

ление электронной спиновой плотности. Как показали самосогласованные вычисления электронной структуры соединения $ZrCo_2$ на основе метода присоединенных плоских волн и теории локальной плотности состояний при учете обменно-корреляционного потенциала, атомы циркония дают заметный вклад в суммарную плотность d -состояний вблизи уровня Ферми, хотя преобладающей частью остается вклад локальной плотности d -электронов кобальта [14]. Замещение трехвалентного гадолиния четырехвалентным цирконием приводит к смещению уровня Ферми в сторону более высоких значений энергии, соответствующих более низкой плотности состояний. Кроме того, с введением циркония уменьшается обменное поле, расщепляющее d -зону. Изменение зонной структуры в соединениях $Gd_{1-x}Zr_xCo_2$ приводит к изменению знака зонной стрикции при увеличении концентрации циркония. Эти выводы согласуются с результатами магнитных исследований [5], где обнаружена существенная перестройка гибридной d -зоны в области концентраций $0,2 \leq x \leq 0,5$.

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что в обменной магнитострикции можно выделить вклад, обусловленный зонным магнетизмом подрешетки Co. Его зависимость от температуры и концентрации обусловлена определенной перестройкой гибридной d -зоны.

Литература

1. Гинайдер К., Айринг Л. Физика и химия редкоземельных элементов. М., 1982.
2. Hirokawa S., Tsuchida T., Nakamura Y. J. // J. Phys. Soc. Japan. 1978. 47, N3. P.804.
3. Lemaire R. // Cobalt. 1966. 33. P.201.
4. Умхаева З.С. Дис.... канд. физ.-мат. наук. М. (МГУ), 1990.
5. Куприянов А.К., Никитин С.А., Умхаева З.С., Чистяков О.Д. // ЖЭТФ. 1991. 99, №1. С.286.
6. Никитин С.А., Куприянов А.К., Умхаева З.С. // Материалы Всесоюз. совещ. по сверхтонким взаимодействиям. М., 1991.
7. Левитин Р.З., Маркосян А.С., Снегирев В.В. // Письма ЖЭТФ. 1982. 36, №10. С.367.
8. Minakata R., Shida M., Nakamura Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1976. 41. P.1435.
9. Маркосян А.С., Снегирев В.В. // ФММ. 1985. 59. С. 1151.
10. Маркосян А.С. // ФТТ. 1981. 23. С.1656.
11. Shimizu M. // J. Phys. Soc. Japan. 1978. 44. P.792.
12. Белов К.П. Фазовые превращения. М., 1959.
13. Muraoka Y., Okuda H., Shiga M., Nakamura Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1984. 53, N1. P.331.
14. Katsuki A., Terao K. // J. Phys. Soc. Japan. 1969. 26, N5. P.1109.
15. Terao K., Shimizu M. // Phys. Lett. 1985. 95A. P.111.
16. Yamada M., Inoue J., Terao K. et al. // J. of Phys. F: Metal Phys. 1984. 14, N5. P.1943.

Поступила в редакцию
04.04.96

УДК 535.338.43; 539.293

РОЛЬ ПРОТОНОВ В ЗАРЯЖЕНИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКА

В.Б. Зайцев, В.Ф. Киселев, Д.И. Олышанский, Г.С. Плотников

(кафедра общей физики и молекулярной электроники)

Исследовалась перезарядка поверхностных состояний в структурах Ge-GeO₂-адсорбированные молекулы слабых органических фотокислот - нафтолов. Молекула нафтола в результате адсорбции или освещения способна отдавать протон и становится анион-радикалом. Обнаружено сильное влияние нафтола на параметры всех групп медленных поверхностных состояний.

