## ANNALES

# UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA

# LUBLIN-POLONIA

VOL. XVII, 12

SECTIO AA

1962

Z Katedry Fizyki Ogólnej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. UMCS Kierownik: prof. dr Armin Teske

Jadwiga SKIERCZYŃSKA

# Powolne procesy relaksacyjne na powierzchni Ge wywołane działaniem pola elektrycznego i światła

Длинновременные релаксационные явления на поверхности Ge вызванные действием электрического поля и света

# Slow Relaxation Processes on the Surface of Ge Caused by the Action of an Electric Field and Light

Powierzchnia półprzewodnika jest ostatnio tematem wielu prac naukowych. To szczególne zainteresowanie powierzchnią przypisać należy przede wszystkim temu, że własności powierzchni — jak wykazały doświadczenia — w sposób bardzo istotny wpływają na pracę różnych półprzewodnikowych przyrządów [1].

Tematem niniejszej pracy jest badanie powolnych procesów relaksacyjnych, które obserwuje się przy efekcie pola<sup>1</sup> i oświetleniu. Włączenie pola elektrycznego skierowanego prostopadle do silnie utlenionej powierzchni półprzewodnika (czyli przyłożenie napięcia do okładek kondensatora, z których jedna jest badanym półprzewodnikiem) wywołuje gwałtowną zmianę przewodnictwa w płytce półprzewodnikowej. Zjawisko to nosi nazwę efektu pola (field effect). Po zaburzeniu przewodnictwo powoli zmieniając się wraca do pierwotnej wartości<sup>2</sup>. Wyłączenie pola wywołuje efekt podobny, znak zmian przewodnictwa jest jednak w tym wypadku przeciwny. Zjawisko powolnej relaksacji obserwuje się również po włączeniu i wyłączeniu oświetlenia.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Efekt pola związany z istnieniem stanów powierzchniowych pierwsi zaobserwowali Shockley i Pearson [2].

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Rozważa się próbkę o dużej koncentracji stanów powierzchniowych.

Jakim procesom należy przypisać relaksacje obserwowane przy efekcie pola i oświetleniu, tego dotychczas nie rozstrzygnięto. W kilku publikacjach radzieckich [3, 4] wyrażany jest pogląd, że najbardziej istotnym czynnikiem w procesach relaksacyjnych, obserwowanych przy efekcie pola, jest adsorpcja jonów. Po przyłożeniu pola elektrycznego na skutek emisji elektronów z powierzchni półprzewodnika (lub metalu) następuje jonizacja drobin gazowych. Jony osiadają na płytkach kondensatora i stopniowo ekranują próbkę półprzewodnika od wpływu zewnętrznego pola elektrycznego. Przewodnictwo wraca do pierwotnej wartości. Cytowani w spisie literatury autorzy amerykańscy [5, 6] przypisują natomiast powolne relaksacje wyłącznie przejściu elektronów na stany powierzchniowe [7-16]. Ładunek zaindukowany polem przechodzi na istniejące na powierzchni poziomy energetyczne — wytworzone prawdopodobnie przez nieodwracalnie zaadsorbowane jony tlenu i ekranuje próbkę przed działaniem pola. A więc pole - ich zdaniem, wywołuje tylko zmianę koncentracji ładunku zajmującego w stanie równowagi poziomy powierzchniowe.

Również światło, podobnie jak pole, narusza równowagę koncentracji stanów powierzchniowych [5, 6, 17]; na czym jednak polega to naruszenie równowagi — jest to wciąż jeszcze zagadnienie otwarte.

Dotychczas — jak to podkreśla się w wielu pracach [np. 5, 18] — za mało jest danych eksperymentalnych, ażeby rozstrzygnąć, jaki jest mechanizm procesów obserwowanych przy efekcie pola i oświetleniu oraz, z jakimi cząsteczkami czy defektami związane jest istnienie stanów powierzchniowych, którym przypisuje się te procesy.

Dane dotyczące powolnych stanów powierzchniowych mają duże znaczenie między innymi w związku z występowaniem w wielu półprzewodnikowych przyrządach szumów typu 1/f. Za główną przyczynę tych szumów uważa się fluktuację koncentracji ładunków na powolnych stanach powierzchniowych [15, 19, 20].

Istnieje więc cały szereg okoliczności przemawiających za zbadaniem procesów relaksacyjnych. Badania przeprowadzone w niniejszej pracy polegały na pomiarach dla płytek Ge zmian kontaktowej różnicy potencjałów ( $V_k$ ) metodą Kelvina [21] i oporu elektrycznego (R).

Pomiary zmian  $V_k$  pozwalają wnioskować o zmianach pracy wyjścia Ge; na podstawie zmian oporu — korzystając z teoretycznych zależności [22, 23] — można określać zmiany powierzchniowej bariery U (ryc. 1).



Ryc. 1. Półprzewodnik typu n; a) z akceptorowymi stanami powierzchniowymi, b) z donorowymi stanami powierzchniowymi,  $e_0\varphi = e_0\varphi_0 + U_0$ , gdzie  $e_0\varphi_0$  — praca wyjścia w przypadku, gdy nie istnieją stany powierzchniowe,  $U_0$  — wysokość bariery U w stanie równowagi termodynamicznej

#### CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

#### APARATURA POMIAROWA

Przy badaniu procesów relaksacyjnych korzystano z aparatury do pomiaru kontaktowej różnicy potencjałów, skonstruowanej kilka lat temu z moim udziałem [opis aparatury zob. 24].

W celu wykonania niżej opisanych pomiarów w aparaturze tej zmieniono tylko głowicę pomiarową. Nowa głowica (ryc. 2, 3) pozwalała dokładniej regulować odległość między badaną próbką i elektrodą wzorcową przy pomiarze kontaktowej różnicy potencjałów, umożliwiała poza tym równoległe wykonywanie pomiarów kontaktowej różnicy potencjałów i oporu elektrycznego. Głowica ta składała się z dwu części połączonych metalowym szlifem. Szklany dół o średnicy 4 cm i wysokości 9 cm przyklejony był do szlifu aralditem; podczas pomiarów część szklaną osłaniano metalowym ekranem. Badaną próbkę Ge umieszczano na szklanym stoliku S, który można było obracać elektromagnesem. Cztery przewody idące od próbki do gniazdka K łączyły ją z układem służącym do mierzenia oporności (metodą kompensacji). Przy pomiarze kontaktowej różnicy potencjałów odłączano próbkę od tego układu przez wyjecie wtyczki z gniazdka K i gniazdko K ekranowano. V<sub>k</sub> mierzono miedzy germanem i złotą elektrodą E, która podczas pomiarów znajdowała sie w odległości 0,1 mm od powierzchni Ge lub mniejszej i pobudzana była do wibracji z częstością 100 Hz za pomocą membrany poruszanej elektromagnesem (ryc. 3). Wytwarzające się przy tym w Ge impulsy



Ryc. 2. Głowica pomiarowa (część dolna); Ge — badana próbka; S — szklany stolik; E — wibrująca złota elektroda; H — elektroda z miką; F, D — odprowadzenia służące do pomiaru  $V_k$ ; K — gniazdko z przewodami do pomiaru oporu



Ryc. 3. Schemat górnej części głowicy;
1 — membrana; 2 — rdzeń; 3 — cewka; 4 — pokrętło do regulacji położenia wibrującej elektrody; 5 — gumowe uszczelki; 6 — szlify

odprowadzane były przewodem D do układu wzmacniającego i następnie na oscylograf. Napięcie kompensujące podawano za wibrującą złotą płytkę przewodem F. Napięcie to było miarą  $V_k$ ; miało ono taką samą wartość bezwzględną, jak  $V_k$ , lecz przeciwny znak.

