [1] позволило установить, что величина $f_{[001]}/f_{[110]}$ изменяется от 1,5 при $p=0$ до 1,0 в области давления 12—15 кбар. В настоящей работе проведено дополнительное исследование поликристаллического образца.

Исследование поликристалла TeO_2 проводилось в камере гидростатического давления [2]. Методом осаждения в спирте на кальку был изготовлен обогащенный изотопом ^{125}Te образец толщиной 4 мг/см^2 по ^{125}Te . Были проведены две серии измерений с последовательным повышением давления. Мёссбауэровский спектр представляет собой две линии лоренцевской формы равной интенсивности с квадратным расщеплением $6,5 \text{ мм/с}$. На рис. 1 приведены результаты из [1] и там же нанесены экспериментальные точки наших измерений вероятности эффекта Мёссбауэра в поликристалле TeO_2 . Увеличение вероятности эффекта Мёссбауэра с ростом давления аппроксимировалось прямой линией. Полученные результаты позволили установить, что кривые, отвечающие монокристаллу с ориентацией $[110]$ и поликристаллу, пересекаются в области давления 10—12 кбар. О данных для монокристалла с ориентацией $[001]$ можно судить только качественно, поэтому предполагаемый ход кривой показан пунктиром. Экспериментальные точки для монокристаллов и поликристаллов при давлении от 12 до 50 кбар могут быть аппроксимированы одной линией, соответствующей фазе высокого давления. В области фазового перехода отмечается появление скачка вероятности эффекта Мёссбауэра.

Для обсуждения наших данных целесообразно привести результаты рентгеноструктурных исследований на монокристаллах и поликристаллах $\alpha\text{-TeO}_2$ [3] (рис. 2).

В результате рентгенографических и нейтронографических исследований парателлурита [3—6] найдено, что в области 9 кбар происходит индуцированный давлением фазовый переход II рода, тетрагональная структура переходит в ромбическую. Но по достижении критического давления 12 кбар образец разбивается на домены, связанные друг с другом обменом а и b осей. Коэффициент линейной сжи-