В случае реальных гидратированных поверхностей кремния и германия, а также ряда других полупроводников интегральный заряд поверхности Q_s , поверхностный потенциал Y_s и поверхностная электропроводность σ_s в основном определяются зарядом медленных адсорбционных поверхностных электронных состояний (АПЭС) Q_{ss} на межфазной границе полупроводник - оксид. Обычно величина Q_{ss} и ее изменения при различных воздействиях существенно превосходят соответствующие величины Q_{fs} для быстрых ПЭС полупроводника. При освещении поверхности возникает дополнительный заряд электронных (ЛД⁻) и дырочных (ЛД⁺) ловушек диэлектрической пленки оксида Q_{di}^{\pm} , так что $Q_s = Q_{di}^{\pm} + Q_{ss} + Q_i$, где Q_i - ионный заряд, который для наших условий будем считать изменяющимся только за счет заряда протонов, $Q_i = Q_p$.

Ранее было показано [1,2], что при длительном выдерживании полупроводника в поперечном электрическом поле в присутствии адсорбированных молекул воды имеет место эффект накопления заряда протонов Q_p , который после выключения поля медленно (в течение десятков минут) релаксирует к нулю. Этот процесс является лимитирующей стадией релаксации полного заряда Q_s . Источники протонов - комплексы $Ge^{Ge}(\text{H}_2\text{O})_k^{+6}$ (для Ge) - разрушаются при термовакуумных обработках ($T_v > 500$ К) и могут рассматриваться как "собственные" протонодонорные центры поверхности; они же обычно составляют основу большинства АПЭС. Захват свободной дырки на них сопровождается дополнительной деформацией связей в комплексе, их колебательным возбуждением и при определенных условиях гетеролитической диссоциацией [2]. Оказалось,

что при адсорбции на таких же поверхностях ряда молекул с низкой константой диссоциации, также создающих систему АПЭС, эффект накопления отсутствовал [1].

С целью получения дополнительной информации о механизме протонных процессов и их вкладе в зарядовую гетерогенность поверхности мы использовали сторонние источники протонов - адсорбированные молекулы из семейства нафтолов, которые под действием света возбуждаются и теряют свой протон, превращаясь в анион-радикал. Нафтолы широко применялись при изучении протонных процессов в растворах [3], однако исследования влияния граничных фаз на эти процессы только начинаются. В работе [4] мы впервые обнаружили поверхностную фотоиндуцированную протонную проводимость, возникающую в результате фотовозбуждения адсорбированных молекул нафтола.

В настоящей работе в качестве удобной модельной структуры для исследования взаимодействий электронных и фотостимулированных протонных процессов на поверхности мы использовали монокристаллы высокоомного ($\rho \sim 27$ Ом·см) германия (Ge) *n*-типа, травленного в перекисном травителе, энергетический спектр поверхностных электронных состояний которого хорошо изучен. На образцы наносились α -нафтол (α -Na) и натриевая соль β -нафтол-6-сульфо кислоты (β -Na) (отличающиеся энергией и спектральной областью фотодепротонизации) в концентрации $N_N \sim 10^{14}$ молек./см².

Величина изменения заряда поверхности при перезарядке электронных состояний, а также в результате депротонизации адсорбированных молекул определялась с помощью стандартного метода эффекта поля на большом синусоидальном сигнале.

Все эксперименты проводились на образцах Ge, гидратированных в разной степени в результате следующих обработок: 1) длительная откачка до $p/p_s \approx 10^{-4}$ - образец Ge₁; концентрация водородно-связанных молекул воды $N_a \sim 10^{11}$ молек./см² на фоне $\sim 10^{13}$ молек./см² координационно-связанных молекул воды, остающихся на поверхности в данных условиях; 2) напуск паров воды при давлении $p/p_s \approx 10^{-2}$ - образец Ge₂, $N_a \sim 10^{13}$ молек./см²; 3) напуск паров воды при давлении $p/p_s \approx 0,5$ - образец Ge₃, $N_a \sim 10^{15}$ молек./см² [5].