Dokładność pomiaru  $V_k$  przy zbliżeniu złotej elektrody do powierzchni germanu na odległość mniejszą niż 0,1 mm wynosiła 1 mV, co stanowiło 0,1—1% mierzonej wielkości. (W obawie przed zetknięciem powierzchni Ge ze złotą elektrodą, które mogło nastąpić przy pośpiesznym zbliżaniu tej elektrody, podczas pomiarów ustawiano ją przeważnie w odległości  $\approx 0,1$  mm od płytki germanu. Przy takim ustawieniu dokładność pomiaru wynosiła  $\sim 5$  mV). Przy mierzeniu oporu jako przyrząd zerowy stosowany był zwierciadłowy galwanometr o czułości  $5 \cdot 10^{-9}$  A/mm. Okres jego wahań nie przewyższał 15 sek. Dokładność pomiaru zmian oopru była rzędu 0,01%. Schemat blokowy elektronowego urządzenia pomiarowego przedstawia ryc. 4.



Ryc. 4. Blokowy schemat aparatury pomiarowej; Ge — badana próbka; E — wibrująca elektroda; Z — cewka; W — układ wzmacniający; O — oscylograf; R — zmienny opór; K — kompensator; D — potencjometr; H — metalowa elektroda; G — generator wysokiego napięcia

Zakłócenie stanu równowagi w badanej próbce wywoływano bądź oświetleniem, bądź też prostopadle skierowanym do powierzchni polem elektrycznych. Jako źródło światła stosowano lampę kwarcową o mocy 300 W. Powierzchnia oświetlana była długościami fal przenikającymi przez szkło.

Przy badaniu procesów relaksacyjnych wywołanych polem elektrycznym różnicę potencjałów wytwarzano bądź między płytką Ge i boczną elektrodą H, do której w celu zwiększenia pojemności przyklejona była warstewka miki, bądź też — co stale stosowano przy równoległych pomiarach R i  $V_k$  — między płytką Ge i elektrodą E. Przy tych pomiarach elektroda E miała kształt i rozmiar płytki Ge. Napięcie przykładane do elektrody H znajdującej się w odległości  $\infty$  1 mm od przysuniętej pod nią płytki Ge pobierano z generatora wysokich napięć, przy stosowaniu elektrody E, która mogła być dowolnie zbliżona do Ge, źródło napięcia stanowiła bateria anodowa. Natężenie pola elektrycznego wynosiło w obu przypadkach  $\infty$  17 000 V/cm.

Przedstawiona na ryc. 2, 3 głowica pomiarowa połączona była z układem próżniowym [zob. opis w pracy 24], toteż można było wytwarzać w niej próżnię rzędu 10<sup>-4</sup> mm Hg, ewentualnie napełniać ją gazami.

Opisane niżej pomiary wykonywano w powietrzu przy ciśnieniu atmosferycznym i  $10^{-3} - 10^{-4}$  mm Hg oraz w wodorze bądź tlenie. Tlen

pobierany był z butli, wodór wytwarzany w przyrządzie Kippa i przepłukiwany przez szereg filtrów (wata szklana, stężone roztwory KOH, K MnO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oraz  $P_2O_5$ ).

Ponieważ stosowana metoda pomiaru  $V_k$  wymaga, aby natężenie pola elektrycznego między płytką Ge i E było równe zeru, można ją stosować tylko po wyłączeniu pola naruszającego równowagę powierzchni; ze względu na to, że elektroda E była nieprzezroczysta, pomiary  $V_k$  nie mogły być wykonywane podczas oświetlenia powierzchni Ge.

Z powyższych względów w przeprowadzonych eksperymentach badano przede wszystkim procesy występujące po wyłączeniu pola i po zgaszeniu światła.

#### BADANE PRÓBKI

Przebadano sześć próbek :cztery próbki niskooporowe i dwie wysokooporowe; miały one kształt płytek o wymiarach:  $10 \ge 5 \ge (0,3-0,5)$  mm. Elektrody przylutowywano do próbek na cynę (próżniowe wtopienia cyny w german wykonane zostały przez pracowników Zakładu Elektroniki I. P. P. T.).

Przed pomiarami płytki germanu trawiono we wrzącym perhydrolu i następnie przepłukiwano w wodzie destylowanej. Wszystkie próbki utleniane były w powietrzu: niskooporowe przez kilka tygodni w temperaturze pokojowej, wysokooporowe przez kilkanaście godzin w temperaturze kilkuset stopni C (skład chemiczny i krystaliczna struktura

L.p.	Oznaczenie próbki	Typ przewodnictwa	Opór właściwy Ω cm	Czas i temperatura utleniania
1	n1	elektronowe	1	2 tyg.; temp. pokojowa
2	n <sub>2</sub>	elektronowe	2	6 tyg.; temp. pokojowa
3	p1	elektronowe	4	3 tyg.; temp. pokojowa
4	<b>p</b> <sub>2</sub>	dziurowe	4	2,5 tyg.; temp. pokojowa
5	n <sub>3a</sub> n <sub>3b</sub>	dziurowe	54	17 godz., temp. ~ 380°C 17 godz., temp. ~ 380°C + 12 godz., temp. 210°C
6	n4	elektronowe	54	17 godz., temp. ∞ 380°C + 3 tyg., temp. pokojowa

Tab. 1. Parametry badanych próbek germanu

warstewek tlenku są dosyć skomplikowane i dotychczas mało zbabane [25]).

Stosowane w niniejszej pracy oznaczenia próbek oraz ich parametry podano w tab. 1.

#### WYNIKI DOŚWIADCZEŃ

# Efekty polowe

Przy wzbudzaniu relaksacyjnych procesów działaniem pola płytka metalowa miała przeważnie potencjał wyższy od płytki Ge. Taki kierunek pola określany będzie w dalszej części pracy jako pole (+).

W próbkach  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $p_1$ ,  $p_2$  — zmiany oporu wywołane przyłożeniem pola były bardzo słabe, tylko w przypadku dwu próbek —  $n_2$  i  $p_1$  dało się określić kierunek tych zmian. Słaby efekt pola był wynikiem małej wartości oporu właściwego badanych próbek [26]: wywołana polem zmiana koncentracji ładunków swobodnych stanowiła bardzo znikomy procent całkowitej koncentracji nośników.



Ryc. 5. Zależność R (t) od czasu działania pola (+); próbka  $n_{3a}$ ; powietrze osuszone wymrażarką z CO<sub>2</sub>, 1, 2 — czas działania pola (+) 10 min.; 3 — 30 min. Uwaga:  $\Delta V_k = V_k(t) - V_{ko}(t)$ ;  $\Delta R = R(t) - R_o(t)$ ;  $\Delta \sigma = \sigma(t) - \sigma_o(t)$ ;

 $V_{ko}(t)$ ;  $R_o(t) \sigma_o(t)$ ; — wartości  $V_k(t) R(t) \sigma(t)$  w stanie równowagi w ciemności.

Wykresy, przy których nie podano wielkości ciśnienia (p), dotyczą pomiarów wykonywanych przy  $p \approx 760$  mm Hg.



Tab. 2.	Kierunki	zmian	σ	i	Vk
---------	----------	-------	---	---	----

Oznaczenia:

\*— $\sigma_2$ —kierunek zmian  $\sigma$  obserwowany po uprzednim długim działaniu pola,

\*\* — kierunek określony na podstawie tylko jednej obserwacji \*\*\* —  $\sigma_1$  — obserwacja po czasie naświetlania  $t_1 = 15$  min.

 $-\sigma_2$  — obserwacja po czasie naświetlania  $t_2 = 15$  min.

W próbce  $n_{3a}$  ( $\varrho = 54 \Omega$ cm) efekt pola był stosunkowo silny. Krzywe R(t) miały przebieg logarytmiczny (ryc. 5). Kierunek zmian przewodnictwa był zgodny z kierunkami zmian obserwowanymi w płytce  $n_2$ .

Ze względów technicznych przy badaniu wszystkich wyżej wymienionych próbek pomiary  $V_k$  przy procesach relaksacyjnych wywołanych działaniem pola nie były wykonywane.