Нанесение α -Na на поверхность вакуумированного образца Ge₁ сопровождалось слабым отрицательным зарядением поверхности $\Delta Q_{ss} \approx -10^{10}$ эл. зар./см², что свидетельствует об образовании адсорбционных комплексов молекул нафтола с активными поверхностными центрами. Ситуация кардинальным образом менялась в результате адсорбции молекул α -нафтола с концентрацией $N_N \sim 10^{14}$ молек./см² на гидратированную поверхность Ge₂ ($N_a \sim 10^{13}$ молек./см²): наблюдалось ее положительное (темновое) зарядение на величину $\Delta Q_{ss} \approx 2,7 \cdot 10^{10}$ эл. зар./см². Даже без дополнительной подсветки адсорбция приводила к частичной депротонизации молекул нафтола. Обратный захват H⁺ на анион-ра-

дикалы нафтола, как это имеет место в случае водных растворов [3], по-видимому, затруднен, поскольку структура адсорбционной фазы воды существенно отличается от объемной [5]. Кроме того, образовавшиеся в результате диссоциации молекул нафтола протоны могут диффундировать к границе раздела Ge-GeO₂ и частично нейтрализоваться электронами полупроводника и отрицательно заряженными ПЭС и других дефектов. При этом образуются весьма реакционно-способные атомы водорода $H^+ + n \rightarrow H^\cdot$, которые либо рекомбинируют с образованием H₂, либо образуют сравнительно прочные гидридные комплексы, которые могут изменить энергетический спектр ПЭС граничной фазы [6]. Остающиеся в слое GeO₂ анионы нафтола подтягивают в приповерхностную область дырки, что и приводит к дополнительному положительному зарядению поверхности германия.

Рассмотрим теперь релаксацию заряда в поперечном электрическом поле на дегидратированных образцах Ge₁. После включения поля -100 В мы наблюдали характерную релаксацию заряда собственных АПЭС $Q_{ss}(t)$, подчиняющуюся уравнению Коца для неоднородных поверхностей [2]: $\Delta Q_{ss}(t) = \Delta Q_{ss}(0) \exp(-t/\tau_y^\alpha)$, где эффективное время медленной релаксации $\tau_y = 9$ мин. Для образца Ge₁ с нафтолом, как видно из рис.1, наблюдалось заметное ускорение кинетики перезарядки АПЭС при приложении поля -100 В ($\tau_y = 3,2$ мин); в случае приложения поля обратной полярности эффект ускорения релаксации отсутствовал. Это показывает, что в данном случае возникают дополнительные АПЭС для дырок, связанные с анион-радикалами нафтола.

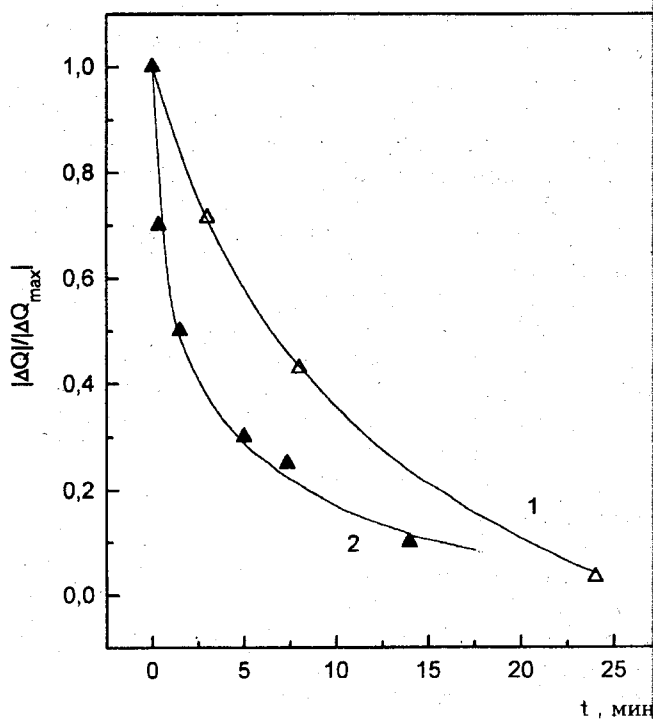


Рис. 1. Кинетики перезарядки АПЭС после включения поперечного электрического поля -100 В на исходной поверхности Ge₁ (1) и после адсорбции α -Na ($N_N \sim 10^{14}$ см⁻²) (2)

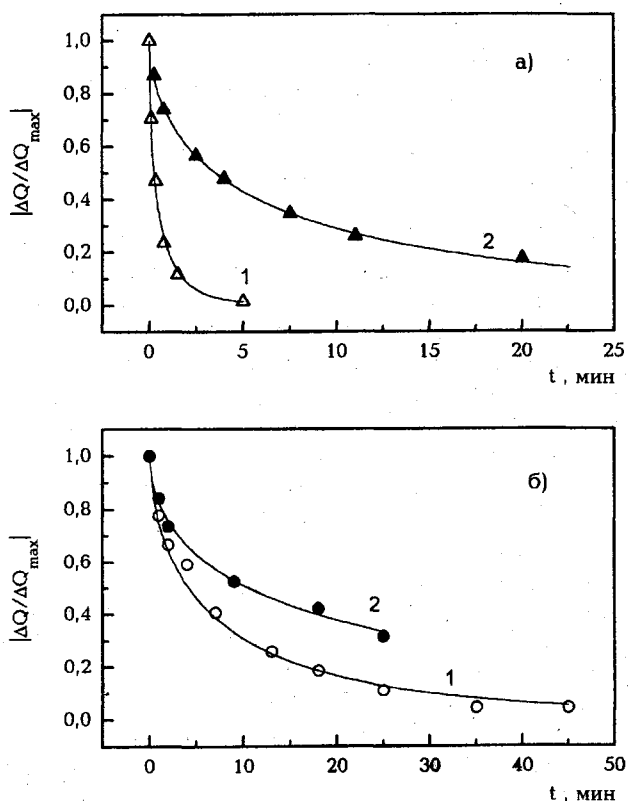


Рис. 2. а - Кинетики перезарядки АПЭС после включения поперечного электрического поля -100 В на исходной поверхности Ge_3 (1) и после адсорбции $\alpha\text{-Na}$ ($N_N \sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$) (2); б - Кинетики релаксации протонного заряда в эффекте накопления после выключения переменного поля на исходной поверхности Ge_3 (1) и после адсорбции $\alpha\text{-Na}$ ($N_N \sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$) (2)

На гидратированной поверхности резко увеличивается концентрация "биографических" АПЭС, образованных водой, что проявляется в резком уменьшении времени медленной релаксации до $\tau_s = 0,47 \pm 0,03$ мин (кривая 1 на рис. 2, а). Адсорбция α -нафтола при тех же условиях сопровождалась резким замедлением релаксации ($\tau_s = 6,8 \pm 0,2$ мин) – кривая 2 на рис. 2, а. Следует отметить неодинаковый показатель α в кинетических уравнениях Коца для этих случаев ($\alpha \approx 0,61$ и $\alpha \approx 0,56$ соответственно).

По сути, здесь происходят два конкурирующих процесса: 1) образование АПЭС, обусловленных нафтолом, как описано выше, и 2) генерация протонов, их транспорт к границе раздела Ge-GeO_2 . В последнем случае протоны, локализованные вблизи границы раздела Ge-GeO_2 , могут изменить эффективные параметры существующих "водяных" АПЭС: их положение в непрерывном спектре и их сечения захвата.