Tabela 2 przedstawia kierunki zmian przewodnictwa ( $\sigma$ ) wyznaczone na podstawie obserwowanych zmian oporu próbek.

W próbkach wysokooporowych silnie utlenionych  $n_{3b}$  i  $n_4$  krzywe R (t) posiadały maksimum (czyli występowało minimum przewodnictwa); zależność  $V_k$  (t) była logarytmiczna (ryc. 6, 7, 8).





Powolne procesy relaksacyjne zależały, jak to widać na ryc. 6, od czasu działania pola: po dłuższym czasie działania pola występowały silniejsze efekty; zależności natomiast od rodzaju gazowego ośrodka i od ciśnienia, w zakresie ciśnień  $760 - 10^{-3}$  mm Hg, w zasadzie nie obserwowano (ryc. 7, 8). Występujące na ryc. 7 i 8 różnice w przebiegu krzywych R (t) i krzywych  $V_k$  (t) zawarte są — jak to wykazuje dyskusja — w granicach błędów pomiaru.

Pomiary R i  $V_k$  przedstawione na ryc. 7 i 8 były wykonywane równolegle. Każdej krzywej ryc. 8-a odpowiada w identyczny sposób oznaczona krzywa na ryc. 7a lub 7b. Na wykresach 7a zmiany  $V_k$  odnoszą się do przypadku pola elektrycznego (+), na wykresach 7-b — do przypadku pola elektrycznego (—). Kierunki zmian V przy polach (+) i (—) były przeciwne (na ryc. 7 w częściach a i b różne znaki przy  $\Delta V_k$ ). Powolne zmniejszanie się  $V_k$  po wyłączeniu pola (+) wykazuje, że w badanych procesach relaksacyjnych po wyłączeniu pola (+) bariera powierzchniowa ulegała obniżeniu, przeciwny kierunek zmian  $V_k$  po wyłączeniu pola (—) wskazuje na wzrost w tych procesach bariery.

Na uwagę zasługuje interpretowany w dalszej części pracy fakt występowania minimum przewodnictwa niezależnie od kierunku działającego pola (ryc. 8).

#### Jadwiga Skierczyńska

Ryc. 8b przedstawia krzywe R(t) wykreślone dla próbki  $n_4$ . Krzywe  $V_k$  (t) nie zostały wykreślone dla tej próbki, ponieważ były bardzo nieregularne i zupełnie niepowtarzalne. Być może występowało tu obserwowane przez Pratta i Kolma [16] nie wyjaśnione zjawisko, które autorzy nazwali "zatruciem" powierzchni.



Ryc. 7. Zmiany  $V_k$  w kilku różnych ośrodkach gazowych wywołane 30 min. działaniem pola; próbka  $n_{3b}$ , a) pole (+); 1, 2 — powietrze; 3, 4 — powietrze z wymrażarką z CO<sub>2</sub>; 5 — tlen; 6 — wodór; 7 — powietrze  $p = 10^{-3}$  mm Hg (przy 5, 6, 7 — stosowano wymrażarkę z CO<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH); b) pole (—); 9, 10 — powietrze 11 — powietrze  $p = 10^{-3}$  mm Hg (wymrażarka z CO<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH). Poszczególnym krzywym tej ryciny odpowiadają w identyczny sposób oznaczone równoległe pomiary R(t) z ryc. 8a

Uwaga — patrz ryc. 5

Należy zauważyć, że większość pomiarów  $V_k$  i R przy procesach relaksacyjnych wzbudzanych tak działaniem pola, jak i oświetlenia przeprowadzano w tej pracy na tle słabych, powolnych zmian  $V_k$  i R, wywoływanych prawdopodobnie uprzednim działaniem na próbkę Ge światła, toteż stanowi równowagi często nie odpowiada na wykresach dokładnie poziomy odcinek funkcji  $V_k$  (t) i R (t).



Ryc. 8. Zmiany R w kilku różnych ośrodkach gazowych wywołane 30 min. działaniem pola; a) próbka  $n_{3b}$  (pomiary R wykonywano równolegle z przedstawionymi na ryc. 7 pomiarami  $V_k$ ), 1—8 — pole (+); 1, 2 — powietrze; 5 — tlen (wymrażarka); 6 — wodór (wymrażarka); 7, 8 — powietrze  $p = 10^{-3}$  mm Hg (wymrażarka); 9,10 — pole (—); powietrze; b) — próbka  $n_4$ ; pomiary z wymrażarką; 1—4 — pole (+); 1 — powietrze; 2, 3 — powietrze  $p = 10^{-4}$  mm Hg; 4 — wodór, 5, 6 — pole (—); 5 — powietrze; 6 — powietrze  $p = 10^{-3}$  mm Hg

Uwaga — patrz ryc. 5

### Efekty oświetleniowe

Wszystkie badane próbki wykazywały stosunkowo silne relaksacyjne efekty oświetleniowe. Nawet w próbkach o małym oporze właściwym, w których efekt pola był niezwykle słaby, po 10—15 min. naświetleniu występowały zmiany  $V_k$  i R dające się łatwo określać ilościowo.

Wyniki pomiarów  $V_k$  (t) i R (t) otrzymane dla próbek  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $p_1$  i  $n_{3a}$ zgadzają się z wynikami opublikowanymi przez K o s m a n a i A b k i ewicza [17]. Obserwowana była: a) proporcjonalna zależność czasu relaksacji oraz wielkości zmian  $V_k$  od czasu naświetlania próbki (ryc. 9), b) po naświetleniu zmiany  $\sigma$  i  $V_k$  były logarytmicznymi funkcjami czasu kształtu  $\sigma = l_1 \pm k_1 \log t$ ;  $V_k = l_2 - k_2 \log t$  ( $l_1, k_1, l_2, k_2$  - wielkości stałe), ryc. 10. Mimo iż w poszczególnych procesach uwidocznionych na ryc. 10 zmiany  $\sigma$  były proporcjonalne do zmian  $V_k$ , współczynnik proporcjonalności był różny dla różnych próbek; w próbce wysokooporowej zmiany  $\sigma$  były dziesięciokrotnie większe niż w niskooporowej, miały ponadto przeciwny kierunek (na ryc. 10 na osiach rzędnych w częściach



Ryc. 9. Zmiany  $V_k$  przy różnych czasach naświetlania próbki; próbka  $n_2$ : powietrze osuszone  $P_2O_5$ , 1 — czasnaświetlenia 20 min.; 2 — 10 min. Uwaga — patrz ryc. 5



Ryc. 10. Porównanie zmian  $\sigma$  i  $V_k$  wywołanych 10 min. naświetlaniem próbek; a) próbka p; 1 — powietrze osuszone P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 2 — powietrze 100% względnej wilgotności; b) próbka  $n_{3a}$ ; 1 — powietrze z wymrażarką z CO<sub>2</sub>; 2 — powietrze z suszką z P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Uwaga — patrz ryc. 5

a i b znaki przy  $\Delta \sigma$  są różne). Różnicę w kierunkach zmian  $\sigma$  można uzasadnić tak różnicą stopnia utlenienia tych powierzchni, jak również różnicą wielkości oporu właściwego próbek (przy różnych wartościach  $\varrho$  różne są wielkości  $U_{\min}$ ).

Kierunki zmian  $V_k$  i  $\sigma$  w powolnych procesach relaksacyjnych po wyłączeniu oświetlenia zgadzały się w większości przypadków z kierunkami zmian obserwowanymi po wyłączeniu pola (+), tabl. 2.