С ростом величины адсорбции воды до $N_w \sim 10^{15}$ молек./ см^2 ($p/p_s \approx 0,5$) – образец Ge_3 – начинает проявляться эффект накопления: происходит рост положительного протонного заряда в оксиде за счет диссоциации координационно-связанных молекул воды $(\text{H}_2\text{O})_x$ [1]. Чтобы отличить накопление протонного заряда от фона экранирующих перезаряжающихся АПЭС, мы, как и в [1], использовали накопление при приложении переменного поперечно-

го электрического поля, за полупериод действия которого основная часть АПЭС не успевает перезарядиться и экранировать образующийся протонный заряд. После выключения переменного поля происходит релаксация накопленного протонного заряда с характерным временем $\tau_s = 7,6 \pm 0,7$ мин. Как видно из рис. 2, б, при адсорбции нафтола эта кинетика резко замедляется. Время релаксации увеличивается до $\tau_s = 21 \pm 1$ мин. После выключения поля кинетика релаксации накопленного протонного заряда Q удовлетворительно описывается уравнением Балагурова-Вакса [7]: $Q(t) = Q(0) \cdot \exp(-(t/\tau_s)^\alpha)$, выведенным для процессов случайного блуждания частиц при наличии центров их захвата. В нашем случае кривые кинетик $Q(t)$ спрямляются в координатах $\lg Q(t^{0,60})$ до адсорбции и $\lg Q(t^{0,54})$ после адсорбции нафтола. Замедление кинетики релаксации и изменение ее характера (изменение α) могут быть объяснены заметным увеличением числа центров перезарядки протонов (анион-радикалов нафтола) на поверхности Ge-GeO_2 . Кроме того, транспорт может быть замедлен при высоких концентрациях H^+ за счет движения иона гидроксония или более сложных комплексов, которые могут образоваться в данных условиях.

При освещении структуры Ge-GeO_2 – нафтол в полосе поглощения нафтола ($h\nu = 3,6$ эВ) наблюдается дополнительная фотодиссоциация его молекул [4], что также проявляется в изменении зарядового состояния поверхности. Наиболее ярко эффекты фотодиссоциации нафтола можно наблюдать при снятии спектров оптического заряжения ловушек диэлектрика [8] путем фотоинъекции носителей заряда из объема Ge в слой GeO_2 (рис. 3, а). Как видно из рис. 3, б, в структурах с нафтолом наблюдается резкое (в ~ 2 раза) уменьшение величины максимального отрицательного заряжения ЛД- ($\Delta Q_{\text{д}}$). Максимум разностного спектра (кривая 3 на рис. 3, б) совпадает с полосой поглощения $\alpha\text{-Na}$, используемого в данном случае. При использовании β -нафтола наблюдается аналогичный эффект, но соответствующий разностный спектр сдвигается в область поглощения $\beta\text{-Na}$ (кривая 3'). Заметим, что похожие изменения спектров оптического заряжения наблюдались в работе [9] при приложении к полемому электроду поперечного поля отрицательной полярности, которое способствовало инжекции дырок из Ge и соответственно затрудняло инжекцию электронов. В данном случае роль полевого электрода выполняют тяжелые анион-радикалы. В приближении однородного конденсатора поле $\sim 10^5$ В/см может возникнуть вследствие образования слоя анионов нафтола при дополнительной фотоинициации. Действительно, качественные оценки в приближении однородного поля, создаваемого слоем анионов на поверхности GeO_2 , показывают, что необходимая дополнительная фотодиссоциация нафтола должна составить $\sim 30\%$ от числа адсорбированных молекул. Это совпадает с данными по фотодиссоциации адсорбированных молекул на по-

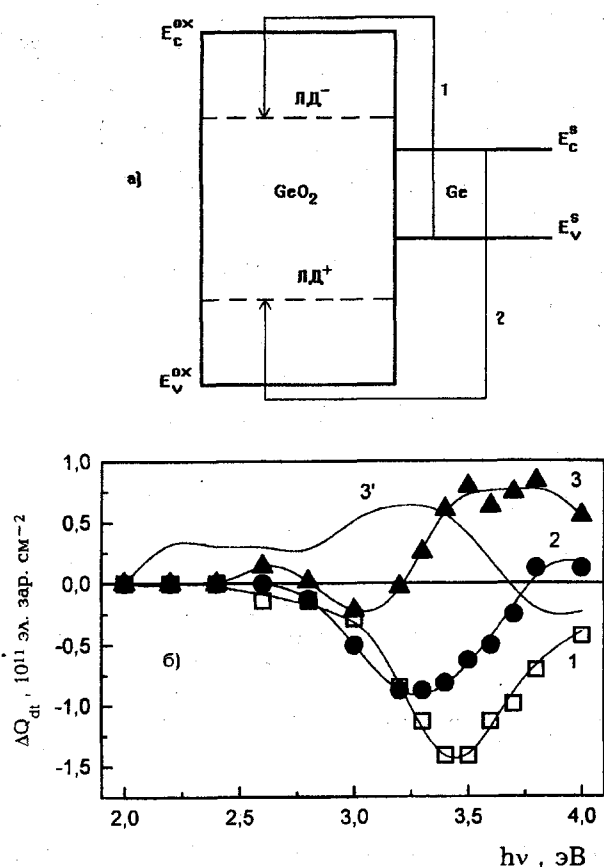


Рис. 3. а - Зонная диаграмма структуры Ge-GeO₂: ЛД⁻ (ЛД⁺) - ловушки для электронов (дырок), E_c^b, E_v^s, E_c^s, E_v^b - энергии дна зоны проводимости и потолка валентной зоны для полупроводника и диэлектрика соответственно, 1, 2 - переходы для фотоинжектированных из полупроводника электронов и дырок; б - Спектры оптического заряжения: исходной поверхности Ge-GeO₂ (1), после адсорбции α-Na (2). Разностные спектры: после адсорбции α-Na (3), после адсорбции α-Na (3')

верхности кварца, полученными нами из прямых флуоресцентных измерений в работе [4].

Идея полевого воздействия образующихся анионов нафтаола подтверждается данными по кинетике захвата и стекания накопленного отрицательного заряда ЛД⁻ при использовании нафтаола с высокой энергией депротонизации. Как видно из рис. 4, в обоих случаях наблюдается ускорение соответствующей кинетики после адсорбции нафтаола. Это может означать, что в результате действия тормозящего поля анион-радикалов нафтаола локализация фотоинжектированных электронов происходит ближе к границе раздела Ge-GeO₂, что и приводит к более быстрому обмену носителями с разрешенными зонами германия. Следовательно, в этих условиях характерное время зарядового равновесия на поверхности Ge определяется не только релаксацией электронного заряда ловушек после включения и выключения подсветки, но и достиганием динамического равновесия между генерируемыми протонами и адсорбированными анион-радикалами нафтаола, включая перенос протонов к границе раздела Ge-GeO₂.