Ryc. 11. Zmiany  $V_k$  wywołane oświetleniem; próbka  $p_2$ ; powietrze z wymrażarką z CO<sub>2</sub>; 1, 2, 3 — czas naświetlania 20 min.; 4 — czas naświetlania 10 min. (krzywe 3 i 4 dla przejrzystości ryciny przesunięto w górę, w rzeczywistości przebiegały one na wysokości krzywej 2)

Wyniki doświadczeń przedstawione na ryc. 10 wykazują, że przebieg badanych procesów zależał od stopnia wilgotności atmosfery: obecność  $H_2O$  skracała czas relaksacji. Zależność ta była jednak znacznie słabsza od obserwowanej przez Lassera, Wysockiego i Bernstejna [8], co jest przypuszczalnie związane z inną obróbką badanej powierzchni. Autorzy ci badali próbki trawione w HF + HNO<sub>3</sub> i utleniane przez ogrzewanie w czystym tlenie.

Pomiary zmian kontaktowej różnicy potencjałów w próbce  $p_2$  wykazały istnienie minimum  $V_k$  (t), ryc. 11, natomiast krzywa zmian oporu miała przebieg monotonicznie malejący (ryc. 12).

Należy zauważyć, że w momencie włączenia i wyłączenia światła obserwowano niewielkie gwałtowne zmiany przewodnictwa poprzedzające późniejsze jego powolne zmiany (zaznaczono je dla próbek  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $p_1$  w tab. 2). Zjawisko to nie było dokładniej badane, być może



Ryc. 12. Zmiany R i  $V_k$  wywołane oświetleniem; próbka  $p_2$ ; powietrze z wymrażarką z CO<sub>2</sub>; 1 — czas naświetlania 30 min.; 2 — 10 min. (zależności R od t są funkcjami logarytmicznymi), Uwaga — patrz ryc. 5

wywoływała je zmiana temperatury próbki. Specjalnych badań wpływu efektów cieplnych na przebieg procesów wywołanych światłem nie przeprowadzano. Ponieważ stosowano sposób oświetlenia próbek Ge podobny do opisanego w pracy Kosmana i Abkiewicza [17] przyjęto — zgodnie z przeprowadzonymi przez nich dodatkowymi eksperymentami sprawdzającymi, — że efekty cieplne w porównaniu z badanymi efektami świetlnymi przy takim oświetleniu są bardzo małe.

W próbkach  $n_{3b}$  i  $n_4$  efekty oświetleniowe badano po 5 min. naświetlaniu powierzchni. Po takim czasie naświetlania wielkość zmian  $V_k$  i R oraz czas relaksacji były mniej więcej takie same, jak po wyłączeniu pola o natężeniu 17 000 V/cm działającego przez 30 min. Na ryc. 13, 14, 15 wykreślono funkcje  $V_k$  (t) i R (t) dla procesów wywołanych oświetleniem próbek  $n_{3b}$  i  $n_4$ : ryc. 13 i 14 przedstawiają pomiary wykonane dla płytki  $n_{3b}$ , ryc. 15 dla płytki  $n_4$  (dla tej próbki przy niektórych procesach po oświetleniu krzywe  $V_k$  (t) przebiegały dość regularnie, czego nie obserwowano przy efektach polowych, toteż kilka z nich naniesiono na ryc. 15a).

W przypadku próbki  $n_{3b}$  zależność  $V_k(t)$  miała stale przebieg logarytmiczny (ryc. 14), natomiast przebieg zależności R(t) ulegał zmianie: przy dłuższym czasie naświetlania (t = 15 min.) zależność była zbliżona do logarytmicznej (ryc. 13a, 14a), natomiast po skróceniu czasu na-



Ryc. 13. Zmiany R wywołane oświetleniem; próbka  $n_{3b}$ ; a) pomiary w powietrzu; 1-4 - czas naświetlania 5 min.; 5, 6 - czas naświetlania 15 min. (krzywym 5, 6 odpowiadają funkcje  $\sigma$  (t) i  $V_k$ (t) przedstawione na ryc. 14a); b) czas naświetlania 5 min.; wszystkie pomiary z wymrażarką; 2 - tlen; 3 - wodór; 4, 5 - powietrze  $p = 10^{-3}$  mm Hg (krzywym 3, 4, 5 odpowiadają identycznie oznaczone równoległe pomiary  $V_k$ (t) z ryc. 14b)

Uwaga — patrz ryc. 5

świetlania (t = 5 min.) krzywe R (t) miały przy pierwszych kilku pomiarach niepowtarzalne kształty (ryc. 13a), przy następnych (ryc. 13b pomiary w wodorze, tlenie i przy zmniejszonym ciśnieniu) na wszystkich krzywych wystąpiło maksimum; krzywe okazały się bardzo podobne do obserwowanych po wyłączeniu pola elektrycznego.

O ile mi wiadomo występowanie minimum funkcji  $\sigma(t)$  obserwowano dotychczas bądź przy powolnych procesach relaksacyjnych wzbudzanych wyładowaniem [27], bądź przy zmianach przewodnictwa wywołanych zmianą ośrodka gazowego [17, 28]. Natomiast w powolnych procesach relaksacyjnych wzbudzanych polem elektrycznym i oświetleniem przejścia  $\sigma(t)$  przez minimum nie obserwowano.

Uzyskiwane wielokrotnie przy efekcie pola minimum funkcji  $\sigma$  (n), gdzie n — ładunek zaindukowany polem [1, 6], pozwala po wykonaniu odpowiednich teoretycznych wyliczeń określić koncentrację i energię poziomów powierzchniowych, nie daje jednak możliwości określenia zmian ładunku powierzchniowego w czasie, a zatem i wyciągnięcia wniosków dotyczących mechanizmu procesów powierzchniowych.



Ryc. 14. Zmiany  $V_k$  i  $\sigma$  wywołane oświetelniem; próbka  $n_{\rm 3b}$ ; a) czas naświetlania 15 min.; powietrze; 1 i 2, 3 i 4 — pomiary wykonane równolegle; b) czas naświetlania 5 min.; 1 — powietrze; 2 — powietrze z wymrażarką; 3 — wodór (wymrażarka); 4—6 — powietrze  $p = 10^{-3}$  mm Hg (wymrażarka) Uwaga — patrz ryc. 5

Obserwacja minimum  $\sigma$  (t) pozwala natomiast przedstawić zmianę koncentracji ładunku powierzchniowego jako funkcji czasu i dzięki temu umożliwia przeprowadzenie analizy badanych powierzchniowych procesów.

## DYSKUSJA WYNIKÓW

#### EFEKTY POLOWE

Obserwacje kierunku zmian  $\sigma$  po wyłączeniu pola pozwalają określić znak ładunku zajmującego w stanie równowagi poziomy powierzchniowe; występowanie minimum  $\sigma$  daje możność wyliczenia — na podstawie odpowiednich teoretycznych wzorów — koncentracji tego ładunku [22, 23, 29, 8, 30].

Analiza zmian o wykazała, że we wszystkich próbkach Ge badanych



Ryc. 15. Zmiany V<sub>k</sub> i R wywołane oświetleniem. Próbka n<sub>4</sub>; pomiary z wymrażarką;
a) V<sub>k</sub>(t); 1 — powietrze (czas naświetlania 10 min.); 2 — powietrze p = 10-<sup>3</sup> mm Hg
czas naświetlania 5 min.); 3 — powietrze (czas naświetlania 5 min.); b) R(t);
1, 2 — jak wyżej, 3 — powietrze — p = 10-<sup>3</sup> (czas naświetlania 10 min.); 1a i 1b;
2a i 2b — pomiary wykonane równolegle
Uwaga — patrz ryc. 5

w niniejszej pracy stany powierzchniowe zajęte były przez ładunek dodatni; koncentracja tego ładunku wynosiła  $10^{10} - 10^{11}$  cm<sup>-2</sup>.

Znak ładunku zajmującego stany powierzchniowe, a także jego koncentracja zgadzają się z wynikami otrzymanymi przez innych autorów [np. 13, 32]. Stwierdzona w niniejszej pracy niezależność rodzaju pułapek powierzchniowych od typu przewodnictwa w objętości również pokrywa się z wynikami dotychczasowych prac doświadczalnych [12, 28, 33].

Ponieważ drobiny tlenu wytwarzają na germanie poziomy akceptorowe [7, 34, 35]<sup>4</sup>, natomiast adsorpcja cząsteczek wody wiąże się z po-

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> W pewnych warunkach adsorpcja drobin tlenu może wywoływać inny skutek: ostatnio wyniki badań czystej powierzchni Ge wykazują, że adsorpcja tlenu powoduje zmniejszanie się ilości poziomów akceptorowych (36, 37).

wstawaniem poziomów donorowych [7, 38, 39], należy przypuszczać, że na badanych próbkach znajdowały się tak pułapki akceptorowe, jak i donorowe, przeważał jednak ładunek tych drugich.

\* \* \*

Wyniki eksperymentów, w których dotychczas badana była zależność powolnych procesów relaksacyjnych od ciśnienia, są sprzeczne: stwierdzano bądź bardzo silną zależność od ciśnienia [3], bądź całkowity niemal brak zależności aż do ciśnienia  $10^{-7}$  mm Hg [6].

Pomiary przeprowadzone w niniejszej pracy wykazały, że jeżeli szybkość relaksacji w ogóle zmianie ulega przy zmianie ciśnienia albo ośrodka gazowego, to zmiany te są niewielkie (ryc. 7, 8). Oberwowane różnice szybkości przebiegu procesów zawarte są bowiem w granicach błędu pomiaru.

Niezależność badanych procesów od ciśnienia pozwala wyciągnąć pewne wnioski dotyczące przebiegu tych procesów. Gdyby przy procesach powolnej relaksacji istotnym czynnikiem była desorpcja jonów zaadsorbowanych na powierzchni w czasie działania pola elektrycznego, to procesy te wykazywałyby zależność od ciśnienia. W warunkach naszych eksperymentów zależność ta powodowałaby wystąpienie co najmniej 30-krotnych różnic w szybkości zmian  $\sigma$  i  $V_k$  [6]. Eksperymentalne krzywe (ryc. 7, 8) wykazują natomiast, że stosunek szybkości badanych przy tych ciśnieniach procesów relaksacji nie przekraczał 3, co wskazuje na to, że desorpcja jonów nie jest istotnym czynnikiem wywołującym powolne zmiany pracy wyjścia i przewodnictwa.

Obserwowane relaksacje są przypuszczalnie związane z przechodzeniem elektronów na poziomy energetyczne, które istniały już uprzednio na powierzchni. Taka interpretacja relaksacyjnych procesów pozwala w bardzo prosty sposób wyjaśnić przebieg zmian przewodnictwa po włączeniu i wyłączeniu pola: gwałtowną zmianę  $\sigma$ , a następnie powolny powrót do wartości pierwotnej (tab. 2).

Choć desorpcja jonów nie może być uważana — jak wykazano wyżej — za podstawowy czynnik obserwowanych procesów, to przypuszczalnie jednak odgrywa ona pewną rolę w procesach relaksacyjnych. Proces desorpcji tłumaczy pewne anomalie obserwowane w przebiegu krzywych relaksacji po długim działaniu pola elektrycznego (istnienie prądu jonowego przy działającym polu wykazali Laszenko i Czornaja [3] i adsorpcji tych jonów przypisywali procesy relaksacyjne obserwowane przy włączonym polu).

Istnieje kilka teoretycznych modeli wyjaśniających mechanizm przechodzenia ładunków z objętości na stany powierzchniowe. Modele te



Ryc. 16. Zmiany wysokości bariery powierzchniowej U, wyliczone dla kilku procesów relaksacyjnych; 1 — U(t) — przybliżenie Ge samoistny; 2 — U(t) — przybliżenie Ge domieszkowy (n<sub>e</sub> =  $5 \cdot 10^{13}$  cm<sup>-3</sup>), 3 — V<sub>k</sub>(t); 4 —  $\sigma$ (t); a), b) pole działało przez 10 min.; c) pole działało przez 30 min. powietrze; d) — pole działało przez 30 min. tlen; f) — próbkę naświetlano przez 30 min.; powietrze  $p = 10^{-3}$  mm Hg. Uwaga — patrz ryc. 5

są niezależne od sposobu wytwarzania się poziomów powierzchniowych i jak wykazuje ich analiza [5] uzupełniają się wzajemnie; każdy z nich dobrze opisuje procesy zachodzące przy pewnym określonym stopniu zakłócenia równowagi dla pewnego określonego stanu powierzchni.

Ponieważ wyliczone na podstawie eksperymentalnych krzywych zmiany koncentracji ładunku przypowierzchniowego nie miały w niniejszej pracy przebiegu wykładniczego oraz obserwowano duże zmiany wysokości powierzchniowej bariery pod wpływem pola, sięgające 12 kT(ryc. 16), do opisu badanych procesów zastosowano model jednorodnej powierzchni Morrisona, wyjaśniający nieeksponencjalny kształt eksperymentalnych krzywych przy silnym naruszeniu stanu równowagi [5, 40].

Korzytając ze wzoru Morrisona na szybkość zmian koncentracji ładunku w warstewce przypowierzchniowej

(1) 
$$\frac{dN}{dt} = B_1(1-e^{\beta_1(N-N_o)})$$

gdzie N — koncentracja ładunku w warstewce przypowierzchniowej w stanie równowagi

 $B_1, \beta_1$  — wielkości stałe

(2)...  $\beta_1 (N - N_0) = \Delta (U + U_t)^5$ 

przeprowadzono analizę jakościową i ilościową krzywych eksperymentalnych N (t). Krzywe N (t) wykreślone zostały na podstawie prac teoretycznych [22, 29, 8] z eksperymentalnych zależności.

Z przebiegu krzywych N(t), (ryc. 17), wynika, że tylko po uprzednim działaniu pola przez okres 10 min. powrót do stanu równowagi odbywał się z monotonicznie zmniejszającą się prędkością, a zatem zgodnie z wzorem (1). Stanowi równowagi odpowiadała w tych przypadkach wysokości bariery  $U_o \approx -1,5 \ kT$ . Jeżeli pole działało przez okres 30 min., przy zbliżaniu się do stanu równowagi występował silny wzrost koncentracji ładunku przypowierzchniowego powodujący przekraczanie wartości  $U_o$ . Te znaczne, nie dające się zinterpretować w ramach przyjętego modelu, zmiany przewodnictwa obserwowane przy zliżaniu się powierzchni do stanu równowagi można wyjaśnić desorpcję jonów, które zostały zaadsorbowane w czasie działania pola; pole (+) wywołuje zwiększenie się koncentracji elektronów w pułapkach powierzchniowych. Na silnie elektroujemnej powierzchni adsorbują dodatnie jony; wychwytując elektrony przekształcają się one na cząsteczki elektrycznie obojętne. Jony te desorbują dopiero wtedy, kiedy powierzchnia prze-

<sup>&</sup>lt;sup>\$</sup>  $\triangle (U + U_t) = (U + U_t) - (U_o + U_{to}); U - bariera na warstewce ładunku przypowierzchniowego; <math>U_t$  - bariera na warstewce tlenku.

staje być elektroujemna, a więc wtedy, gdy po wyłączeniu pola na skutek przejść elektronów ze stanów powierzchniowych<sup>6</sup> do objętości stan powierzchni staje się bliski stanu równowagi.

Przy adsorpcji jonów (+) elektrony związane uprzednio z tymi jonami, pozostając jeszcze przez pewien czas pod wpływem działania ich pola, gromadzą się w warstewce przypowierzchniowej; powoduje to zmianę  $\sigma$ , a także zmniejszanie się U. Obserwowane podczas tego procesu przy silnych zmianach  $\sigma$ , bardzo słabe zmiany  $V_k$  (ryc. 16) można wyjaśnić kompensowaniem się zmian U zmianami — wywołanymi desorpcję jonów (+) — momentu dipolowego zaadsorbowanej warstewki drobin.

Przedstawiona wyżej interpretacja za pomocą procesu desorpcji silnych zmian przewodnictwa występujących przy zbliżaniu się bariery powierzchniowej do wartości  $U_o$  pozwala również wyjaśnić (jakościowo) obserwowane zjawisko przechodzenia  $\sigma$  (t) przez minimum niezależnie od kierunku działania pola (ryc. 8).

Przez graficzne różniczkowanie eksperymentalnych krzywych N(t), (ryc. 17), otrzymano krzywe przedstawiające zależność  $\frac{dN}{dt}$  od N (ryc. 18). Dopasowując do tych krzywych teoretycznyą krzywą przedstawioną równaniem (1), wyliczono stałe  $B_1$  i  $\beta_1$  i z otrzymanej wartości  $\beta_1$ , stosując zależność (2), określono wysokość bariery  $\Delta$  ( $U + U_t$ ). Ponieważ z pomiarów  $\sigma$  (t) znane były wartości powierzchniowej bariery U i  $U_o$ , pozwoliło to wyliczyć wielkość  $\Delta U_t$ . Wartości tych barier, wyliczone dla trzech eksperymentalnych krzywych  $\sigma$  (t), ryc. 16b, c, f, podane są w tab. 3. Na podstawie danych w tab. 3 można stwierdzić, że  $U_t$  zmienia się wolniej niż U. Wniosek ten zgadza się z wynikami eksperymentów B a r d e e n a i M o r r i s o na [12, 40], (w miektórych pracach, np. 27, przyjmuje się, że zmiany U i  $U_t$  są jednakowe).

Ponieważ równolegle z pomiarami R mierzona była wielkość  $V_k$ , porównano zmiany w czasie  $\Delta (U + U_t)$  ze zmianami  $V_k$  (ryc. 19).

Biorąc pod uwagę dużą niedokładność określenia  $\Delta (U + U_t)$ , należy uznać, że przebieg zmian tych wielkości jest podobny. Porównujące jednak krzywe przedstawione na ryc. 19 trudno jest wnioskować o identyczności, przy procesach wywołanych polem, zmian  $\Delta (U + U_t)$  i pracy

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Ze stanów powierzchniowych wytworzonych przez nieodwracalnie zaadsorbowane drobiny, czyli drobiny, które nie ulegają desorpcji przy powrocie elektronów do objętości.



Ryc. 17. Krzywe N(t); I — przybliżenie Ge samoistny; II — przybliżenie  $n_e = 5 \cdot 10^{13}$  cm<sup>-3</sup>; a, b, c, d, f — krzywe wykreślone dla procesów z ryc. 16.

wyjścia Ge, tym bardziej, że w niniejszej pracy brak danych określających pracę wyjścia Au, a dane na ten temat w literaturze są bardzo rozbieżne [6, 17].





#### EFEKTY OŚWIETLENIOWE

Analizę procesów wywołanych oświetleniem przeprowadzono w sposób pozwalający porównać te procesy z procesami zachodzącymi po wyłączeniu pola. Zasadnicze (dyskutowane niżej) wyniki obserwacji można sformułować następująco:

a) Kierunek zmian  $V_k$  po zgaszeniu światła był zgodny z kierunkiem zmian  $V_k$  po wyłączeniu pola (+).

b) Kierunki zmian  $\sigma$  po włączeniu i wyłączeniu oświetlenia były przeciwne.

c) Stacjonarna wielkość  $\sigma$  przy oświetleniu była inna niż stacjonarna wielkość  $\sigma$  w ciemności.

d) Oświetlenie powierzchni wywoływało zmniejszanie się w czasie oświetlenia przewodnictwa próbek niskooporowych.

150

Jadwiga Skierczyńska

			-	-	-	_	_	_	_	_	-	-	_	-		
		\$U¢	kT	1	1	- 5	- 5,4	- 5,5	- 5,3	- 5	- 4,4	- 3,9	- 3,3	1	ewce przy	nku
	- 2kT)	Л	kT	1	1	7,2	6,4	5,7	5,1	4,5	3,5	2,8	2,0			rstewce tle mowagi
	(U° = -	$\Delta(U + U_t)$	kT	1	1	4,2	3,0	2,2	1,8	1,5	1,1	0.9	0,7	1	warst	
	f2	010T · N	cm-2	1	1	8,7	5,9	4,1	3,1	2,4	1,5	1,1	0,7	1	m m	na wa tie rów
	-	\$U¢	kT	1	1	- 3,6	- 4,2	- 4,4	- 4,3	- 4,1	- 3,7	- 3,1	1	I	adunk	riery v stan
	- 3kT)	п	kT	1	1	5,9	5,1	4,4	37	3,0	2,3	1,5	1	1	Icja 1	sé bar $U_t$ v
	(U° =	$\nabla(\Omega + \Omega^{\epsilon})$	kT		1	5,3	3,9	3,0	2,4	1,9	1,6	1,4	.	1	centra	ysoko artość
	f	010I · N	cm <sup>2</sup>		1	6,4	4,3	3,0	2,1	1,4	0,9	0,6	1	1	- konce powie	M - 0
		\$U∆	kT	1	- 3,2	- 3,8	- 3,9	- 3,7	- 3,3	- 2,7	1	I	1	1	N.	Ut
	- 2kT	. п	kT	1	6,3	5,3	4,5	3,7	3,0	2	1.	1	1	1	(0	wego
אמדות	$C_{2(U_{\circ})} =$	$(2 \Omega + \Omega^{2})$	kT	1	5,1	3,5	2,6	2,0	1.7	1,3	1	1	1	.1	+ U <sub>t</sub>	chnior
TACANA		010I · N	cm-2	1	5,6	3,5	2,4	1,6	1,2	0,7		1	1	1	$(+ U_t) - (U_o)$	o przypowierz
	- 3kT)	₹UZ	kT	1	- 4	- 4,1	- 4	- 3,6	- 3	1	1	1	1	1		
		n	kT	+	4,9	4	3,2	2,3	1,5			-	1	1	(U) = (U)	unku
5	1(U°=	$\nabla(\Omega + \Omega^{\sharp})$	kT	1	3,9	2,9	2,2	1,7 -	1,5	1	1	1	ł	1	$+ U_{t}$	te ladi
	U	010I · N	cm-2	1	3,9	2,5	1,6	0,9	0,6	ł	1	1	1	1	$\Delta U_t$	rstewo
	Dast.	3U∆	kT	- 3	- 2,7	- 1,9	- 1,5	- 1,1	- 1,4	1	1	1	1	1	enia:	na wa ie rów
	- 1,5kT	n .	kT	3,8	2,9	1,5	0,8	0,2	- 0,3			1	1	1	Oznacze	iery
	(U° = -	$\nabla(\Omega + \Omega^{\sharp})$	kT	2,3	1,7	1,1	0,8	0,6	0,4	1	1	1	1	1		ść bai U w
	p	010I · N	cm-2	1,7	1,1	0,5	0,25	0,1	- 0,1	1	1	1	1	1		vysoko
	Oznacz. krzywej z ryc. 16	czas min.		1	2	4	9	8	10	12	14	16	18	20		U - v Uo - w

Tab. 3. Zmiany wysokości harier nowierzchniowych



Ryc. 19. Porównanie zmian  $V_k$  i  $(U + U_t)$ ; 1 — przybliżenie Ge samoistny; 2 — przybliżenie  $n_e = 5 \cdot 10^{13}$  cm<sup>-3</sup>; b, c, f — krzywe dla procesów z ryc. 16. Uwaga — patrz ryc. 5

e) Zależność badanych procesów od ciśnienia i ośrodka gazowego, jeśli w ogóle istniała, to była niewielka.

\* \*

Ze zgodności kierunków zmian  $V_k$  wynika, że światło — podobnie jak i pole (+) — powóduje wytwarzanie się na powierzchni ładunku ujemnego, który po wyłączeniu oświetlenia ulega powolnemu zmniejszaniu się.

Zwiększanie się pod wpływem światła ujemnego ładunku na powierzchni obserwowano niejednokrotnie [6, 17, 41, 42].

Dla procesów, w których obserwowano przejście  $\sigma$  przez minimum, z krzywych  $\sigma$  (t) wyliczono — w sposób identyczny ze stosowanym przy zmianach  $\sigma$ (t) po wyłączeniu pola — zmianę koncentracji N ładunku w warstewce przypowierzchiowej. Krzywe N(t) dla procesów zachodzących po wyłączeniu oświetlenia (ryc. 18f) wykazują — podobnie jak krzywe N(t) dla procesów po wyłączeniu pola — pewne odchylenie od oczekiwanego przebiegu przy zbliżaniu się do stanu równowagi. Wydaje się, że anomalię tę można wyjaśnić podobnie jak i w przypadku procesów wywołanych polem, osadzaniem się na elektroujemnej powierzchni płytki jonów (+), które silnie desorbują dopiero wtedy, gdy powierzchnia jest bliska stanu równowagi.

Zmiany  $\sigma$  pozwalają zorientować się, jak przebiegają zmiany powierzchniowej bariery. Obserwacje zmian  $\sigma$  po włączeniu i wyłączeniu oświetlenia wykazują, że wielkość stacjonarnego przewodnictwa "jasnego" jest inna niż wielkość stacjonarnego przewodnictwa "ciemnego"; oznacza to, że na oświetleniowej powierzchni wysokość zakrzywienia pasm energetycznych odpowiadająca stacjonarnemu stanowi jest i n n a niż na powierzchni ciemnej,

Inaczej jest w przypadku pola; na skutek zjawiska indukcji elektrostatycznej w momentach włączenia i wyłączenia pola występują silne gwałtowne zmiany powierzchniowej bariery. Obserwowane procesy relaksacyjne związane są z powracaniem bariery do stanu równowagi. W stanie stacjonarnym wielkość bariery powierzchniowej tak przy polu elektrycznym, jak i bez pola jest taka sama (przy dużej koncentracji stanów powierzchniowych).

W celu bardziej obrazowego przedstawienia różnicy, jaka istnieje między pozorną zgodnością kierunków zmian bariery powierzchniowej pod wpływem pola i światła, sporządzono tab. 4<sup>7</sup>.

Jak wynika z literatury dotyczącej powolnych procesów relaksacyjnych, zauważono podobieńtwo krzywych  $\sigma(t)$  wykreślonych dla procesów po wyłączeniu oświetlenia i włączenia pola (—), [42]. Zgadza się to z wynikami otrzymanymi w tej pracy, ponieważ zmiana wysokości bariery powierzchniowej po włączeniu pola (—) — wywołana zaindukowaniem w półprzewodniku ładunku dodatniego i następnie

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Tabelę opracowano na podstawie modelu procesów zachodzących na powierzchni i obserwacji zmian R i  $V_k$  (tę ostatnią wielkość można było mierzyć tylko dla kolumny 2 i 4 tab. 4).

#### Powolne procesy relaksacyjne na powierzchni Ge...



Tab. 4. Kierunki zmian bariery powierzchniowej pod wpływem oświetlenia i pola

Oznaczenia:

 $\triangle U = U - U_o$ 

 $U_o$  — wysokość bariery w stanie równowagi w ciemności U — wysokość bariery powierzchniowej

przejściem tego ładunku na powierzchnię — ma przebieg podobny do występującej po wyłączeniu pola (+). Bardzo prosta analiza zmian koncentracji ładunku pod wpływem pola wykazuje jednak, że tak stany powierzchniowe jak i stany końcowe różnią się w obu tych przypadkach rozkładem koncentracji ładunku na powierzchni.

		Ładunek zainduko- wany polem				
Stan początkowy	po włączeniu pola (—)	w warstewce przypowierzch- niowej ładunek (+)				
(brak równowagi ter- modynamicznej)	po wyłączeniu pola (+)	na powierzchni ładunek (—), w warstewce przypowierzch- niowej ekranujący jego dzia- łanie ładunek (+) (taki roz- kład ładunku istnieje rów- nież po wyłączeniu oświetle- nia).				
Stan końcowy (równowaga termody-	po włączeniu pola (—)	na powierzchni ładunek (+), ekranujący działanie pola.				
namiczna)	po wyłączeniu pola (+)	(tak jak i po wyłączeniu oświetlenia).				

Jak z tego widać, porównanie procesów występujących po naświetleniu z procesami obserwowanymi po wyłączeniu pola (+) jest bardziej uzasadnione.

\* \* \*

Przy oświetleniu płytek niskooporowych obserwowano zmniejszanie się przewodnictwa (tab. 2), a zatem wielkość stacjonarnego przewodnictwa "jasnego" tych płytek była mniejsza od stacjonarnego przewodnictwa "ciemnego" (w płytkach wysokooporowych zmiany przewodnictwa przy oświetleniu nie były systematycznie badane). Efekt ten świadczy ,że zachodzące pod wływem światła procesy powierzchniowe prowadziły w przypadkach badanych próbek do zmniejszania się liczby ładunków swobodnych i dominowały nad objętościowym fotoefektem, który wywołuje zawsze wzrost liczby nośników.

Brak silnej zależności obserwowanych relaksacyjnych procesów od ciśnienia oraz bardzo duże podobieństwo krzywych  $V_k(t)$  i R(t), wykreślonych dla procesów po wyłączeniu pola, do krzywych  $V_k(t)$  i R(t), wywykreślonych dla procesów po usunięciu oświetlenia, przemawiają za tym, że w obu przypadkach mamy do czynienia z podobnymi procesami, w których adsorpcja i desorpcja nie odgrywają decydującej roli.

Wszystkie obserwowane w niniejszej pracy efekty, m. in. takie "anomalie", jak zmiany kierunku przebiegu  $V_k(t)$  przy monotonicznym przebiegu R(t), ryc. 12, oraz niezwykle gwałtowne zmiany  $\sigma$  przy zbliżaniu się powierzchni do stanu równowagi (ryc. 16) dają się jakościowo zinterpretować przy założeniu, że powolne zmiany R(t) i  $V_k(t)$  powstają w wyniku dwu równolegle zachodzących na powierzchni fizyko-chemicznych procesów.

A. Proces zasadniczy — przechodzenie elektronów na istniejące na powierzchni poziomy akceptorowe: w przypadku pola — na skutek bezpośredniego działania tego pola; w przypadku światła — na skutek zachwiania równowagi powierzchniowej w wyniku pewnych efektów wywołujących przekształcanie się powierzchniowych jonów (+) w drobiny.

B. Proces o znaczeniu drugorzędnym — adsorpcja na elektroujemnej powierzchni jonów dodatnich, które po wychwycie elektronów tworzą z siecią wiązanie chemiczne "słabe" [43] i wykazują polaryzację.

### PODSUMOWANIE WYNIKÓW

Wyniki pracy dotyczącej badania powolnych procesów relaksacyjnych na powierzchni germanu można przedstawić w następujących punktach.

1. Skonstruowano "głowicę pomiarową", która pozwalała mierzyć równolegle powolne zmiany kontaktowej różnicy potencjałów  $(V_k)$  i oporu elektrycznego (R), wywołane działaniem pola elektrycznego i oświetlenia, w różnych ośrodkach gazowych oraz ciśnieniach w zakresie 760 —  $10^{-4}$  mm Hg.

2. Na podstawie pomiarów  $V_k(t)$  i R(t) wykonanych w kilku różnych gazach pod różnymi ciśnieniami wykazano, że adsorpcja i desorpcja, zachodzące w czasie procesów powolnej relaksacji, nie odgrywają decydującej roli w tych procesach.

#### Powolne procesy relaksacyjne na powierzchni Ge...

3. Stwierdzono istnienie na powierzchniach płytek utlenianych w powietrzu ładunku dodatniego; zaobserwowano zmniejszenie się tego ładunku po dłuższym czasie utleniania próbki. Występowanie na krzywej  $\sigma$  (t) minimum pozwoliło określić koncentrację zajętych pułapek donorowych. Na silnie utlenionej powierzchni wynosiła ona  $\sim 10^{10}$  cm<sup>-2</sup>.

4. Przez dopasowanie teoretycznej krzywej Morrisona do zależności  $\frac{dN}{dt}$  od N — wyliczonej z pomiarów przy zastosowaniu teorii Garretta i Brattaina — określono zmiany bariery zachodzące podczas procesów powolnej relaksacji w warstewce tlenku. Zmiany te okazały się znacznie mniejsze od zmian bariery na warstewce ładunku przypowierzchniowego.

5. Przeprowadzono szczegółową analizę porównawczą efektów powierzchniowych wywołanych polem i światłem. Wykaza ona, że powolne zmiany  $V_k$  i R obserwowane po wyłączeniu pola (+) i oświetlenia dają się zinterpretować jako skutek identycznych procesów powierzchniowych.

Praca niniejsza została zakończona w roku 1961. Wyniki pomiarów referowane były na zjeździe Polskiego Towarzystwa Fizycznego 17—21 września 1961 r. w Gdańsku.

#### PIŚMIENNICTWO

- 1. Primaczenko W. E. i współprac.: Ukr. Fiz., Ż., 5, 344 (1959).
- 2. Shockley W., Pearson G. L.: Phys. Rev., 74, 232 (1948).
- 3. Laszenko W. I., Czornaja N. S.: Fiz. Tw. Tieła, 1, 1006 (1959).
- 4. Laszenko W. I., Litwinow R. O.: Ukr. Fiz., Ż., 1, 143 (1956.
- 5. Morrison S. R.: Semiconductor Surface Physics, s. 169, (tłum. Fizika powierchnosti połuprowodnikow (1959), s. 186).
- Pratt G. W., Kolm H. H.: Semiconductor Surface Physics, s. 297 (tłum. Fizika powierchnosti połuprowodnikow (1959), s. 217).
- 7. Skierczyńska J.: Postępy Fizyki, 12, 291 (1961).
- 8. Schrieffer J. R.: Phys. Rev., 97, 641 (1955).
- 9. Brattain W. H. Barden J.: Bell. Syst. Techn. Journ., 32, 1 (1953), (tłum. Problemy fiziki połuprowodnikow (1957), s. 237).
- Montgomery H. C.: Phys. Rev. 106, 441 (1957) (tłum. Fizika powierchnosti połuprowodnikow (1959), s. 171).
- 11. Litowczenko W. G., Laszenko W. I.: Fiz. Tw. Tieła, 3, 61, 73, (1961).
- 12. Bardeen J., Morrison S. R.: Physica, 20, 873 (1954).
- Lasser M., Wysocki C., Bernstein B.: Phys. Rev., 105, 491 (1957) (tłum. Fizika powierchnosti połuprowodnikow (1959), s. 247).
- Laszenko W. I., Litowczenko W. G.: Ż. Tiechn. Fiz., 28, 447, 454 (1958).

- 15. Kingston R. H.: J. Appl. Phys., 27, 101 (1956).
- 16. Bardeen J.: Phys. Rev., 71, 717 (1947).
- 17. Kosman M. S., Abkiewicz I. I.: Fiz. Tw. Tieła, 1, 378 (1959).
- 18. Lax M.: J. Phys. Chem. Solids, 14, 484 (1960).
- 19. Kingston R. H., Mc Whorter A. L.: Phys. Rev., 103, 534 (1956).
- 20. Mac Rac A. U., Lewinstein H.: Phys. Rev., 119, 62 (1960).
- 21. Skierczyńska J.: Postępy Fizyki, 10, 569 (1959).
- Garrett C. G. B., Brattain W. H.: Phys. Rev., 99, 376 (1955), (tłum. Problemy fiziki połuprowodnikow (1957), s. 345).
- 23. Kingston R., Neustadter S. F.: J. Appl. Phys. 26, 718 (1955).
- 24. Klamut B., Skierczyńska J., Skierczyński J.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, sectio AA, XII, 129 (1960).
- Ellis S. G.: J. Appl. Phys., 28, 1262 (1957), (tlum. Fizika powierchnosti połuprowodnikow (1959), s. 103).
- Shockley W.: Elektrony i dziury w półprzewodnikach. Warszawa 1956, s. 44.
- 27. Sochański J.: Physica Status Solidi, 1, 317 (1961).
- Rżanow A. W., Nieizwiestnyj I. G., Roślakow W. W.: Ż. Tiechn. Fiz., 26, 2142 (1956).
- 29. Pikus G. E. [red.] Fizika powierzchnosti połuprowodnikow. Moskwa 1959, s. 359.
- 30. Greene R. F., Frankl D. R., Zemel Jay: Phys. Rev., 118, 967 (1960).
- 31. Prince M. B.: Phys. Rev., 92, 681 (1953).
- Christensen H.: Proc. I R E, 42, 1371 (1954), (tłum. Problemy fiziki połuprowodnikow (1957), s. 274).
- 33. Enikeev E. Kh., Roginsky C. Z., Rufov J. H.: Proceed. Internat. Conf. Semiconductor. Phys. Prague 1960, s. 560.
- Clarke E.: Ann. of the New York Acad. Sci., 58, 937 (1954), (tłum. Problemy fiziki połuprowodnikow (1957), s. 279).
- Clarke E. N.: Phys. Rev., 91, 756 (1953), (tłum. Problemy fiziki połuprowodnikow (1957), s. 269).
- Palmer D. R., Morrison S. R., Dauenbaugh C. E.: J. Phys. Chem. Solids, 14, 27 (1960).
- 37. Forman R.: Phys. Rev., 117, 698 (1960).
- 38. Dorda G.: Czechosł. Fiz., Ż., 10, 820 (1960).
- Kingston R. H.: Phys. Rev., 98, 1766 (1955), (thum. Problemy fiziki poluprowodnikow (1957), s. 329).
- 40. Morrison S. R.: Phys. Rev., 102, 1297 (1956).
- 41. Morrison S. R.: Phys. Rev., 99, 1655 A, (1955).
- 42. Abkiewicz I. I.: Fiz. Tw. Tieła 1, 1676 (1959).
- 43. Wolkenstejn F. F.: Elektronnaja tieoria kataliza na połuprowodnikach. Moskwa 1960.

## РЕЗЮМЕ

Исследовались длинновременные релаксационные явления на поверхности Ge, покрытой толстым слоем окисла. Эти явления вызывались действием электрического поля и света. Измерительная установка позволяла измерять параллельно контактную разность потенциалов  $V_k$  и сопротивление R в различных газовых средах и при пониженном давлении.

При измерениях сопротивления наблюдался максимум R(t). Результаты измерений показали, между прочим, что за наблюдаемые релаксационные явления прежде всего ответственны молекулы, адсорбированные на поверхности во время ее окисления.

## SUMMARY

Slow relaxation processes were examined on strongly oxygenated surfaces of Ge. The processes were caused by the action of an electric field and light. The measuring apparatus allowed us to carry out parallel measurements of the contact difference of potentials  $V_k$  and resistance R in various gases and at a lowered pressure.

When measuring resistance, we observed the occurrence of maximum R (t). The analysis of the results of our experiments showed, *inter alia*, that, in the processes under examination, the essential rôle was played by the molecules absorbed on the surface during its oxygenation.

Papier druk. sat. III kl. 80 g.	Format 70×100	Druku str. 32
Annales UMCS Lublin 1963	Lub. Druk. Pras. Lublin, Unicka 4	Zam. 2864. 14.VIII.63
600 + 75 egz. R-5	Manuskrypt otrzymano 14.VIII.63	Data ukończenia 21.III.64