Характерное время установления этого равнове-

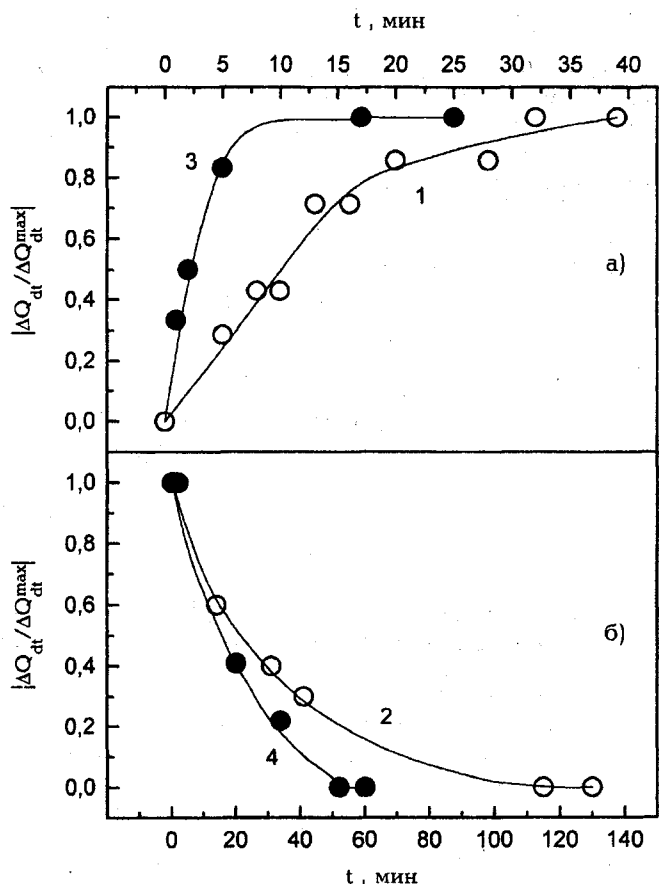


Рис. 4. Кинетики фотозаброса (а) ($h\nu_{\text{сх}} = 3,6$ эВ) заряда на ЛД⁻ поверхности Ge, и его стекания (б). Поверхность Ge, без нафтаола - 1, 2. Поверхность Ge, после адсорбции α-Na ($N_N \sim 10^{14}$ см⁻²) - 3, 4

сия в структурах Ge-GeO₂, таким образом, не превышает $\tau_c = 10$ мин (см. рис. 4). Это коррелирует со значением времени нарастания (спада) фотопроводимости при включении (выключении) подсветки (5÷10 мин), полученным при изучении фотостимулированной протонной проводимости нафтаолов на поверхности диэлектрика [4]. Указанные времена на 7-8 порядков превышают характеристические времена фотовозбуждения и фотодепротонизации молекул нафтаолов [3]. Скорее всего столь большая величина τ_c определяется не только барьером молекула-поверхность, но и механизмом транспорта протонов в поверхностной фазе, лимитирующим стадию дезактивации молекулы. Не исключено, что транспорт протонов осуществляют не только одиночные ионы H⁺, но и более сложные комплексы (H₃O⁺, H₅O₂⁺ и др.) [2].

Таким образом, в исследованных структурах Ge-GeO₂-нафтаол генерация протонов происходит как в результате адсорбции, так и после подсветки в полосу его поглощения. При этом появляются дополнительные АПЭС, обусловленные нафтаолом, кардинально меняются кинетики релаксации всех составляющих полного заряда поверхности в структуре Ge-GeO₂, резко возрастает зарядовая гетерогенность поверхности.

Литература

1. Кашкаров П.К., Киселев В.Ф., Матвеев В.А. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1986. №4. С.50.
2. Kiselev V.F., Krylov O.V. // Electronic Phenomena in Adsorption and Catalysis. N.Y.; Heidelberg, 1987. P.278.
3. Lee J., Robinson G.W., Bassez M.-P. // J. Am. Chem. Soc. 1986. 108. P.7477.
4. Зайцев В.Б., Киселев В.Ф., Ольшанский Д.И., Плотников Г.С. // Хим. физика. 1995. 14, №5. С.51.
5. Kiselev V.F., Krylov O.V. Adsorption Processes on Semiconductor and Dielectric Surfaces. Berlin, 1985. P.287.
6. Grinev V.I., Kiselev V.F. // Phys. Stat. Solidi (a). 1981. 66. P.493.
7. Балагуров В.Я., Вакс В.Г. // ЖЭТФ. 1973. 65. С.1939.
8. Кашкаров П.К., Козлов С.Н. // Микроэлектроника. 1976. 5, №5. С.535.
9. Винценц С.В., Киселев В.Ф., Левшин Л.В. et al. // ДАН. 1984. 274, №1. С.96.

Поступила в редакцию
24.06.96

УДК 621.315.592

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ПЛЕНКАХ α -Si:H ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

И.А.Курова, Н.Н.Ормонт, Д.В.Сенашенко

(кафедра физики полупроводников)

Исследована кинетика изменения темновой проводимости (σ_d) высокоомных пленок α -Si:H во время и после их освещения при повышенных температурах ($T > 120$ °C). Установлено, что $\sigma_d(t)$ изменяется немонотонно: во время освещения вначале уменьшается, а затем возрастает; после освещения сначала возрастает до величины больше равновесной, затем медленно уменьшается до равновесного значения. Показано, что временные зависимости релаксации σ_d можно описать суммой двух растянутых экспонент, параметры которых τ и β различны. Обсуждается природа немонотонных изменений $\sigma_d(t)$.

Исследования изменения параметров пленок α -Si:H под действием света, тепла, электрических полей проводятся с 1977 г., когда был открыт эффект Стеблера-Вронского – уменьшения проводимости пленок α -Si:H под действием света [1]. Эти исследования актуальны и в настоящее время, так как микроскопическая модель этих изменений не ясна до сих пор.

В настоящей работе исследовалась кинетика изменения темновой проводимости (σ_d) во время освещения нелегированных пленок α -Si:H при температурах выше комнатной и кинетика релаксации σ_d при этих же температурах после выключения света. До сих пор такие исследования в нелегированных пленках α -Si:H проводились в основном при температурах вблизи комнатных и ниже [2,3], когда все процессы (в частности, релаксация) идут медленно и измерение их кинетики требует много времени. В настоящей работе измерения проводились при температурах $T > 120$ °C. Исследовались нелегированные пленки α -Si:H n -типа и слабо легированные бором. Последние являются фактически компенсированными высокоомными пленками, с уровнем Ферми вблизи середины запрещенной зоны при низких температурах; такие высокоомные слои используются для создания i -слоев в pin и более сложных структурах.

Пленки были выращены методом осаждения в тлеющем ВЧ-разряде на кварцевых подложках с температурой $T_s = 250$ – 300 °C. Характеристики типичных исследованных пленок приведены в таблице, где N_B – концентрация бора, d – толщина пленки, T_s , °C – температура подложки при росте

пленки, C_H – полная концентрация водорода, определенная методом ИК-спектроскопии, E_d и σ_0 – энергия активации и предэкспоненциальный множитель для темновой проводимости пленок, вычисленные по зависимости $\sigma_d(T)$, измеренной при медленном охлаждении пленки после отжига при 190 °C (σ_d – значение темновой проводимости при $T = 290$ K), k – коэффициент фоточувствительности, равный отношению фото- к темновой проводимости. Пленки освещались галогенной лампой. Интенсивность излучения менялась с помощью нейтральных фильтров.

№	N_B , см ⁻³	d , мкм	T_s , °C	C_H , ат.%	σ_0 , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	σ_d , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹ , $T=290$ К	$k=\sigma_{ph}/\sigma_d$, $T=290$ К	E_d , эВ
1		1	250	8	$1,7 \cdot 10^3$	$8 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^5$	0,74
2	$1 \cdot 10^{17}$	1	290	7	$1,0 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^{-10}$	$9 \cdot 10^4$	0,83
3	$2 \cdot 10^{17}$	4	290	7	$1,5 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^5$	0,85

На рис. 1 показана кинетика изменения приведенной темновой проводимости $\sigma_d^*(t_{ill}) = \sigma_d(t_{ill})/\sigma_{d0}$ (где σ_{d0} – равновесная темновая проводимость при температуре освещения, а t_{ill} – время освещения пленки) нелегированной пленки 1 при освещении (кривая 1) ($W = 90$ мВт/см², $T = 185$ °C). Приведены также зависимости $\sigma_d^*(t)$ пленки 1 после ее освещения с разной выдержкой (кривые 2–4). Видно, что изменение σ_d^* при освещении пленки немонотонно: вначале происходит падение, затем возрастание σ_d^* . Релаксация σ_d^* после освещения пленки для всех значений t_{ill} также немонотонна: