

Doktori értekezés

REÁLIS GERMÁNIUM FELÜLET KILÉPÉSI MUNKÁJÁNAK
VÁLTOZÁSA AZ OXIDRÉTEG VASTAGSÁGÁNAK FÜGGVÉNYÉBEN

Benyújtja: Marton Dénes

BUDAPEST, 1972.

Diss. | B 931



Tartalomjegyzék

	oldal
1. Bevezetés	1
2. A kilépési munka és a kontaktpotenciál mérés	
a. szakirodalomban	4
A. A kilépési munka	4
B. Kontaktpotenciál	7
C. A kilépési munkára ható tényezők	9
D. Kilépési munka mérési módszerek	16
E. Kontaktpotenciál mérési módszerek	21
F. A referencia elektród problémája	27
3. A kontaktpotenciál mérő berendezés	31
A. A mérőberendezés	31
B. A minták	36
C. A referencia elektród kontrollja	38
4. A kontaktpotenciál mérés	40
5. A mérési eredmények kiértékelése	44
6. Összefoglalás	52
Irodalomjegyzék	54
Ábrák	64

1. Bevezetés

A félvezető felületek fizikája a félvezető kutatás viszonylag új ága. Annak ellenére, hogy a félvezető felületeken lokalizált elektronállapotok létezésének lehetőségét mintegy 40 évvel ezelőtt már Tamm felvetette, kísérletileg az ilyen állapotok létezését csak nemrégiben bizonyították be. Germánium esetében a felületi állapotok létezését Bardeen, Meyerhof, valamint Shockley és Pearson /1947-48/, oxidfélvezetők esetében Ljasenko és Pavlenko, valamint Laskarjov /1949-50/ igazolták.

A félvezető diódák feltalálása nyomán a felületi elektronállapotok az érdeklődés középpontjába kerültek. A kutatás ilyen irányát erősítette az is, hogy éppen a felület vizsgálata vezetett a tranzisztor feltalálásához. A tranzisztorok tömeges gyártása újabb lökést adott a félvezető felületek elektromos sajátságai iránti érdeklődésnek, miután kiderült, hogy megbízhatóan jó minőségű félvezető eszközök készítése csak megfelelő felületkezelés alkalmazása esetén sikerül. Kidolgozták a félvezető felület elektromos sajátságai reverzibilis befolyásolásának módjait /előbb a gázkörnyezet adszorpciós jelenségei, majd kívülről alkalmazott elektromos tér segítségével/.

Ezután a felület sajátságaira érzékeny fizikai jelenségek széles körének vizsgálata következett: a téreffektus, a fotovezetés, a fotovoltaikus effektus, a kilépési munka, az adszorpciós-deszorpciós folyamatok, stb kerültek az érdeklődés középpontjába. A vizsgálatok főképpen arra irányultak, hogy a felület hatását a minimálisra csökkentsék, hogy az "káros tulajdonságaival" ne zavarja a megfelelő félvezető eszközök kialakítását, és hogy ezek az eszközök

tartós használat során, változó üzemi feltételek mellett is megőrizték jó jellemzőiket.

Ujabban /1958-60/ kiderült, hogy a félvezető felület sajátosságai elektronikus eszközök készítésénél felhasználhatók, és a téreffektus jelenségét kihasználó u. n. unipoláris /Schockley/ és FET tranzisztorok majd ezek továbbfejlesztett /MOS/ és integrált változatai egyre nagyobb szerepet kapnak a félvezető technológiában.

A félvezető felület kutatás során fokozatosan szokássá vált "reális" és "tiszta" felületek megkülönböztetése, aszerint, hogy a felület közönséges laboratóriumi műveletek során, vagy pedig az idegen anyagok jelenlétét szigorúan kiküszöbölő, jól ellenőrzött metodikával /pl. ultra nagy vákuumban töréssel/ hozták létre. A felületkutatás e két ága jól elkülöníthető. A tiszta felületek vizsgálatától főleg a - reális felületeken jelenlévő - oxidrétegtől független hatások, illetve a felületi rétegek képződésének kezdeti folyamatai megismerésének előmozdítását várják.

A reális felületek elektromos sajátosságainak vizsgálatakor kiderült, hogy külön lehet választani u. n. "gyors" és "lassu" állapotokat aszerint, hogy a félvezetőben a felület közelében lévő tartománnyal való töltéscsere elektromos hatások esetén milyen sebességgel játszódik le. Érdekes módon a kétféle sebességű folyamat élesen különválasztható, és a szokásos feltételezések szerint a gyors állapotok a félvezető-oxid határfelületen, a lassu állapotok az oxidrétegben, vagy annak külső felületén helyezkednek el. A gyors állapotok sűrűsége a felületen jóval kisebb, mint a lassu állapotoké /pl. germánium esetében $\sim 10^{11} \text{cm}^{-2}$ és $\sim 10^{14} \text{cm}^{-2}$, rendre/, ennek ellenére a jellemzőik /energia nívó, befogási keresztmetszet/ sokkal szélesebb körben ismertek. A felületi állapotoknak megfelelő strukturákról lényegében semmi biztosat nem tudunk.

A jelen disszertáció a félvezető felület kutatásba beilleszkedve annak egyetlen részletproblémájával foglalkozik, a kontaktpotenciál méréssel, amely a lassu felületi állapotok vizsgálatának a módszere.

Részletes irodalmi összefoglalóban közlöm a kontaktpotenciál méréssel kapcsolatos elméleti-metodikai ismereteket, gyakran kitérve a fém felületek vizsgálatával kapcsolatos eredményekre, mivel ezektől a félvezető felületekre vonatkozó ismeretek igen jól megfogható módon térnek el. Ugyanitt ismertetem a félvezető felületeken kontaktpotenciál mérés felhasználásával kapott eredményeket. A disszertáció 3. részében saját konstrukciójú mérőberendezésemet írom le, majd a 4. és 5. részben a mérési eredményeket és azok kiértékelését közlöm.

A disszertációban ismertetett kutatómunka irányja a reális germánium felületen észlelhető kontaktpotenciál változások vizsgálata, különös tekintettel az oxidréteg víztartalmának hatására.

Ezt a munkát 1967-72ben az Egyesült Izzólámpa és Villamossági Rt. Félvezető Fejlesztési Főosztályán a Felületfizikai laboratóriumban /a továbbiakban: Laboratórium/ végeztem. Ezuton mondok köszönetet Giber Jánosnak, a kémiai tudományok doktorának, aki a témát megjelölte és a munkát figyelemmel kísérte, valamint a laboratórium dolgozóinak, különösen Perczelné Vajasy Irmának és Wégner Máriának értékes tanácsaikért és segítségükért.*

*A disszertációban közölt képletek és mennyiségek az 1963-ban Genfben elfogadott Nemzetközi Mértékegység Rendszernek /SI/ megfelelően vannak felírva. Kivételt tesztek más szerzőktől átvett adatok közlése esetén.

2. A kilépési munka és a kontaktpotenciál mérés a szakirodalomban

A. A kilépési munka⁺

A kilépési munka fogalmát minden egyetemi fizika tankönyv ismerteti /pl. Budó [1] /. Azt a munkát értik alatta, amelyet ahhoz kell befektetni, hogy egy elektront valamely fém belsejéből a felületén kívül, annak közelébe eső pontba eljuttassunk. Félvezetők esetében a meghatározás a fentivel azonos, ahogy azonos a jelenség fizikai tartalma: a testet elhagyó elektronnak munkát kell végeznie a testben lévő pozitív ionok erőtere, az általa a testbe influált pozitív töltés "tükörkép" ereje, valamint a felületi kettősréteg térereje ellen. Félvezető felületek esetében célszerű ezt a mennyiséget az elektron kémiai potenciáljának $/E_F^C/$ és a felület elektronaffinitásának $/\chi/$ összegeként kezelni:

$$\omega_0 = E_F^C + q\chi_0.$$

/1/

Itt q az elektron töltése. Ez az összefüggés "ideális" felületen érvényes /ezt jelzi a 0 index/, ahol nincsenek felületi állapotok és idegen atomok.

A félvezető felületek elektron állapotával és szerkezetével számos monográfia foglalkozik [2-5]. Ismeretes, hogy a valóságban felületi állapotok /legalábbis Tamm szintek [6] / mindig vannak a felületen, és reális esetben oxidréteg is van. A reális felület energetikai képét az 1. ábra mutatja. A kilépési munka:

⁺Vagy, pontosabban: elektron kilépési munka.

$$\omega = E_F^c + q(\psi_i - \psi_e), \quad /2/$$

ahol ψ_e a külső, ψ_i pedig a belső elektromos potenciál / ψ_e -t Volta potenciálnak is nevezik [7] /. A félvezető felületek fizikájában használatosabbak a tértöltés rétegben és az oxidrétegben mérhető potenciálkülönbségek / V_s és V_D rendre/, amelyeket a /2/ egyenletbe helyettesítve és az /1/ kifejezést is felhasználva a következő, vele azonos kifejezést nyerhetjük:

$$\begin{aligned} \omega &= E_F^c + qV_s + q\chi = E_F^c + q\chi_0 + q(V_s + V_D) = \\ &= \omega_0 + q(V_s + V_D) \end{aligned} \quad /3/$$

Itt $\chi = \chi_0 + V_D$ a reális felület elektroneffinitása. Az /1/-/3/ kifejezésekkel megadott kilépési munka a Fermi nivón lévő elektron kilépésének energia szükséglete. Ha a kilépő elektronok átlagos energiája a Fermi nivótól eltér, azt a fenti képletek módosításával figyelembe kell venni [8].

A tértöltés tartomány qV_s energiagátját a felületi állapotokban lévő töltések, az oxidrétegben a V_D potenciált a felületen adszorbeált, vagy az oxidrétegben elhelyezkedő részecskék dipólmomentumai okozzák.

A kilépési munka a definíció szerint befolyásolható különböző energia hatásokkal, amelyek megváltoztathatják a felületi állapotok sűrűségét és betöltöttségét, valamint a felületen kötött részecskék mennyiségét és kötéstípusát. Attól függően, hogy milyen módszerrel méri a kilépési munkát, azaz milyen módon érik el az elektronok kilépését, ez a változás más és más, következésképpen különböznek a mért kilépési munka értékek. Ilyen típusu módszerrel /energia-behatás és azt követő elektron kilépés/ tehát a reális félvezető felület kilépési munkája egyértelműen nem határozható meg. Ráadásul ezek a módszerek a kilépési munka adatot

nem közvetlenül szolgáltatják, hanem az a mérési eredményekből számítható. A számítás menete a mérési módszertől és a mért anyaggal kapcsolatos elméleti megfontolásoktól függ, különböző szerzőknél tehát más és más. Így a kilépési munka gyakorlatilag használt definíciója is változik az egyes mérési és kiértékelési módszerek szerint. Ezeket láthatjuk majd a megfelelő módszerek tárgyalásánál, itt csak azt említem meg, hogy megkülönböztetnek átlagos /effektív/ kilépési munkát [9,10], és lokális kilépési munkát [11,12], aszerint, hogy az elektronok az egész felületről, vagy csak annak egy részéről lépnek ki.

Többen kísérleteztek azzal, hogy fémek /és félvezetők/ kilépési munkáját molekuláris adatokból elméletileg kiszámítsák. Általában véve ezeket a kísérleteket sikertelennek mondhatjuk, egyetértve azzal az állásponttal, hogy a fémek kilépési munkája a térfogattól lényegében független felületi mennyiség [13,14]. Az ilyen irányú kísérletek mintegy 30-40 év óta folynak; kiindulási adatként szóba került az atomtérfogot [15,16], a kompresszibilitási tényező [17,18], az első ionizációs potenciál [19], a rácsenergia [20,21], az elektronegativitás [22], és az atom d pályájának betöltöttsége is [23]. Van ahol egyszerű képletbe foglalják a kilépési munkát, állítólag

$$\omega = 9,6\pi r^2 \frac{\phi}{Z},$$

/4/

ahol r az atomsugár, ϕ a felszíni feszültség és Z a vegyértékszám [24].

Ujabban a számítások során a legtöbbször valamilyen módon figyelembe veszik a felület eltérő sajátosságait. Számolnak felületi energiával [25-27], elektronsűrűséggel, és az ionok hatásával [26], a nulla-töltés potenciállal [28], vagy a rácsállandó felületi változásával [29].

Továbbra is megjelennek olyan közlemények, amelyek teljesen figyelmen kívül hagyják a felületi sajátságokat [30]. Az ilyen elméleti számítások közös hibája az, hogy figyelmen kívül hagyják, ha nem is általában a felület hatását, de legalábbis a konkrét felületkezelés, a felület valóságos állapota hatását. A félvezetőkben, és különösen a fémekben a töltéshordozók koncentrációja olyan nagy, hogy a felületen lokalizált elektromos töltések tere 10^{-6} m-nél mélyebben nem hatol az anyagba /fémeknél 10^{-9} m a határ/, és így a térfogati sajátosságok bármilyen megváltozása nélkül a kilépési munka széles határok között változhat. Az elméletileg számított és a mért kilépési munka értékek hibái, illetve szórása olyan nagyok, hogy semmit sem tudok arról mondani, vajjon az idézett elméletek közül egyik, vagy másik fedí-e jobban a valóságot.

B. Kontaktpotenciál

Két érintkező α és β fázis között

$${}^{\alpha}V^{\beta} = \psi_e^{\alpha} - \psi_e^{\beta} = \frac{1}{q} [(\omega^{\alpha} - E_F^{\alpha}) - (\omega^{\beta} - E_F^{\beta})] \quad /5/$$

kontaktpotenciál /Volta feszültség/ lép fel. Ennek oka az, hogy a fázisok érintkezésekor a kisebb kilépési munkájú fázisból elektronok lépnek át a nagyobb kilépési munkájú fázisba, mindaddig, amíg az ily módon a két fázisban a határfelület közelében megjelenő ellenkező előjelű töltések elektromos erőtere a kilépést meg nem állítja, és kváziegyensúlyt nem hoz létre. A kontaktpotenciál közvetlenül mérhető elektromos mennyiség, mivel a ψ_e^{α} és ψ_e^{β} potenciálok azonos fázisban vannak. Termodinamikus egyensúly esetén

$$E_F^\alpha = E_F^\beta$$

/6/

és

$${}^\alpha V^\beta = \frac{1}{q} (\omega^\alpha - \omega^\beta)$$

/7/

Az α és β fázis közé iktatott közbűlső vezetők kilépési munkái az /5/ és /7/ egyenlet helyességét nem befolyásolják.

Ha egy gázszigetelésű sikkondenzátor lemezei különböző α ill. β anyagból készültek, és a kondenzátort rövidre zárjuk, akkor a lemezek által képviselt két fázist $({}^\alpha V^\beta)^2$ -el arányos elektrosztatikus erő vonzza egymáshoz. Bármelyik lemez mechanikai mozgatása tehát megbontja a termodinamikai egyensúlyt, és így elektromos áram keletkezik. az áram ${}^\alpha V^\beta$ -val ellentétes irányú, "kompenzáló" feszültség beiktatásával megszüntethető, ekkor termodinamikai egyensúly áll be. A kompenzáló feszültség megváltoztatja az α és β fázis feltöltöttségét. Ha a megfelelő kilépési munkák ettől függetlenek /Bridgeman feltételezése [31-33] /, akkor a kompenzációs effektus egyenlő a Volta feszültséggel. Ez a kontaktpotenciál mérésből történő kilépési munka változás meghatározásának /CPD mérés/ az elméleti alapja. Ha ugyanis $\omega^\beta = \text{const.}$, akkor a /7/ egyenlet szerint, figyelembe véve, hogy a kompenzáló feszültség és a kontaktpotenciál ellentétes előjelűek, az α fázis kilépési munkájának változása

$$\Delta \omega^\alpha = -\Delta V_K$$

/8/

ahol ΔV_K a kompenzáló feszültség változása.

C. A kilépési munkára ható tényezők

1. A févezető anyag

A févezető anyaga, illetve a benne lévő szennyezések határozzák meg χ_0 -t és E_F^C -t. Ebből a szempontból a felületi réteg csak akkor meghatározó szerepű, ha vastagsága a Debye hosszánál nem kisebb. Ebben az esetben külön fázisról van szó, amelynek saját kilépési munkája /és a szubsztrátumhoz képest bizonyos Volta feszültsége/ van. Ha valamely idegen atom réteg ennél vékonyabb, akkor a kilépési munkára gyakorolt hatását a V_S és V_D potenciál jellemzi.

Noha az E_F^C kémiai potenciál a tiltott sáv szélességében, azaz ΔE intervallumban befolyásolható anélkül, hogy a févezető degenerálttá válnék, a kilépési munka ezt nem, vagy csak alig érzékeli [34-36]. Ennek az az oka, hogy a kémiai potenciál változását a tértöltés potenciál változása kompenzálja, miközben a felületi állapotok energiája és betöltöttsége változik [8]. Másrészt a felületi állapotok száma és betöltöttsége függ a vezetési típustól, ezért a gázkörnyezet [37], illetve a fény [34] kilépési munkára gyakorolt hatása függ a vezetési típustól, V_S -en keresztül.

Oxid févezetők /pl. NiO [38] / kilépési munkája függ a sztöchiometriai összetételtől.

Számos adat bizonyítja különböző egykristályos anyagok kilépési munkájáról, hogy - nyilván részben χ_0 miatt - anizotróp [39-42]. Például germánium esetében Allen és Fowler [43] szerint $\omega_{(100)} - \omega_{(111)} = 0,06\text{eV}$, $\omega_{(110)} - \omega_{(111)} = 0,015\text{eV}$. /Ezzel szemben Dillon és Farnsworth [44] szerint a különbségek a mérés pontosságánál kisebbek./

2. A felület megmunkálásának hatása

Reális félvezető felületeken a kilépési munka függ az oxid szerkezetétől, tehát a felületkezeléstől, amely befolyásolja az oxidréteg vastagságát, tömörségét, víztartalmát, szennyezéstartalmát. Rendszeres méréseket e területen senki sem végzett.

Brettain és Bardeen [34] a maratott /CP4 marószer [45] / germánium minták kilépési munkáját mindig kisebbnek találták, mint a mechanikailag polírozott mintákét, a különbség a szerzők által alkalmazott híres gázciklus folyamán /ózon, nedves levegő, száraz levegő/ változó volt, és nedves atmoszférában a 0,2eV-ot is elérte.

Speciális felületkezelések és a kilépési munka között olykor jól definiált összefüggés található, ezt felhasználva a kilépési munka mérése a felületkezelés jellemzője lehet. Így különböző áramsűrűséggel elektrolizált nikkel filmek kilépési munkáját különböző felület-megmunkálások /aceto- nos mosás, szárítás, stb./ után különbözőnek találták [46]. Végső soron a különböző gázkörnyezet változásokat is felület kezelésnek tekinthetjük. Ezt az esetet azonban, nagy jelentősége miatt külön tárgyalom.

3. A gázkörnyezet hatása.

A gázkörnyezet félvezetők és fémek kilépési munkájára egyaránt hat. Megváltoztatja a félvezető felületi állapotainak számát és betöltöttségét, azaz V_g -t [34], és adszorpciós dipólmomentumot képez. [13]. Az utóbbi hatás különösen fémeknél fontos, mivel itt az előbbi nem is lehetséges. Fémeken az adszorpció hatása a következő képlettel írható le:

$$\Delta W = q V_D = \frac{q}{\epsilon \epsilon_0} N.M.,$$

ahol N a felületen adszorbeált dipólusok sűrűsége és M az egyes dipólusok momentuma, ϵ dielektromos állandó és ϵ_0 a vákuum dielektromos állandója. Ha az adszorbatum is fém, akkor két monoréteg adszorpciója után már csak az utóbbi kilépési munkája érvényesül, [13]. A vékony réteggel fedett anyagok kilépési munkája vizsgálatának, mivel ezen az uton a kilépési munka erősen csökkenthető, ami effektív katódok készítése céljából nagy technológiai fontosságu, óriási irodalma van [47]. Külön probléma a kétféle felületi fedőréteg együttes hatása. Megállapították, hogy az ilyen rétegek egyes komponenseinek hatása additív, és a jelenséget dipólos hatásokkal [48-50], vagy a felületi töltések sűrűségének változásával [50-52] magyarázzák. Vékony nemfém felületi fedőrétegek esetén tunell átmenetet is feltételeznek [53,54], ennek megfelelően Schaaffs [55] és ujabban Hall és Mee is [56] azt találták, hogy fokozatos oxidációnál fémeken a kilépési munka periodikusan változik. Ez okozhatja azt, hogy az egyébként igen rosszul reprodukálható kilépési munka mérési eredmények közül é időnként éppen azok között van jó egyezés, amelyeket különböző szerzők nagyvákuumban és levegőn kaptak [57].

Vízgőz hatását vizsgálták Burstejn és munkatársai [58,59], és $\pm 0,03\text{eV}$ pontossággal azt találták, hogy az a fémek egész soránál nem okoz kilépési munka változást 1 - 80 % nedvesség tartományban.

Félvezető felületeken a tértöltés tartomány potenciáljának megváltozása is szerepet kap:

$$\Delta W = q_v(\Delta V_s + \Delta V_D). \quad /10/$$

Itt a dipólréteg potenciálja $/V_D/$ az egyes dipólusok momentumának és a dipólusok sűrűségének ismeretében ugyanugy kiszámítható, ahogy azt a /9/ egyenletben láttuk. A tértöltés

réteg potenciálja viszont a felületi állapotokban befogott töltésmennyiséggel függ össze. Kis sávelhajlásoknál $V_s \leq 2kT/q$:

$$V_s = \frac{1}{\varepsilon \varepsilon_0} Q_{sc} L_{sc} \quad /11/$$

ahol k a Boltzman állandó, T az abszolút hőmérséklet, ε a félvezető dielektromos állandója, Q_{sc} a tértöltés tartomány töltéssűrűsége, amely abszolút értékben egyenlő az egységnyi felületen lévő felületi állapotok töltésének összegével, de ellentétes előjelű, L_{sc} a tértöltés tartomány effektív mélysége / [2] , 140. old./ . Mivel a tértöltés réteg potenciálja számos módszerrel meghatározható /felületi kapacitás, vezetőképesség, vagy fotoelektromos jelenségek, téreffektus vizsgálatából, stb./, félvezetőknél a kilépési munka mérésekkel párhuzamosan a tértöltés potenciált külön is meg szokták mérni, hogy így a dipólréteg potenciáljára is következtethessenek. Például germániumon, ionbombázásos tisztítás után oxigén adszorpciója következtében beálló kilépési munka változást írt le Green [8] . Egy monorétegnél a tértöltés potenciál változása vezetőképesség méréseiből $\Delta V_s \approx 0,03V$, a kilépési munka változása pedig $\varphi = 450 \text{ mcm}$ -es fajlagos ellenállású /100/ orientációju mintán $\Delta \omega = 0,20 \text{ eV}$. Következésképp $\Delta V_b = 0,17V$. Két monorétegnél a kilépési munka még $\Delta \omega = 0,06 \text{ eV}$ -al nő. Az ilyen mérés eredményeiből ΔV_b értékén keresztül következtetni lehet az adott dipólréteget létrehozó felületi szerkezet /jelen esetben a $\text{GeO}/$ kötéstípusára, amelyet Green lényegében kovalensnek talált.

Reális germánium felületen Brattain és Bardeen [34] , valamint Ljasenko és Sztjepko [60] egyaránt azt találták, hogy a CPD méréseiből meghatározott kilépési munka változás különböző gázok és gőzök /ózon, vízgőz, száraz oxigén [34] , illetve levegő, alkohol, acetón, CO , nedves és száraz oxigén [60] / esetében, különböző felületkezeléseknél /maratás CP4 -ben [34] , illetve lugos perhidrolban⁺ [60] /, különböző

⁺Lásd Holmes-nál [45] .

gőznyomásoknál és hőmérsékleteken $0,1 - 760$ torr, $16 - 150^\circ\text{C}$ [60] / korrelálta a felületi vezetőképesség változásával. Innen azt, a következtetést vonták le, hogy a reális germánium /ill. általában a reális félvezető/ felületeken a dipólréteg potenciáljának változása elhanyagolhatóan kicsi. A fenti mérések másik fontos eredménye az volt, hogy a száraz oxigén gáz kivételével az összes vizsgált gázok és gőzök adszorpciója folytán a kilépési munka csökkent. Például 21torr alkohol gőznyomásánál $\Delta\omega = -0,56\text{eV}$, viszont 10torr száraz O_2 gáz hatására $\Delta\omega = +0,50\text{eV}$. A fenti eredményeket illusztrálja a 2. ábra.

4. A megvilágítás hatása

Ha az elektromágneses sugárzás energiája kevés is az emisszió kiváltásához, a felület közelében töltéshordozókat generálhat. Ebben az esetben a félvezetőben a megvilágítás által keltett töltéshordozók egyrészt a felületi töltés elektromos terének hatása alatt mozognak, másrészt a generáció egyenetlensége folytán főleg a félvezető darab belseje felé diffundálnak [61]. A töltéshordozó koncentráció megnövekedése megváltoztatja a tértöltés potenciált mégpedig a vezetési típustól és a/gázkörnyezettel, vagy más módon variálható/ kilépési munkától függően. A jelenséget először Brattain és Bardeen vizsgálták germániumon [34]. Azóta más félvezető anyagokon is igen sok mérést végeztek [61-63].

5. A hőmérséklet hatása

Fémeken 300°K körül néhányszor 10°K eltérés csupán elhanyagolható változásokat okoz a kilépési munkában [64].

Technikai érdekessége miatt igen sokrétűen megvizsgálták oxidkatódok /pl. BaO [65] / kilépési munkájának hőmérséklet függését, valamint magas hőmérsékletű Wolfram huzalok kilépési munkájának hőfokfüggését /pl. Váczi I. [66] /. Ezekben az esetekben nyilvánvaló, hogy a kilépési munka a hőmérséklet emelkedésével csökken.

Félvezetőknel a kilépési munka hőfokfüggése a gázkörnyezet hatásával igen szoros kapcsolatban van. Ultra nagy vákuumban germániumon [67] és szilíciumon [68] a fémekhez hasonlóan igen kicsi változásokat tapasztaltak /legfeljebb néhány $\text{meV}/10^\circ\text{K}/$.

Reális félvezető felületen, gázok, vagy gőzök jelenlétében az adszorpció okozta kilépési munka változások sokkal nagyobbak, mint a fent vázolt hőfokfüggés. Az adszorpció folyamata viszont élesen hőfokfüggő. Különböző hőmérsékleteken különböző kötésviszonyokkal különböző adszorpciós egyensúlyok alakulnak ki, és ez meghatározó a kilépési munka hőfokfüggésére vonatkozóan. Ljasenko és Litovcsenko [37] mérései szerint germániumon különböző gázok és gőzök - száraz oxigén kivételével - jelenlétében a hőmérséklet emelkedésével a kilépési munka növekszik, mivel az adszorpciós mennyiség csökken. /Megjegyzendő, hogy az ilyen mérés eredményeiből az adszorpciós hő közvetlenül meghatározható./ Ezeket az eredményeket illusztrálja a 3. ábra.

6. Az elektromos és mágneses mező hatása

A félvezető felületével párhuzamos irányú elektromos térben a felület közelében lévő töltések a térerő irányának és a töltések előjelének megfelelően elmozdulnak, áram jön létre. Ez a jelenség így a kilépési munkát nem befolyásolja. Feltehető, hogy fémeken skin hatás fellépése miatt a ki-

lépési munka csökken, erre irányuló mérésekkel az irodalomban nem találkoztam.

Előfeszített félvezető dióda modelleken Shockley [69] kísérletével kilépési munka változás észlelhető, mivel az oxidrétegben lévő mozgékony töltések egy része az elektromos tér hatására az ellentétes előjelűen feltöltött tartomány mellett gyűlik össze, és ott, úgy hat, mintha a lassu állapotok töltése nőtt volna meg.

A felületre merőleges elektromos tér az elektronok kilépését - nyilvánvalóan irány szerint - gátolja, vagy segíti. Félvezetőknél a felületi állapotokban lévő töltések árnyékoló hatása miatt csak viszonylag nagy 10^7 V/m-nél nagyobb/ elektromos térerősségnél észlelhető kilépési munka változás [70] .

Egyes fémek /vas, ~~zink~~ indium/ esetében azt találták, hogy mágneses mezőben a kilépési munka az indukcióval kissé nő [71] . Félvezetőkön hasonló vizsgálatok nem történtek.

7. Mechanikai feszültségek hatása

A mechanikai feszültségek kristályos és amorf anyagoknál egyaránt növelik a felületen lévő rácshibák és mikrorepedések, diszlokációk számát. Az ilyen helyeken általában lokálisan csökken a kilépési munka, mivel a felszakadó kötések donorként hatnak. Zagowski [72] szerint germánium diszlokációs helyein $\Delta\phi = -0,07 \pm 0,09$ eV. Hasonló eredményre jutottak újabban Kalvenasz és munkatársai is [73] , reális germánium felület vizsgálata során, de ők a lassu felületi állapotok hatásáról beszélnek. Fémeken is kilépési munka csökkenés észlelhető /pl. molibdén és tantál huzaloknál [74,75] /.

8. Egyéb hatások

Oxidkatódok aktív helyei csökkent kilépési munkájú pontok. Kísérletileg kimutattak oxidkatódokon olyan 250-500 μ átmérőjű területeket, ahol a kilépési munka $\Delta\omega = -0,13\text{eV}$ -al tért el az átlagostól [12]. Ujabban a felbontó képességet még tovább növelték / $\phi 15+20\mu$ / [76].

Ha félvezető anyag olyan gázkörnyezetben van, amelyben termodinamikai lehetőség van valamely kémiai reakció lejátszódására, akkor a felület a rajta adszorbeálódó gázrészecskék között elektroncserét létesítve katalizátor hatást okozhat. Ebben az esetben a katalízis körülményei között a kilépési munka élesen változik. Ilyen jelenséget először Ljasenko és Sztyepko [77] észleltek rézoxid felületén $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ reakció közben. Később germániumon is tapasztaltak hasonlót, [43].

Ugy tűnik, hogy a szegedi kutatók vanádiumpentoxidos vizsgálatait /Süli és munkatársai [78] / is érdemes volna ilyen irányban kiterjeszteni, tekintettel a V_2O_5 katalitikus sajátságaira.

D. Kilépési munka mérési módszerek

A kilépési munka mérés módszereit több monográfia, ill. szakkönyv tárgyalja [11,39,79]. A módszerek elnevezése egyrészt az alkalmazott energiatípus, másrészt a kiértékelés módja szerint történik.

1. Téremissziós módszer

Részletesen elemzi ezt a módszert Jelinszon és Vaziljev monográfiája [79], ezenkívül számos elméleti munka [10, 80]. Félvezetőknel a felületre merőleges nagy elektromos térerősség Schottky effektushoz vezet, és megváltoztatja az elektronaffinitást [80]:

$$\Delta\chi = \beta\sqrt{\epsilon\mathcal{E}}$$

/12/

ahol $\beta = \frac{\epsilon-1}{\epsilon+1}$, állandó, $\mathcal{E}$ a térerősség. Másrészt megváltozik a sávelhajlás is [80]:

$$\Delta V_s = -\frac{2kT}{q} \operatorname{arsh} \left[\frac{qL_{sc}}{2\sqrt{2}\epsilon kT} (\mathcal{E} \pm 4\pi Q_{sc}) \right]$$

/13/

Elegendően nagy térerősség esetén a felületről elektronok lépnek ki, a kollektorra kerülnek, és a körben

$$i = A\mathcal{E}^2 e^{-B/\mathcal{E}}$$

/14/

erősségű áram fog folyni. Itt A és B a kilépési munkától függő állandók, ezeken keresztül a mért áramból a kilépési munka számítható [79].

A mérés pontossága $0,03 \pm 0,05 \text{ eV}$ [81]. Különösen jól használható egykristályok különböző lapjainak összehasonlító mérésére. Ujabban például germánium egykristály lapjait vizsgálták ilyen módszerrel Zuther és munkatársai [82]. A kiértékelést nehezíti, hogy egyes szerzők szerint /pl. Mileskina és munkatársai [53] / tunell kilépés is lehetséges. A módszer nagyvákuumban használható, térdeszorpcióval kombinálható /téremissziós mikroszkóp/.

2. Ellentér módszer

Az ellentér módszer leírása több közleményben is megtalálható [83-85]. Egy elektroncső emittere és kollektora

közé helyezett elektróddal, amelyre lassító feszültséget kapcsolnak, az emitterből kilépő elektronokat lelassítják. A kollektorra csak akkor juthat el elektron, ha az a kilépési munkájának megfelelő pozitív potenciálon van. Az áram és potenciál összefüggéséből a kilépési munka $0,03\text{eV}$ pontossággal meghatározható. A módszer kivitelezése nehézkes, előnye viszont, hogy semmiféle energia tényező nem befolyásolja a kollektor kilépési munkáját. A kollektor sötétben, szobahőmérsékleten maradhat. Az elektronsugár megfelelő fókuszálásával lokális kilépési munka mérésére is alkalmas /elektron raszter módszer [76] /.

3. Termoemissziós módszer

Ezt a módszert részletesen elemzi-többek között - Herring és Nichols monográfiája [86], Dobrecov könyve [87], Batzies és Syrbe. [40], és újabban T. T. Yang és J. J. Yang közleménye [88]. Általában a telítési emissziós áram a kilépési munkával a Richardson egyenlet szerint közvetlen összefüggésben van:

$$j = A_0 T^2 e^{-\frac{\phi}{kT}}$$

/15/

ahol $A_0 = 120,4\text{A/cm}^2\text{fok}^2$, Richardson állandó, amely lényegében független az emitter anyagától. Az emissziós áram szerint a kilépési munka $0,03+0,05\text{eV}$ pontossággal meghatározható. Ezt a módszert katódanyagok minősítésére használják. Az ilyenkor kapott kilépési munka érték általában kisebb az átlagosnál, mert - mint említettem - az emisszió az "aktív helyekről" történik [89]. Ez a módszer bizonyos esetekben adszorpció-okozta kilépési munka változások mérésére is lehetőséget nyújt, igen kis gáznyomásoknál [42].

4. Fotoemissziós módszer

Ezt a módszert részletesen elemzi - többek között - Dobrecov [87], Arszenyjeva-Gelj [90], valamint Gobeli és munkatársai [91]. Ha félvezető kristályban egy elektron energiája E , és ez a megvilágítás folytán $h\nu$ / h a Planck állandó, ν a fény frekvenciája/ energiával egészül ki, akkor emisszió jöhet létre. A kristályt elhagyó elektron /kinetikus/ energiája

$$\frac{1}{2} m v^2 = E + h\nu - \omega, \quad /16/$$

ahol m és v az elektron tömege és sebessége. Azt a legkisebb fényfrekvenciát, amelynél az emisszió még lehetséges, a fotoeffektus hosszuhullámu határának ⁺ nevezik /Einstein képlet/:

$$\nu_{\min} = \frac{1}{h} (\omega - E). \quad /17/$$

Félvezetők esetében a megvilágított felület sajátosságainak megfelelően a fény energiáját befogadó elektronok energiája különbözik a térfogati elektronok energiájától. Ha pl. n típusu anyagnál a vezetési sávban elég nagy az elektronkoncentráció, akkor az elektronok főleg innen lépnek ki, és energiájuk $E = E_c + qV_g$, tehát $\omega - E = \chi$. Így félvezetőknél ez az eljárás gyakran az elektronaffinitást adja eredményül [92,93]. Az emissziós áram spektrumának vizsgálata éppen ezért a sávszerkezettel kapcsolatos információkat is nyújthat [94]. Ujabban Elices és Ynduráin [95] elméleti úton bebizonyították, hogy germániumon a fotoelektromos küszöb mérése a kilépési munkát adja.

⁺Vagy: fotoelektromos küszöb.

A fotoelektromos emissziós áramsűrűség

$$j = A e^{\frac{h\nu - \varphi}{kT}},$$

/18/

ahol A állandó. Ez a képlet akkor helyes, ha a kilépő elektronok átlagban a Fermi szintől indulnak. Az emissziós áramból a kilépési munka kiszámítható, a mérés pontossága $0,03 \pm 0,05 \text{ eV}$ [96-98]. Ez a módszer főleg fotokatódok minőségi ellenőrzésére használatos [99].

Reális félvezető felületeken a fentiekben vázolt elméleti képet a felületi állapotok, diszlokációk jelenléte befolyásolja [91,100]. Ha a félvezetőben túl kevés a mozgékony töltéshordozó, az emissziós áram nem fogja elérni a /18/ képlet szerinti értéket, mert a folyamatot gátolja a felületre irányuló töltéstranszport lassúsága.

Meg kell jegyezni, hogy ennél az eljárásnál nehézséget jelenthet az, hogy a kilépés kiváltásához távoli ultribolya fényforrásra van szükség.

5. Egyéb módszerek

Ujabban felmerült fémek elektrokémiai módszerrel történő kilépési munka vizsgálata, mégpedig oldatba való fotoelektromos kilépés segítségével [101]. Számos fém kilépési munkáját megmérték ezzel a módszerrel, kielégítő pontossággal [102].

A szekunder ion emisszió régóta ismert jelenségét is csak az utóbbi időben kezdik kilépési munka mérésre használni [103].

E. Kontaktpotenciál mérési módszerek

Az alábbiakban ismertetendő módszerekkel többnyire kilépési munka változást határoznak meg, valamely paraméter függvényében. A kontaktpotenciált képező két anyag közül az egyik kilépési munkájának eközben változatlanul kell maradnia, a /8/ összefüggésnek megfelelően. Ha ennek az anyagnak a kilépési munkája ismert érték, akkor a vizsgált anyag kilépési munkája meghatározható. Ezeket a módszereket részletesen csak Carjov monográfiája ismerteti [104] .

1. Termoelektromos módszer⁺

Egy vákuumdióda árama a telítés előtti szakaszban az anódfeszültség függvénye:

$$j = A_0 T^2 e^{\frac{q(V-\phi)}{kT}}, \quad /19/$$

ahol $V = V_a + \alpha V^b$ az anód és a katód közötti feszültség, amely az anódfeszültség és anód-katód kontaktpotenciál összege. Ez a képlet $V < 0$ -nál érvényes, $V = 0$ -nál

$$V_a = -\alpha V^b, \quad /20/$$

telítés következik be, és $V > 0$ -nál a /15/ képlet használható. Ha különböző diódák anódja azonos és a katódok hőmérséklete megegyezik, akkor könnyen megkapható a katódok kontaktpotenciálja:

⁺

Vagy: lezárt dióda módszer. A CPD mérési módszereknek általában többféle elnevezése is előfordul.

$$\alpha' V^{\alpha''} = V_a' - V_a'' \quad /21/$$

Itt α a katódok jele, amelyeket egy ill. két vesszővel különböztet meg. Ha különböző diódákban a katód azonos és az anódok különböznek, akkor hasonlóképpen

$$\beta' V^{\beta''} = V_a' - V_a'' \quad /22/$$

Elvileg ilyen módon háromféle lehetőség is van a kontakt-potenciál meghatározására, a gyakorlatban azonban csak az anódok összehasonlítása szokásos [67, 105, 106] . /Néha a katódok összehasonlítását is alkalmazzák [65] /. A mérési pontosság általában 0,03eV.

2. Ionizációs módszer

Egy gáztöltésű kondenzátor lemezei között a gázt ionizálva a lemezek kontaktpotenciáljával arányos áram keletkezik. Az áram felerősíthető, kompenzátorral használva az eljárás 0-méréssé alakítható [107] . Így a pontosság 0,01eV körül van [104] . Ezt a módszert, amely elektrolitek közötti kontaktpotenciál mérésre is alkalmas [108] , az utóbbi években Bewig és munkatársai tökéletesítették, különböző fémeken adszorbeált zsírsavak és más szerves monorétegek hatásának tanulmányozása céljából [107, 109, 110] . A módszer hátránya, hogy vákuumban nem használható.

3. Kelvin módszer

Ez a módszer valamennyi kontaktpotenciál mérési módszer között a legelterjedtebb. Összefoglaló elemzést írt róla az utóbbi időben Surplice és D'Arcy [111] .

Ezt a módszert feltalálójáról, Lord Kelvinről nevezték el [112]. Azóta igen sokan dolgoztak tökéletesítésén, a legfontosabb változtatást Zisman végezte [113], aki a Kelvin által használt lökésszerű elektród mozgató rezgetéssel cserélte fel /rezgőkondenzátoros módszer/, és ezáltal lehetővé tette a keletkező jel elektronikus fel erősítését.

Egy gáztöltésű, vagy vákuum kondenzátor lemezeit rövidre zárva az áramkörben áram folyik, ha a kondenzátor lemezei között kontakt potenciál van, és a kondenzátor kapacitása változik. A kapacitás változást egy rugalmasan rezgő /többnyire elektromágnessel meghajtott/, vagy más- képpen periodikusan mozgó /pl. forgó/ elektród idézi elő. Az áramkörbe kompenzátorot kapcsolnak, így az eljárás 0- méréssé változik. A módszer elvi kapcsolási rajza a 4. ábrán látható. Az α kondenzátor lemezt elektromágnes mozgatja. A kompenzációt oszcilloszkópon lehet ellenőrizni, a kontakt potenciál értékét a V műszer mutatja.

Ez a legelterjedtebb megoldás, de számos más variáció is ismeretes. A Kelvin-módszer előnye, hogy ugyyszól- ván bármilyen gázközegben és vákuumban is használható. A módszer érzékenysége a kivitelezés precizitásától /fő- leg a zajszűréstől/ függ. Különböző szerzők 0,0005eV-től [34] 0,01eV-ig [57] különböző érzékenységet közölnek. Ezek a számok tapasztalati értékek: az érzékenység kiszá- mitását csak Macdonald és Edmondson [114], valamint Knoc és Dubovik [115] kísérelték meg. A legtöbb szerző nem is közöl cikkében az ilyen számításhoz szükséges minden ada- tot, így a számítás utólag sem végezhető el. Az érzékeny- ség és a pontosság növelése céljából Brattain és Bardeen [34] szerint a következőket kell tenni:

a. gondos ernyőzés;

- b. szelektív erősítő és fázisdetektor használata;
- c. a parazita kapacitások csökkentése;
- d. idegen fémeket nem szabad a rezgőkondenzátor közelében használni, jó szigetelők használata szintén nem célszerű.

Ujabban gyakran használnak üvegberendezések belső felületén SnCl_2 , vagy kolloid grafit bevonatokat elektronikus ernyőzés céljából [116]. Lényeges, hogy ezeknek a kilépési munkája egyenletes legyen.

Meg kell jegyezni, hogy a legsúlyosabb problémát a Kelvin-módszernél - mint a többi indirekt kilépési munka mérési módszernél is - a referencia elektród helyes megválasztása jelenti. Ennek a kérdésnek külön fejezetet szenteltek. Ami a többi probléma gyakorlati megoldását illeti, arról saját építési mérőberendezésem leírásánál lesz szó. Itt bővebben csak a mérőberendezés érzékenységének számításával foglalkozom.

A rezgőkondenzátoros eljárásnál a mérőkondenzátor, a kompenzátor, és az erősítő bemenete az 5. ábrán látható helyettesítő áramkörrel írható le [115]. Ha a rezgőkondenzátor eredeti lemeztávolsága x_0 , az amplitudó x_1 , a rezgetés frekvenciája f , a közeg dielektromos állandója ϵ , és az elektródok egymást fedő felülete F , akkor a változó kapacitás az idő τ függvényében

$$C(\tau) = \frac{\epsilon \epsilon_0 F}{x_0 - x_1 \sin 2\pi f \tau} \quad /23/$$

A készülék jellemző adatait és kombinációikat célszerűen jelölve az erősítő bemenetén megjelenő feszültség és a kontaktpotenciál összefüggése viszonylag egyszerű képletbe foglalható:

$$V = - \frac{V_k R_b}{R_1 + R_b} + (\alpha V^B - \gamma V_k) \beta \alpha_1 [\cos(2\pi f \tau - \varphi_1) + \beta \alpha_2 \cos(4\pi f \tau - \varphi_2)] \quad /24/$$

ahol V_k a kompenzáló feszültség, R_b az erősítő bemenő ellenállása, R_1 a mérőkondenzátor átvezetési ellenállása,

$$\delta = R_1 / (R_1 + R), \quad \beta = x_1 / x_0, \quad \alpha_1 = \frac{2\pi f R_0 C_0}{(1 + 4\pi^2 f^2 R_0^2 C_0^2)^{1/2}},$$

$$\alpha_2 = \frac{2\pi f R_0 C_0}{(1 + 16\pi^2 f^2 R_0^2 C_0^2)^{1/2}}, \quad R_0 = \frac{R_1 R}{R_1 + R}, \quad C_0 = \frac{\epsilon \epsilon_0 F}{x_0},$$

$$\varphi_1 = \arctg 2\pi f R_0 C_0, \quad \varphi_2 = \arctg \frac{6\pi f R_0 C_0}{1 - 8\pi^2 f^2 R_0^2 C_0^2}.$$

A /24/ kifejezésből látható, hogy az f frekvenciájú jel $\beta\alpha_1$ -el arányos. Ahhoz, hogy ezen a frekvencián nagy jelet kapjunk, az szükséges, hogy a rezgés amplitudója az elektródok távolságához képest elég nagy legyen, továbbá, hogy $\alpha \approx 1$ legyen, ami $2\pi f R_0 C_0 \geq 3$ esetén már teljesül. Ez megmutatja a frekvencia és a kapacitás szükséges növelésének a határát.

Rezgőkondenzátort az említett szerzőkön kívül is igen sokan használtak, többek között Nadzsakov és Balabanov [63], Pauly és munkatársai [117], Bogoljubov [118], Jenyikejev és munkatársai [120], akiket azért sorolok fel, mert ötletes megoldásaikkal hozzájárultak a metodika tökéletesítéséhez. Ujabban Babakov és munkatársai olyan automatikus készüléket irtak le, amelyben a mérendő elektród: vízfelület [121].

Forgóelektródos megoldással is többen használták a Kelvin-módszert, például Schaaffs [55,57], Pratt és Kolm [62], és ujabban Mitchinson és munkatársai [122]. Ez a variáció kevésbé terjedt el, mert nehéz pontosan kivitelezni. Előnye azonban, hogy egyszerre több mintán való mérést is lehetővé tesz.

A Kelvin-módszer különleges változata a rezgőnyelves mérési módszer [123]. A rezgéskeltés ebben az esetben egy harmadik elektródra adott váltófeszültség miatt ezen elektród és a rezgőnyelv között fellépő Coulomb féle erők segítségével történik. Ez az eljárás igen nehézkes.

A különböző elektródmozgatási eljárásokon kívül a kapacitás változtatása szigetelő behelyezésével is történhetne [111], ezzel azonban a gyakorlatban nem találkoztam.

A kontaktpotenciált kompenzáló feszültség beállítása és mérése általában jóminőségű kalibrált potenciométerrel, vagy hiddal történik. Az utóbbi eljárás pontosabb ugyan, de lassu. A kompenzáció meggyorsítására számos kísérlet történt, ugynevezett automatikus kompenzációs eljárásokat dolgoztak ki [117,120,121]. Ezeknek az a lényege, hogy a 0-műszerre jutó jelet /felerősítés után/ visszacsatolják a rezgőkondenzátor áramkörébe, a kompenzáló feszültséggel összegezve. Az ilyen eszközök akkor működnek könnyen, ha egy hozzávetőleges kompenzáció már megtörtént.

Elvileg lehetséges az is, hogy felületi folyamatok lejátszódása közben a kapacitás változtatása nélkül mérjük a kontaktpotenciál változását. Ilyenkor ugyanis elektromosan dipólrétegek fölépülésének-lebomlásának tekinthető folyamatok játszódnak le, és ezek eltolási árama felerősítés után a kondenzátorra visszacsatolható. Eközben automatikus írószerkezet jegyezheti a mérési eredményeket [9]. Ilyen mérőberendezés megbízható kivitelezéséről szóló közleményt nem találtam.

4. Egyéb módszerek

A Kenrick módszert [124] elektrolitek közötti potenciálkülönbség mérésére használják; ezen keresztül a modern elektrokémiában ionok reális aktivitásának meghatározására szolgál [125].

A fém-oxid-félvezető /MOS/ rendszerek kapacitása függ a fém és a félvezető kilépési munkájától [126]. Ezt a tényt kezdetben a fém megválasztása szempontjából tartották fontosnak, ujabban kontaktpotenciál mérésre is felhasználták [127].

Elméletileg Frumkin mutatta ki [128], hogy két fém nulla töltés potenciáljainak különbsége körülbelül megfelel

az e két fém közötti Volta feszültségnek, azzal a különbséggel, amely a fém-vákuum és a fém-elektrolit határfelület között van /Galváni potenciál/. Burstejn és munkatársai igazolták ezt kísérletileg [58,59], Gurvics [101] pedig azt állítja, hogy ez a módszer a Kelvin-módszernél semmi-vel sem pontatlanabb. Ugy vélem, hogy ebben téved, tévedésének oka pedig a kilépési munka természetének ugyanaz a tisztázatlansága, amellyel a jelen fejezet A pontjában már foglalkoztam, a kilépési munka molekuláris adatokból való kiszámításának kritikájánál.

Végül megemlítem még Steinreisser és Hetrick munkáját [129], amelyben olyan berendezésről számolnak be, amely tulajdonképpen a termoelektromos módszer változata, de az emissziós áram-anódfeszültség görbe meredek szakaszának érzékenységet kihasználva állítólag $1,0 \mu\text{V}$ érzékenységgel jelzi a CPD változásokat.

F. A referencia elektród problémája

A kontaktpotenciál mérés - mint már említettem - azzal a feltétellel használható kilépési munka változások meghatározására, hogy az egyik elektród kilépési munkája a mérés teljes időtartama alatt változatlan. Ez a referencia elektród általában valamilyen nemes fém, amelyről a fenti tulajdonságot feltételezik. Használtak aranyat [36,37,46,60,70,117,123,130], platínát [34,40,131,132], wolfrámot [64,130,133,134], ezüstöt [133], molibdént [74,133], nikkelt [117,133]. A felsorolás teljességére itt nem lehet törekedni. /Kísérleteztek még kálciumpalmitáttal [135] és üveggel bevont molibdénnel is [58]. /

A legtöbb szerzőnek nincs bizonyítéka arra, hogy az általa használt elektród megfelelő volt. Egyedül Kalis [136] adott egzakt bizonyítékot arra, hogy az ő üvegréteggel fedett molibdén elektródja száraz közegben stabil, nedves közegben pedig nem.

Kalis ennek megmutatása céljából olyan eszközt konstruált, amelyben a két elektród vákuumban, illetve jól definiált gázközegben tartva is egymástól elválasztva kihevíthető volt. A kontaktpotenciált megmérték vákuumban, majd gáz- vagy gőz hatása közben. Kiderült, hogy elegendő a germánium elektród kihevítése, hogy azt követően a kontaktpotenciál kezdeti értékére álljon vissza, ha a rendszerbe nem jutott nedvesség. Ez utóbbi esetben viszont csak a referencia elektródról való magashőmérsékletű deszorpcióval lehetett a kiindulási kontaktpotenciál értékéhez jutni. Sajnos más elektródokat Kalis nem vizsgált meg, hasonló vizsgálatokat végzett utóbban Danyluk, hogy hitelesítse ultra nagy vákuumban való használatra készített wolfram elektródját [134] .

Ljasenko szerint [137] az arany kilépési munkája oxigénben mintegy $0,0340,05\text{eV}$ -al nő, amit szorpciós vizsgálatok is valószínűsítene [138,139] . /Az utóbbi vizsgálatok hidrogénben redukált aranyfelületen történtek./ Jenyikejev [140] két arany elektród közötti CPD méréssel megmutatta, hogy az arany kilépési munkája oxigénben történő 400°C -os kihevítés után $0,03\text{eV}$ pontossággal stabilizálódik. Ezek az eredmények arra mutatnak, hogy sem az üveggel fedett molibdén, sem pedig az egyébként elterjedten használatos arany nem alkalmas az általános referencia elektród szerepének betöltésére. Érdekes megjegyezni, hogy az arany kilépési munkájával kapcsolatban az utóbbi időben még egy különös körülményre derült fény: higanygőzt tartalmazó

rendszerekben az arany felületén amalgám képződik, ami a kilépési munkát mintegy $0,5\text{eV}$ -al csökkenti [141]. Ez különösen olyankor okoz problémát, amikor az amalgám éppen képződik, és a kilépési munka folyamatosan változik, de akkor is, ha CPD-méréssel kilépési munkát akarnak meghatározni. /Nem mindegy, hogy az összeadandóként szereplő referencia kilépési munka érték $4,7\text{eV}$ [130,142], vagy mintegy $5,3\text{eV}$ [83,85,141]./

Az elmondottak szerint ebben a témában az irodalomban megjelent adatokat különös óvatossággal kell kezelni. A különböző szerzők általában megegyeznek abban, hogy nagyvákuumban a polikristályos wolfram /amelynek kilépési munkája $4,55\text{eV}$ körül van [143,144] / kielégítően jól használható referencia elektródként, mint ezt Surplice és D'Arcy [111] is írják. /Megjegyzem azonban, hogy tulzásnak tartom az általuk is idézett $\omega^W = 4,545\text{eV}$ érték megadását [64], ilyen pontosságú mérés eddig nem történt./

Gáz és gőz hatása közben végzendő mérésekhez feltehetően senki sem ajánlhat egyetlen, minden esetben kielégítően stabil referencia elektródot, mert nincs olyan anyag, amelynek a felülete mindenféle gázok és gőzök hatásának széles nyomásintervallumban teljesen ellenállna. Egyedül az látszik célszerűnek, hogy minden esetben az adott körülmények között stabil referencia elektródot próbáljuk megtalálni, és Kalis nyomán, vagy más módon ellenőrizzük azt. Meg kell jegyezni, hogy különböző elemek említése referencia elektródként még akkor is alig árul el valamit az adott elektródról, ha utalnak az előállítás módjára /vákuumpárolgotatás, polirozás, hevertetés[†], stb./. Mint említettem,

[†]Igy fordítom az angol nyelvű szakirodalom "aged" szavát /pl. "aged wolfram"/.

a kilépési munkára fémeknél a felső atomréteg döntő befolyással van, ezért a lehetséges szennyezések és a felület kialakítása módjának pontos ismerete szükséges különböző szerzők eredményeinek összehasonlításához.

Ennek ellenére a platina kilépési munkájával foglalkozó - igaz, nem túl nagy számú - mérések viszonylag jó összhangban vannak egymással; többnyire $\omega^{\text{Pt}} = 5,63\text{eV}$ értéket adnak meg [132,145,146] . /De pl. Fomenko táblázata [147] szerint $\omega^{\text{Pt}} = 5,32\text{eV}$, Siejka [148] pedig megmutatta, hogy platina kilépési munkájára hat az oxigén./ Ezek a tények késztettek arra, hogy magam is platinából készítsek referencia elektródot, és készülékemet úgy építsem fel, hogy stabilitását ellenőrizni tudjam. Szóbeli közlésből tudom, hogy Fedorovics laboratóriumában⁺ is hasonló elektródot használnak.

⁺Ju. V. Fedorovics, a leningrádi "Szvetlána Egyesülés" félvezető kutató laboratóriumának vezetője, 1968.

3. A kontaktpotenciál mérő berendezés

A jelen fejezetben nemcsak magát a mérőberendezést, hanem annak konstrukciós problémáit és a mért minták kezelésének kérdéseit is ismertetem.

A. A mérőberendezés

A disszertációban leírt munka célja reális germánium felület vizsgálata volt, különös tekintettel a vizgóz hatására. Az irodalomban ismert módszerek közül kilépési munka változások mérésére, adszorpciós körülmények között, reális félvezető felületek esetében egyetlen módszer kizárólagos használata terjedt el: a Kelvin féle kontakt potenciál mérés. Ezt használták Brattain és Bardeen [34], Laskarjov, Ljasenko és munkatársaik [37,70], Green [8], Zagowski [72], Burstejn és munkatársai [58,59], stb. Ezt a módszert választottam magam is. Referencia elektródul - mint említettem - platinát használtam; kb. 0,2mm vastag, mechanikailag polírozott és a polírozás után néhány hétig levegőn tárolt, "hevertetett" lemezt.

A mérőberendezés részletes blokk rajza a 6. ábrán látható. A mérőfejet és a rezgőkondenzátort alább részletesen ismertetem. Kompenzátorul egy igen egyszerűen kapcsolt, zseblámpaelemekből és potenciométerekből összeállított eszköz szolgált, amellyel $-2V+2V$ intervallumban lehetett feszültséget megadni. A kompenzáló feszültség értékét egy helipot finommeghajtójának beosztásain $0,1\%$ pontossággal/ olvastam le, a szélső értékeket naponta legalább

egyszer csővoltmérővel ellenőriztem, és szükség esetén korrigáltam.

A hanggenerátor volt az általam alkalmazott mérőberendezés "gyenge pontja". Az EMG 1113/F típusú készülék frekvencia stabilitása az elfogadható érték határán van. A rezgő elektródot telefonmágnessel hajtottam meg, ami azért célszerű, mert ennek vasmagja állandó mágnes, és így a generátor frekvenciájával azonos rezgésszámu mozgást kelt. Erősítőként Unipan Selective Nanovoltmeter Type 208-at használtam "203.50" előerősítő beiktatásával, amelynek bemeneti ellenállása nagyobb, mint 10Mohm//30pF. Fázisérzékeny műszerként az előbbi erősítőhöz jól csatlakoztatható, és a hanggenerátorról közvetlenül meghajtható Unipan Homodyne Rectifier Voltmeter Type 202B-t használtam.[†] Az oszcilloszkópnak csak a mérőberendezés beállításánál van segítő funkciója.

A mérőfejet /7. ábra/ kettősfalu üvegcsőben alakítottam ki. Ennek egyik végét csiszolatos dugó zárja le, a másik végén pedig a vákuumrendszerhez csatlakozik. A kettősfalu megoldás lehetővé teszi a mérőtér hőmérsékletének vízcirkuláltatással való beállítását, ami különösen gázok és gőzök hatásának vizsgálatánál fontos, mivel az adszorpció folyamata erősen hőfokfüggő. Ha nem pontos $\pm 0,1^\circ\text{C}$ a hőfokbeállítás, akkor csak kvalitatív eredményeket lehet kapni.

Az üvegcső hosszában egy wolfram sinpár huzódik, 2db 2mm átmérőjű rud, amelyek egymáshoz, és az üvegcsőhöz 2-2 ponton vannak rögzítve. A sineken lévő kisméretű, vas-

[†]A két lengyel Unipan műszer beszerzése Gyulai J. javaslatára történt.

ból készült és nikkellel bevont "kocsi" hordozza a mérendő mintát, amelynek rögzítéséről 2 kis wolfram karom gondoskodik. A kocsi az üvegcsövön kívülről mágnes segítségével csuszatható a sinek mentén, a sinpár szabad végénél pedig a készülékből csipesszel kiemelhető. A wolfram sinek szolgálnak a készüléktől való elektromos kivezetésként a minta oldalán. Ez a megoldás lehetővé teszi, hogy a mérendő félvezető lapkát akár a rezgőelektróddal szemben helyezzük el /7. ábra, I. pozíció/, akár attól elkülönítve kihevit-sük /II. pozíció/.

A rezgőnyelv az üveg dugóba beforrasztott 2db 0,8mm átmérőjű vasrudacska, amelyeket pontheggesztéssel egymáshoz rögzítettem. Ezek végére erősítettem /szintén pontheggesztéssel/ a platina elektródot, középtájon pedig egy vaslemezt, amely az üvegcső fala közelében elhelyezkedve az elektromágneshez jól csatlakozik, úgy hogy a szórt tér lehetőleg kicsi legyen. A rezgőnyelv méreteit - a rudacska átmérőjét és hosszát - úgy választottam meg, hogy sajátfrekvenciája 60-90Hz között legyen.[†] Ez a frekvencia könnyen megvalósítható, és a hálózati zavarok elkerülése szempontjából előnyös.

[†]Magának a rezgőelektródnak a konstrukciójánál a szükségesnek tartott frekvencia értékből lehet kiindulni. A szilárdságtanból ismert képlettel kiszámítható egy egyik végén rögzített rud sajátfrekvenciája [149] :

$$(2\pi f)^2 = \frac{\beta^4 E_0 J g}{l^4 Q F} \quad /26/$$

ahol $\beta = 1,875$, E_0 a Jung anyagállandó, I a rud keresztmetszetének inerciamentuma, F a rud keresztmetszetének területe, g gravitációs gyorsulás, l a rud hossza. A megfelelő adatok behelyettesítése után megkapjuk a rud átmérőjének és hosszának arányát.

A platina elektród sík felülete kb. $5 \times 5 \text{ mm}^2$ területű, a germánium elektródtól nyugalmi helyzetben kb. 1,0 mm-re helyezkedik el, beállítása szemmértékkel történik. A félvezető lapka méretei: $10 \times 16 \times 0,5 \text{ mm}$, ez a nagyobb felület lehetővé teszi a szél-hatás csökkentését, de szükséges az ellipszometriás mérések elvégzéséhez is. Könnyű kiszámítani, hogy egy ilyen kondenzátor kapacitása $C_0 = 2 \cdot 10^{-12} \text{ F}$.

A /24/ képlet szerint kiszámítható az erősítő bemenetén megjelenő feszültség:

$$V = -V_k + (V^\beta - V_k) \cdot 7 \cdot 10^{-3} [\cos(2\pi f\tau - 0,65^\circ) + 7 \cdot 10^{-3} \cos(4\pi f\tau - 1,95^\circ)]$$

Itt a következő adatokat használtam: $R_b = 10^7 \text{ Ohm}$, $R_1 > 10^{11} \text{ Ohm}$ /az üvegszigetelésnél ez a becslés látszik helyesnek, mivel az üveg felületi ellenállása még nedves levegőn is 10^{11} Ohm/ , következésképpen $R_0 = 10^7 \text{ Ohm}$ és $\gamma = 1,0$ 0,1%-nál jobb pontossággal igaz. $f = 90 \text{ Hz}$ és $\beta = 0,6$ hozzávetőleges, illetve becsült érték. Az eredményből látható hogy a második harmonikus az elsőnek még 1%-át sem teszi ki, az átvezetésből származó mérési hiba 0,1%-nál kisebb, az első harmonikus fáziseltolódása $/0,65^\circ/$ olyan kicsi, hogy a fázisdetektornál korrekció nem is szükséges. Végül látható, hogy 1 mV kompenzálatlan feszültség mintegy $7 \mu\text{V}$ amplitudójú váltófeszültséget kelt, ami az alkalmazott nanovoltmérő érzékenységét távolról sem meríti ki. A mérés érzékenységének tehát kizárólag a zajok és a frekvencia instabilitás vet gátat. Valóban, a leg gondosabb árnyékolás, a földkörök teljes kiiktatása után sem sikerült $\pm 1 \text{ mV}$ -nál jobb érzékenységet megvalósítani. Feltehető, hogy jobb hanggenerátor a berendezés érzékenységét legalább egy nagyságrenddel növelhetné, és így lehetővé válna a platina elektród felületének mintegy 10-szeres csökkentése,

ami inhomogenitások vizsgálatához volna célszerű. A gyakorlatban rutinjellegűen $\pm 2\text{mV}$ -os érzékenységet sikerült elérni.

Megjegyzem, hogy a fenti számításnak megfelelően - és ezt saját kísérleteim is igazolják - az érzékenység növelhető a rezgőkondenzátor kezdeti kapacitásának $/C_0/$ és a viszonylagos rezgésamplitúdónak $/\beta/$ a növelésével, valamint a frekvencia növelésével, ha különben a frekvencia instabilitás és a zaj ezt nem akadályozza meg. Ezek azonban olyan megoldások, amelyek technikailag nehézkesek, és megfelelő érzékenységu nagy bemenő ellenállású szelektív erősítő birtokában fölöslegesek. Mintegy három éven át azonban éppen ezen az úton értem el, hogy egy saját építésű elektrométer erősítővel és a hozzá csatlakoztatott Telmes Szelektív MÉRŐVEVŐVEL is megfelelő pontosságú méréseket végezhettem.

Az érzékenység ismertetett számításának a szerzői abból a téves elgondolásból kiindulva, hogy a második harmonikus - kiélezett érzékenységi feltételek között - esetleg túl nagy lehet, azt állítják, hogy $\beta > 0,2$ -nél az érzékenység csökken [115]. Az igazság az, hogy a zajproblémák miatt mindenképpen szelektív erősítőt kell használni, és így a második harmonikus problémája ilyen esetekben is magától megoldódik.

A vákuumrendszer megépítésénél a fő szempont az volt, hogy vizgőz és oxigén jelenlétében reális félvezető felületeket kívántam vizsgálni. Ennek az a feltétele, hogy a rendszer legalább $1 \cdot 10^{-4} \text{ Hgmm}$ -ig legyen evakuálható, és azután a mérőtérbe megfelelő, ellenőrzött nyomású gázt, illetve vizgőzt bocsáthassak be. Az evakuálást egy Bp-2 típusú TUNGSRAM gyártmányú olajrotációs szivattyúval, és egy saját építésű higanydiffúziós szivattyúval oldottam

meg; a vákuumrendszer pyrex üvegből készült, csiszolatos, szilikonzsírrel tömitett /Midland Silicon Ltd. gyártmány/ csapokkal, cseppfolyós levegővel hűthető kifagyasztóval, és külön lezárható viztartállyal. A vákuum mérésére TUNGSRAM gyártmányú piráni és ionizációs manométerek szolgáltak. A végvákuum értéke gyakorlatilag kb. $6 \cdot 10^{-5}$ Hgmm volt. A vizgőz nyomás beállítása úgy történt, hogy a viztartályban lévő /ioncserélt, 2-szer desztillált és levegőmentesített/ vizet alkoholos szárazjégből készült hűtőkeverék segítségével jéggé fagyasztottam, és a jég hőmérsékletét T_1 beállítva a rendszerben az adott hőmérsékletnek megfelelő vizgőz nyomás állt be. A szobahőmérséklet, és az üvegekészülék falainak ezzel azonos hőmérséklete T_0 és a mérőfejben vízcirkuláltatással beállított T_2 állandó hőmérséklet, valamint T_1 között a

$$T_1 < T_0, T_2$$

viszonynak kell fennállnia ahhoz, hogy a készülék falain és a mérőfej alkatrészein a víz ne csapódjék ki, ami bizonyos /nem túl szoros/ határt szab a beállítható vizgőznyomásnak.

B. A minták

A disszertációban leírt munka kitűzött célja reális germánium egykristály felületek vizsgálata volt. A mintanyagot a Hoboken cég szállította 6 ± 10 Ohmcm fajlagos ellenállású, 10^4 cm^{-2} -nél kisebb diszlokációsűrűségű trapéz keresztmetszetű egykristály rudak formájában. A rudak 0,5mm vastagságú /III/ orientációju szeletekre vágása és azután a megfelelő / 10×16 mm/ méretre való karcolása rutinnművelet, amelyet a félvezető eszköz gyártásban szokásos módon vé-

geztettem el. Az így méretre vágott minták mindkét oldalát megcsiszoltattam, majd az egyik oldalt mechanikailag megpoliroztattam.

Ezután következett a laboratóriumi kezelés. A mintákat előbb gondosan zsirtalanítottam, $/\text{CCl}_4\text{-ben}^+$ való forralással/, és megtisztítottam minden szabad szemmel látható szennyeződéstől, majd kémiai maratás következett. Forró $/\text{kb. } 140^\circ\text{C-os } / \text{lugos perhidrolban}^{++}$ 30 percen át rázogattam a mintákat. A maratás befejezése a marószer desztillált vízzel való felhígítása útján történt, utána a mintákat folyó ioncserélt vízben lemostam, majd desztillált vízzel teli edénybe helyeztem. A mintákat különböző időtartamu $/0\text{-}21 \text{ nap}/$ desztillált vizes áztatásnak vetettem alá, majd az áztatás után egységesen 100 órán át tartó 110°C hőmérsékleten történő szárítás következett. Amikor ez az idő letelt, a mintákat - mérésig - száraz exikkátorba helyeztem.

A leírt kezelés hatása a következőkben foglalható össze:

A kémiai maratás hatására a minták felületén elektronmikroszkóposan homogén, vegyesen amorf, tetragonális és hexagonális kristályszerkezetű $[150]$, egyenletes vastagságú oxidréteg képződik. Ellipszometriás⁺⁺⁺ mérések

⁺Az említett vegyszerek legalább "alt" tisztaságúak voltak.

⁺⁺250ml 30%-os H_2O_2 oldat + 2ml 25%-os KOH, 3 mintánként.

⁺⁺⁺Az ellipszométer a TKI Vákuumtechnikai Laboratóriumában Ádám J. vezetése alatt készült 1966-ban. Jellemző adatai: Archer módszer alkalmazása, a higany 5461Å-ös vonalának felhasználása, retarder a minta után. A számítás egzakt formula szerint, gépi uton történt. A mérési hiba kis rétegvastagságoknál $/20\text{-}110\text{Å}/$ kb. 10% $[151]$.

szerint az ilyen oxidréteg vastagsága $/27 \pm 2/\text{\AA}$. A továbbiakban a desztillált vizes áztatás során lejátszódó korróziós folyamat [152,153] következtében az oxidréteg vastagsága néhány napon keresztül intenzívebben, majd lassuló tempóban növekszik. Az oxidréteg vastagság mérési eredményeket a 8. ábra mutatja. Minden egyes mérési pont legalább 5 mintán végzett mérés átlaga. Ehhez az oxidvastagítási módszerhez az alapötletet a Laboratótiumban végzett germánium elektrokémiai munkák adták [153]. A 8. ábrán közölt előzetesen elvégzett mérések arra voltak jók, hogy később a kontaktpotenciál mérésnél ismerjem a várható oxidvastagságot.

C. A referencia elektród kontrollja

A mérőberendezés ismerttetett konstrukciója lehetővé teszi, hogy a félvezető elektród helyére a referencia elektróddal azonos módon előkészített /ugyanabból a lemezből kivágott/ platina elektródot helyezzünk. Ebben az esetben a berendezésnek $Pt_{V^{Pt}} = 0$ kontaktpotenciált kell mutatnia. Ha a mérőberendezést evakuálom, a kontaktpotenciál nem változik, és akkor sem, ha ezután különböző nyomású vizgőzt bocsátok be a mérőtérbe. /A valóságban $\pm 10\text{mV}$ -on belüli értékeket kaptam./ Mindez még nem bizonyítja, hogy a leszívás, vagy a vizgőz a platina elektród kilépési munkáját változatlanul hagyja. Az utóbbi kérdés eldöntésére a vizgőz beeresztése után az egyik platina elektródot elkülönítve 70°C -ra felmelegítettem, de a kontaktpotenciál ekkor sem változott. Azután megismételtem ugyanezt levegőn -

ismét nem észleltem változást. Az ilyen vizsgálatokat az a szerencsés körülmény teszi lehetővé, hogy a kilépési munka csaknem teljesen független a hőmérséklettől, a szorpciós jelenségek viszont erősen hőfokfüggőek. A fenti vizsgálatok tehát, ha nem is teljes biztonsággal igazolják, de alaposan valószínűsítik, hogy a hevertetett platina elektród levegőn és vízgőz jelenlétében stabil.

4. A kontaktpotenciál mérés

A minták nagy részénél csak azt vizsgáltam, hogy van-e összefüggés, és milyen, az oxidréteg vastagsága és a kontaktpotenciál között. Néhány esetben megvizsgáltam vizgóz adszorpciójának a kontaktpotenciálra gyakorolt hatását.

Az ^{sz}exikkátorból kivett mintát a mérőfejből kiemelt kocsira rögzítettem. Ezután a kocsit beemeltem a helyére, a mérőfejet az üveg dugóval lezártam, és a levegőre nyitott gázcsapokat elzártam. A csiszolatos dugó pontos beilleszkedése kedvéért ilyenkor célszerű volt néhány másodpercre kinyitni a szivattyú csapját, így a készülékben hirtelen lecsökkent a nyomás, és a dugó beszorult. Most ismét levegőzt^em a készüléket, hogy a kontaktpotenciált először levegőn mérjem meg. A mérés előtt még alkoholos vattával letöröltem a mérőfej üvegfalát /tapasztalatom szerint ez szükséges az elektrosztatikus töltések eltávolítása végett/, azután elkezdődhetett az elektromos műszerek beállítása. A hanggenerátor frekvenciáját és a kiadott jel amplitudóját úgy állítottam be, hogy a rezgetés jól látható legyen. A szelektív csővoltmérőt ráhangoltam a hanggenerátor frekvenciájára, úgy, hogy a jele maximális legyen. A kompenzátort csak ezután kapcsoltam be az áramkörbe, és most igyekeztem a minimumra csökkenteni a jelet. Attól a pillanattól fogva, hogy az exikkátorból kivette a mintát, eddig a pillanatig, azaz az első mérési pont felvételéig a berendezés rutinos kezelője kb. 3+5 percet tölt el.

A kontaktpotenciál értéknek magának a meghatározása elvileg úgy történik, hogy megkeressük a kompenzátor po-

tenciométerének azt az állását, amelynél a kiadott jel minimális. A valóságban a jelminimum közelében a zajviszonyok miatt a műszer kezelése nehéz, viszont a /24/ egyenletből következik, és gyakorlatilag is megfigyelhető, hogy a kompenzátor és a kontaktpotenciál feszültség különbségével a szelektív csővoltmérő jele lineáris összefüggést mutat, a minimum felé mindkét oldalról haladva azonos meredekséggel csökken a jel nagysága /9. ábra/. Ez lehetővé teszi, hogy a kontaktpotenciál értékét mint a kompenzátornak két azonos - a minimumtól "jobbra" illetve "balra" fekvő - jel nagysághoz tartozó kompenzáló feszültség értékeiből számított számtani közepet /az ábra jelöléseivel: $V_k = (V_k^1 + V_k^2)/2$ / olvassuk le. Ez a leolvasási módszer igen gyors és pontos. Ugyanezt az eredményt akkor érjük el, ha 5+6 alkalommal leolvassuk a minimumhoz tartozó értéket, és átlagot számolunk belőle.

Ha csak magát a CPD értéket akarom megmérni, akkor a levegőn végzett mérés után a szivattyukat bekapcsolva a mérőberendezést evakuálom. A germánium felületén a minta beszerelése közben a levegőből adszorbeálódott anyagok több óra alatt távoznak el. A mérést addig kell folytatni, amíg a mért érték nem stabilizálódik, dinamikus vákuumban. Ilyen módon kaptam a 10. ábrán közölt tipikus mérési eredményt. Az ilyen mérési eredmények összesítését mutatja a 11. ábra, amelyen vákuumban stabilizálódott felületek jellemző kontaktpotenciál adatai vannak feltüntetve.

A kontaktpotenciál mérés befejezése után a mintát kivettem a készülékből, és fél órán belül ellipszométerrel meghatároztuk az oxidvastagságot. Általában az előzetes mérések alapján várt rétegvastagság értéket kaptam eredményül. Ezek az értékek vannak felmérve a 11. ábra vízszintes tengelyén.

A vízgőz jelenlétében lejátszódó változásokat csak vékony oxidréteggel fedett mintákon vizsgáltam, amelyeket a maratás után desztillált vizes áztatásnak nem vetettem alá, vízgőz adszorpció méréseket ugyanis a Laboratóriumban csak ilyen felületen végeztek 154. Az általam végzett méréseknél a minta hőmérséklete mindig 16°C volt, a beagyasztott vizet tartalmazó tartály hőmérsékletét pedig a kívánt gőznyomásnak megfelelően állítottam be, $-30 \pm -5^{\circ}\text{C}$ intervallumban. A mérés ugyanugy kezdődött, mint ahogy azt fent már leírtam, de a kontaktpotenciál stabilizálódása után a mintát 350°C -on folyamatos szivattyúzás közben 3 órási kihevitésnek vetettem alá, hogy a felületen adszorbeált vizet teljesen eltávolítsam. Ezután újabb CPD mérés következett, majd a viztartály csapjának megnyitásával /egyidejűleg megszüntettem a szivattyúzást/ megkezdődött a vízgőz-adszorpció folyamata. Mintegy 15 perc elegendő ahhoz, hogy az üvegberendezés falai annyi vizet adszorbeáljanak, hogy a további adszorpció az üvegfalakon már ne csökkentse a lezárt berendezésben a nyomást. Ennyi ideig kellett nyitvartartani a viztartály csapját, folyamatosan gondoskodva a jég állandó hőmérsékleten való tartásáról. Ezután a csapot elzárhatjuk, és a vízgőz nyomás értéke változatlan marad. A kontaktpotenciál értéke azonban, mint azt a 12. ábra mutatja, még hosszú ideig lassan változik. /Ezt a változást a mérések reprodukciója során nem feltétlenül vártam végig./ A vízgőz hatásának vizsgálata a deszorpciót kísérő jelenségek vizsgálatával fejeződött be. Előbb a szivattyúk bekapcsolásával evakuáltam a mérőteret, majd megkísértem a germániumelektród kihevitésével helyreállítani a felület vízgőzadszorpció előtti állapotát. A 12. ábrán látható, hogy a kontaktpotenciál értéke ilyen módon visszaállítható volt.

A különböző parciális vízgőznyomásokon $/p/$ végzett mérések eredményeit a 13. ábra mutatja. A vízszintes tengelyen a relatív vízgőznyomást $/p_0$ az adott hőmérsékleten telített vízgőz nyomása/ tüntettem fel.

Végezetül ezeket a méréseket is ellipszometriás oxidvastagság méréssel fejeztem be.

5. A mérési eredmények kiértékelése

Az előző fejezetben kontaktpotenciál mérési eredményeket közöltem. A kilépési munka - definíció szerint - pozitív érték. Mivel esetemben

$$\alpha V^{\beta} = \omega^{Pt} - \omega^{Ge}$$

/26/

volt, a kontaktpotenciál növekedését tapasztalva a germánium kilépési munkája csökkenésére kell következtetni. A platina kilépési munkája nagyobb, mint a germániumé [34], a mérési eredmények előjele pozitív.

A reális germánium felület kilépési munkája tehát egyre kisebb, ahogy az oxidréteg vastagodik, az összefüggés a 11. ábra szerint lineáris. Kézenfekvőnek látszik 0-ra extrapolálni, amikor is az "oxidmentes" germánium és platina kontaktpotenciáljául mintegy 0,13V adódik. A platina már fentebb közölt kilépési munka értékét /5,63eV/ figyelembe véve az "oxidmentes" germánium felület kilépési munkája $\omega^{Ge} = 5,5\text{eV}$ volna. Ezzel szemben Fomenko táblázata [147] szerint $\omega^{Ge} = 4,1 \pm 4,9\text{eV}$, Apker és munkatársai [155] szerint $\omega^{Ge} = 4,78\text{eV}$ /vákumpárologatott film/, Gobeli és Allen [35] szerint $\omega^{Ge} = 4,80 \pm 0,05\text{eV}$ /vákumban hasított kristály/. Brattain és Bardeen [34] viszont az általán mért kontaktpotenciál értékekhez közeleső számokat kaptak GeV^{Pt} mérésekor. Ugy tűnik, hogy az extrapolációval kapott kilépési munka érték nem a tiszta felületet jellemzi, hanem az oxidos felületet, azonban egy olyan esetben, amikor az oxidnak egy, a rétegvastagságtól függő sajátossága "ki van kapcsolva".

A következő kérdés tehát, hogy mi lehet a germánium-oxidnak ez a sajátossága. A különböző vastagságu oxidré-

tegek ^eanyagában véve egyformán készültek. Nincs különbség az alapanyagban és a felületkezelésben, és nincs ok feltételezni, hogy az áztatás folyamán az oxidréteg struktúrája folyamatosan változna. A kilépési munkának a /3/ egyenlettel megadott definíciója szerint a változás vagy V_s -nek, a tértöltés réteg potenciáljának, vagy V_D -nek, az oxidréteg potenciáljának tulajdonítható. Feltételezésem szerint az oxidvastagodás során a félvezető-oxid és az oxid-vákuum határfelület, és így az e határfelületeken befogott töltésmennyiség $/Q_{FS}$ és $Q_{SO}/$ sem változik, és nem változik az oxid-vákuum határfelületen adszorbeált dipólusok száma sem.⁺ Ami változhat, az ilyen módon nem lehet más, mint az oxidrétegen belül felhalmozódott töltések $/Q_{ox}/$, vagy dipólusok száma. Tegyük fel, hogy az oxidréteg L vastagságától függ a benne lévő töltések felületegységre vonatkoztatott száma:

$$Q_{ox} = Q_{ox}/L/ \quad /27/$$

Kis sávellhajlásoknál a /11/ egyenlet szerint a tértöltés réteg potenciálja a tértöltéssel, és így közvetve a Q_{ox} töltéssel lineárisan változik $/Q_{sc} = Q_{FS} + Q_{ox} + Q_{SO},$ de mint mondtam, a jelen esetben Q_{ss} és Q_{SO} állandónak tekinthető/.

A 11. ábrán látható, hogy az észlelt teljes potenciál változás összege 0,6V, ami a /11/ egyenlet használatát kizárja. Many és munkatársai szerint / [2] , 141-148. old./

⁺A szokásos terminológiával: a germánium-oxid határfelületen a gyors, az oxidrétegben és az oxid-vákuum határfelületen a lassu állapotok helyezkednek el. Az oxidrétegben elhelyezkedő lassu állapotokat szokás oxid-állapotoknak nevezni.

- figyelembe véve, hogy a használt minták fajlagos ellenállása elég nagy volt - $V_s > 4kT/q$ -nál egy másik könnyen kezelhető közelítő összefüggés található a tértöltés és annak potenciálja között:[†]

$$V_s = A + B \cdot \ln Q_{sc} \quad /28/$$

Az A és B állandók könnyen kiszámítható, a félvezető térfogati jellemzőitől függő állandók /a jelen esetben $A \approx -5,3$, $B \approx 2,0$ /. A közelítő számítás szerint a nagyobb oxidvastagságoknál az oxidállapotok sűrűsége 10^{15} cm^{-2} nagyságrendben van. Ez az érték jó összhangban van a lassu felületi állapotok ismert számával, amely sokkal nagyobb, mint 10^{12} cm^{-2} / [4] , 244. old./ . A számításnál figyelembe vettem, hogy a vékony oxidréteggel fedett minták felületén ebben az esetben valószínűleg enyhe akkumuláció volt, ugyanugy, mint a mérés előtt vákuumban 350°C -on kihevített minták esetében /ilyeneken vizsgáltam a vizgóz hatását/, [157] szerint.

A mérési eredmények tehát nagyság szerint értelmezhetőnek látszanak, de e szerint a magyarázat szerint az oxid vastagodása folyamán a töltéssűrűségnek a rétegvastagsággal exponenciálisan kellene növekednie. Ez meglehetősen valószínűtlennek látszik. Az a sokkal kézenfekvőbb feltételezés, hogy az oxidvastagsággal a töltés arányosan nő, ebben az esetben arra a számítási eredményre vezet, hogy a potenciál változása az egész vizsgált oxidvastagság tartományban nem több, mint $\sim 0,07\text{V}$. Ez az érték független az oxidállapotok sűrűségétől, és nem nagyobb, mint a 11. ábrán közölt mérési eredmények szórása. Ha tehát nem tételezem fel, hogy a /27/ összefüggés exponenciális, akkor azt mondhatom, hogy a mérési eredményeket a lassu állapotok

[†] $1kT/q = 25,9 \cdot 10^{-3}\text{V}$, 300°K -nél.

töltésének változása nem magyarázza meg.

Az oxidrétegben azonban - mint említettem - jelen lehetnek dipólusok is. Nyilvánvaló, hogy a rétegvastagsággal arányosan felhalmozódó dipólusok, amelyek orientált-sága nem változik, lineáris potenciálváltozást okoznak. A jelen esetben magától értetődik, hogy az oxidrétegben, amely a kémiai maratás és desztillált vízben való áztatás után csak 110°C -on volt hőkezelve, nem elhanyagolható mennyiségű víz van. Prudnyikov és munkatársai [158] foglalkoztak germániumoxid porban kihevítés után visszamaradó vízmennyiség megmérésével, és azt találták, hogy mintegy $7 \cdot 10^{-4}$ Mól/g víz marad a 110°C -on kimelegített germániumdioxidban. A hexagonális szerkezetű oxid sűrűsége $4,228\text{g/cm}^3$, a tetragonálisé pedig $6,239\text{g/cm}^3$ [159]. A kettő középértékével, $5,33\text{g/cm}^3$ -el számolva $27\text{\AA}$ oxidvastagságnál ez $N' = 9,9 \cdot 10^{-6}$ Mól/ m^2 felületi vízmennyiséget jelent.

A 11. ábra említett extrapolálása adja azt a potenciált, amely ennek a vízmennyiségnek tulajdonítható: ez nem más, mint a $27\text{\AA}$ és a 0 vastagságú oxidréteghez tartozó potenciálok különbsége:

$$\Delta\omega = q(V_1 - V_0) = 0,18\text{ eV}.$$

/29/

/Meg kell jegyezni, hogy valószínűleg számottevő eltérés van ettől az értéktől részben az első monoréteg eltérő sajátosságai miatt, részben mert itt a vízmolekuláknak a tértöltéspotenciálra gyakorolt hatását nem ismerjük/.

A kilépési munka elméleti tárgyalásánál a dipólos molekulák hatását a /9/ egyenlettel írtam le. Nyilvánvaló, hogy ez az egyenlet nemcsak az adszorbeált dipólusok hatását írja le, tehát a most tárgyalt esetben is használható. Az oxidrétegben elhelyezkedő dipólusok azonban nincsenek egyértelműen orientálva. Ha az x tengely a felületre merő-

leges /1. ábra/, akkor a /9/ egyenlet segítségével a felületen lévő dipólusok momentumának átlagos x irányu komponensét lehet kifejezni:

$$\overline{(M_{ox})_x} = \frac{\epsilon \epsilon_0}{qN} \Delta \omega. \quad /30/$$

Itt ϵ az oxidréteg dielektromos állandója. Sajnos germániumdioxidra vonatkozó dielektromos állandó érték nem ismeretes. Törésmutató adat viszont van; a hexagonális modifikáció esetében $n = 1,735$, a tetragonális oxidé $n = 2,05+2,10$ [159]. Mivel pedig

$$n = \sqrt{\epsilon}, \quad /31/$$

ha a dielektrikum izotróp, $\epsilon = 3,0+4,4$. /Megjegyzem, hogy Fedorovics és Fogel [160] egy közelítő számításban $\epsilon = 5,0$ -al számoltak./ A továbbiakban $\epsilon = 3,7$ -el számolok. A /30/ egyenletben szereplő N dipólsűrűség a fent kiszámolt N' mólos sűrűség és az Avogadro szám $/N_0/$ szorzata:

$$N = N' \cdot N_0 = 6,0 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2} \quad /32/$$

Igy a dipólmomentum:

$$\overline{M_{ox}/x} = 0,98 \cdot 10^{-30} \text{ Cbm}$$

A folyékony víz molekuláinak dipólmomentuma $\sim 6 \cdot 10^{-30} \text{ Cbm}$, a jelen esetben kapott kisebb érték a vízmolekulák dezorientáltságát jelzi. Közvetlen összehasonlítás azonban nem lehetséges, mert az oxidrétegben a vízmolekulák nem egymáshoz, hanem a germániumoxidot alkotó atomokhoz kapcsolódnak, ami megváltoztatja dipólmomentumukat. Elképzelhető volna viszont a fenti eredményeknek az adszorbeált vízmolekulák felületre gyakorolt hatásával való összehasonlítása.

A vízgőz hatását olyan mintákon vizsgáltam, amelyeket 350°C -on tartósan kihevitettem, és amelyek felületén ezért elenyészően kevés víz maradhatott vissza. A 12. és 13.

ábrán látható változások tehát az adszorbeálódó vízmolekulák hatására jöttek létre. A 12. ábrán látható, hogy a vízgőz hatására a kilépési munka előbb rendkívül gyorsan csökken, de azután még órák múlva is változik. A változás első, gyors szakasza mintegy 5-10 perc alatt lezajlik. Ez a kinetikai eredmény teljesen azonos azzal, amelyet a Laboratóriumban reális germánium felületeken való vízgőz adszorpció vizsgálatakor kaptak [154], és amiből arra a következtetésre jutottak, hogy az adszorpciós folyamat első része gyenge kemoszorpció az oxid-vákuum határfelületen, a második része pedig egy olyan adszorpciós folyamat, amelynek során a vízmolekulák az oxidréteg belsejében lévő adszorpciós centrumokat foglalják el, fokozatosan "diffundálva" a germánium-oxid határfelület felé. Ez a "szterikusán gátolt diffúzió" modell képes megmagyarázni az észlelhető nagy időállandót.

A kemoszorpciós folyamat során megnyilvánul a vízmolekulák ismert donor hatása [8,34,37], aminek magyarázata egyaránt lehet a töltéslokalizációs modell, amelyet Kiszeljov írt le [161], és a Fedorovics és Fogel [160] által javasolt elektron-ion egyensúly modell. Kiszeljov említett elképzelése a Volkenstejn féle katalízis elméletén alapul [162]. Eszerint az oxidrétegben H_2O^+ és Ge^- effektív töltések jelennek meg. Ebben az esetben egy tisztán kvantummechanikai eredetű dipólmomentum keletkezik, amely természetesen jóval nagyobb, mint a vízmolekula dipólmomentuma. Az adszorbeált vízmolekulák lyukakat fognak be, ami töltött kemoszorpciót jelent.

Fedorovics és Fogel elképzelése szerint az oxidrétegben kémiai egyensúly áll fent az oxidréteg egyes összetevői között egyrészt, és a gázkörnyezet között másrészt. Ezeknek az egyensúlyoknak a segítségével a vízadszorpció



folyamán egyértelműen az adott vizsgálókoncentrációnak megfelelő tértöltés potenciál áll be.

Sajnos a tértöltés potenciál megmérése ilyen esetekben nagy nehézségekbe ütközik, mert a téreffektus kondenzátorok átvezetése számottevő vizsgáló nyomásoknál túl nagy. Éppen ezért az irodalomban sehol sem található egzakt mérési eredmény reális germanium felület tértöltés potenciáljának a változására vonatkozóan vizsgáló adszorpciója közben. Relatív ellenállásváltozást is csak igen kevesen mértek: Ljasenko és Litovcsenko [37] például csak értékelhetetlen adatokat közöltek, Kiszeljov [161] csak TiO_2 -n mért, stb. Az egyetlen kvantitatív adatot Kawasaki és munkatársai közölték [163], amiből kiderül, hogy már 0,03% relatív nedvességnél teljesen befejeződött az ellenállás változás.

A Laboratóriumban kis vizsgálónyomások mellett végzett téreffektus mérések [157] azt mutatták, hogy a vizsgáló a tértöltés potenciált legalább 0,06eV-al eltolja. Valószínű, hogy még $p/p_0 \approx 0,01+0,02$ -nél telítés következik be, de a telítési érték nem ismeretes. Feltételezhető, hogy a $p/p_0 = 0,019$ nyomásnál kapott 0,08V kontaktpotenciál változás /13. ábra/ lényegében teljes egészében a tértöltés potenciál változás következménye. Akkor pl. $p/p_0 = 0,026$ -nál a $\Delta\omega = 0,12$ eV kilépési munka változásból csak $\Delta V_D = 0,04V$ esik az oxidrétegben. Ez a megoszlás V_S és V_D között egyezik a kinetikus megoszlással: az első 5-10 percen a változás 0,08V, amelyet több óra alatt még 0,04V követ. Indokoltnak tűnik feltételezni, hogy ebben a lassu folyamatban alakulnak ki a kvantummechanikai dipólusok. /Meg kell jegyezni azonban, hogy a téreffektusnak is van hosszú idejű összetevője. Nincs kizárva, hogy a hosszuidőű változások során a tértöltés potenciál is változik./

Megvizsgáltam azt is, hogy a vízgőz elszívása hogyan hat az ilyen felületre. A 12. ábrán látható, hogy mintegy $0,02 \pm 0,03 \text{ eV}$ volt a kontaktpotenciál változásának reverzibilis része. A változásnak ez a része egyfelől a Q_{so} töltés, másfelől a külső felületen kötött vízmolekulák dipólmomentumai hatása csökkenésével magyarázható. Tekintve, hogy ezek a vizsgálatok 16°C -on történtek, a vízgőz adszorpciója döntően fizikai jellegű volt [154]. Az adszorbeált mennyiség ilyenkor teljes egészében leszívható. Ez az állítás azonban csak az adszorpció mérés pontosságáig igaz. A volumetrikus adszorpció mérés hibája $\sim 15\%$. Azt lehet mondani tehát, hogy az adszorbeálódott vízgőzmennyiségnek legfeljebb 15% -a lehet az, amely $\sim 0,11 \pm 0,12 \text{ eV}$ kilépési munka változást okozott, és legalább 85% -a az oxid-vákuum határfelületen adszorbeálódva az előbbinél sokkal kisebb változásért felelős. Ez igazolni látszik Kiszeljov említett állítását [161], legalábbis a "kvantummechanikai dipólus" és a fizikailag adszorbeált vízmolekulák momentumának felületre merőleges összetevőjét illetően. Sajnos a rendelkezésre álló adatok nem teszik lehetővé ezeknek a dipólmomentumoknak a kvantitatív összehasonlítását.

6. Összefoglalás

A szakirodalom tanulmányozása során kiderült, hogy a víz hatása reális germánium felület elektromos paramétereire csak kvalitatíve ismert.

A kontaktpotenciál mérést - mint a felület komplex elektromos paraméterének, az elektron kilépési munkának a változása mérésére alkalmas módszert - használtam a víz hatásának jól definiált körülmények között való vizsgálatára. Abból a felismerésből kiindulva, hogy a kontaktpotenciál mérés megbízhatósága szempontjából a referencia elektródnak döntő szerepe van, olyan eszközt készítettem, amely lehetővé tette a referencia elektród kontrollját és $\pm 2\text{mV}$ pontosságú kontaktpotenciál eredményt szolgáltatott. Kimutattam, hogy az általam készített platina elektród vizsgáló jelenlétében stabil. Foglalkoztam a kontaktpotenciál mérő készülék konstrukciójának elméleti problémáival, különösen az érzékenység számításával.

Germánium egykristály /III/ orientációju lapján kémiai maratással létrehozott reális felület kilépési munka változásait vizsgáltam vizsgáló jelenlétében, $0,02 < p/p_0 < 0,09$ nyomásintervallumban 16°C -on, és azt találtam, hogy a víz a kilépési munkát csökkenti. A hatást részben elektronátmenettel /donor-mechanizmus/, részben a vízmolekulák dipólmomentumai hatásával sikerült megmagyarázni.

Módszert dolgoztam ki a reális oxidréteghez lényegében hasonló, de vastagabb oxidrétegek növesztésére, és megvizsgáltam a kilépési munka - oxidvastagság összefüggést. Az oxidréteg vastagságát, amely $27 \pm 110\text{\AA}$ intervallumban változott, ellipszométerrel mértem. A mérés pontossága

10% volt. A mérési eredmények azt mutatták, hogy a kilépési munka az egész vizsgált intervallumban közel lineárisan csökkent az oxidréteg vastagságával. Ezt az eredményt a donor-mechanizmussal nem sikerült megindokolni. Feltehető, hogy a kilépési munka csökkenésének fő oka ebben az esetben az oxidrétegben felgyülemelő vízmolekulák dipólmomentuma. A mérési eredményeknek ez az értelmezése lehetővé tette a vízmolekulák átlagos dipólmomentuma felületre merőleges összetevőjének kiszámítását, továbbá a vízmentes reális germánium felület kilépési munkájának / $\sim 5,5\text{eV}$ / meghatározását.

Irodalomjegyzék

1. Budó Á. : "Kísérleti Fizika", Tankönyvkiadó, Budapest, 1968. /II., 216.old./
2. Many A., Goldstein Y., Grover N. B.: "Semiconductor Surfaces", N-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1965.
3. "Elektronnūje Javlenyija na Poverhnosztji Poluprovodnyikov", Szerk. V. I. Ljasenko, Naukova Dumka, Kijev, 1968.
4. Frankl D.R.: "Electrical Properties of Semiconductor Surfaces", Internat. Series of Monographs on Semicond., Ed. H. K. Henisch, Pennsylv. State Univ., Pergamon Press, 1967., Vol. 7.
5. Peka G. P.: "Fizika Poverhnosztji Poluprovodnyikov", Izd. Kijevszk. Univ., 1967.
6. Tamm I. E.: Phys. Z. Sowj., 1. 733. 1932; Zs. Ekszp. Teoret. Fiz., 3. 34. 1933.
7. Erdey-Gruz T.: "Elektródfolyamatok kinetikája", Akadémiai K., Budapest, 1969. /391.old./
8. Green M.: Progress in Semicond. Ed. A. F. Gibson, London, 4. 35. 1960.
9. Eberhagen A., Jaekel R., Strier F.: Z. angew. Phys., 11. 131. 1959.
10. Ickovics F. I.: Zs. Ekszp. Teoret. Fiz., 51. 301. 1966.
11. Herring C., Nichols M. H.: Rev. Modern Phys., 21. 185. 1949.
12. Stainer B. J., Mee C. H. B.: Internat. J. Electron., 16. 545. 1964; 18. 401. 1965.
13. Szokolcskája I. L.: Izv. A. N. Sz. Sz. Sz. R., szer. fiz., 30. 1966. 1966.

14. Dobrecov L. N., Mackevics T. L.: Zs. Tyeh. Fiz., 36. 1449. 1966.
15. Rother F., Bomke H.: Z. Phys., 86. 231. 1933.
16. Bartelink E.: Physika, 3. 193. 1936.
17. Bomke H.: Z. Phys., 90. 542. 1934.
18. Chittum J.: J. Phys. Chem., 38. 79. 1934.
19. Sachtler W.: Z. Elektrochemie, 59. 119. 1955.
20. Gombás P. Nature, 157. 668. 1946.
21. Gyemesenko V. V., Homutov N. E.: Trudi Moszk. Him. Tyeh. Inszt. im. Mengyelejeva, 39. 115. 1962.
22. Gordy W., Thomas W.: J. Chem. Phys., 24. 439. 1956.
23. Szamszonov G. V., Pagyerno Ju. B., Fomenko V. Sz.: Zs. Tyeh. Fiz., 36. 1434. 1966.
24. Gyemesenko V. V.: Fiz. met. i metalloved., 21. 634. 1966.
25. Zadumkin Sz. N., Sebzuhova I. G., Alcsagirov B. B.: Fiz. met. i metalloved., 30. 1313. 1970.
26. Lang N. D., Kohn W.: Phys. Rev. B, 1215. 1971.
27. Kasetov A., Gorbatiy N. A.: Izv. V. U. Z. fizika, Sz. Sz. Sz. R., 7. 42. 1969.
28. Bockris J. O'M., Argade S. D.: J. Chem. Phys., 49. 5133. 1969.
29. Paasch G., Eschrig H., John W.: phys. stat. sol. /b/, 51. 283. 1972.
30. Szamszonov G. V., Fomenko V. Sz., Kunyickij Ju. A.: Ragyiotyeh. i elektronika, 16. 7. 1971.
31. Koenig F. O.: Compt. rend. de la Réunion CITCE, 1951.
32. Rabinovics V. A., Nyikerov A. E., Rotstejn V. P., Szokolov P. N.: Vesztnyik L. G. U., 4. 101. 1960.
33. Rabinovics V. A.: Zs. Fiz. Him., 38. 1331. 1964.
34. Brattain W. H., Bardeen J.: Bell Syst. Tech. J., 32. 1. 1953.

35. Gobeli G. W., Allen F. G.: Surface Sci., 2. 402. 1964.
36. Frolov V. M.: Kinetika i Kataliz, 7. 546. 1966.
37. Ljasenko V. I., Litovcsenko V. G.: Zs. Tyeh. Fiz., 28. 447. 1958.
38. Roginszkij Sz. Z., Rufov Ju. N.: Zs. Fiz. Him., 38. 2040. 1964.
39. Suppe G. N.: "Elektronnaja Emisszija Metallicheszkikh Krisztallov" Izd. Szrednyeaziat. Univ., 1959.
40. Batzies P., Syrbe G.: BBC Nachr., 46. 468. 1964.
41. Baker B. G., Johnson B. B., Maire G. L. C.: Surface Sci., 24. 572. 1971.
42. Azizov U. V., Suppe G. N.: Fiz. Tvjord. Tyela, 7. 1970. 1965.
43. Allen F. G., Fowler A. B.: J. Phys. Chem. Sol., 3. 107. 1957.
44. Dillon J. A., Farnsworth H. E.: J. Appl. Phys., 28. 174. 1957.
45. "The Electrochemistry of Semiconductors", ed. Holmes P. J., Acad. Press, Lnd-NY, 1962. /8. fejezet/.
46. Golikov G. A., Leontyev A. V.: Elektrohimiya, 1. 1113. 1965.
47. Petrov N. N.: Zs. Tyeh. Fiz., 16. 2473. 1971.
48. Szavickij E. M., Litvak L. N., Barov I. V.: Zs. Tyeh. Fiz., 41. 2431. 1971.
49. Chen I. M.: J. Appl. Phys., 12. 5008. 1970.
50. Weber R. E., Peria W. T.: Surface Sci., 14. 13. 1969.
51. Viscakas J., Medeisis A., Budinas T.: Litov. Fiz. Szbornyk, Sz. Sz. Sz. R., 5-6. 891. 1968.
52. Tyisin E. A., Carjoy B. M.: Fiz. Tvjord. Tyela, 11. 1144. 1969.
53. Mileskina N. V., Szokolszkája I. L., Kisz L. B.: Fiz. Tvjord. Tyela, 8. 1930. 1966.

54. Holm R., Kirsten B.: Z. techn. Phys., 16. 488. 1935.
55. Schaaffs W.: Z. angew. Phys., 10. 503. 1958.
56. Hall G. W., Mee C. H. B.: Surface Sci., 28. 598. 1971.
57. Schaaffs W.: Z. angew. Phys., 10. 424. 1958.
58. Miroljubova N. Sz., Surmovszkaja N. A., Burstejn R. H.:
Elektrohimija, 4. 844. 1968.
59. Beljajeva M. E., Kalis T. B., Burstejn R. H.: Elektro-
himija, 4. 862. 1968.
60. Ljasenko V. I., Sztyepko I. I.: Izv. A. N. Sz. Sz. Sz.
R., szer. fiz., 16. 211. 1952.
61. Meskov A. M., Akimov I. A.: Dokl. A. N. Sz. Sz. Sz. R.,
165. 309. 1965.
62. Pratt G. W., Kolm H. H.: "Semicond. Surface Phys.",
217. 1957.
63. Nadzsakov G., Balabanov Sz.: Fiz. Tvjord. Tyela, 7.
1193. 1965.
64. Hopkins B. J., Rivière, J. C.: Brit. J. of Appl. Phys.,
15. 941. 1964.
65. Bejnar K. Sz., Nyikonov B. P., Radiotyeh. i elektronika,
9. 1832. 1964.
66. Vác I.: Acta techn. Acad. Sci. Hung., 59. 311. 1967.
67. Hennig M.: Wiss. Z. Martin-Luther Univ. Math. Natur-
wiss. Reihe, 13. 745. 1964.
68. Bachmann R., Busch G., Schumacher R.: Helv. Phys. Acta,
39. 539. 1966.
69. Burger R. M., Donovan R. P.: "Fundamentals of Silicon
Integrated Device Technology", Prentice-hall,
Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, 1967. /1.
köt., 130. old./
70. Laskarjov V. E., Ljasenko V. I.: "Szbornyik poszvjas-
sionnij 70-letyiju ak. A. F. Joffe", Izd.
A. N. Sz. Sz. Sz. R., 1950.

71. Bedos R.: C. R. Acad. Sci., 259. 1695. 1964.
72. Zagowski J.: Phys. stat. sol., 5. 555. 1964.
73. Kalvenasz S. P., Verockasz A. P., Juskevicsene M. M.:
Fiz. Tyeh. Polupr., 6. 769. 1972.
74. Andrejev L. A., Palige Ja.: Dokl. A. N. Sz. Sz. Sz. R.,
152. 1086. 1963.
75. Andrejev L. A.: Zav. Laboratorija, 8. 962. 1962.
76. Ionov V. V., Korabljev V. V.: Radiotyh. i elektron.,
17. 1341. 1972.
77. Ljasenko V. I., Sztyepko I. I.: Zs. Fiz. Him., 29. 401.
1955.
78. Süli Á., Hevesi I., Gyulai J.: Acta Phys. Chem. Szeged.,
15. 99. 1969.
79. Jelinszon M. I., Vasziljev G. F.: "Avtoelektronnaja
Emissziya", Fiz-mat. Izd., Moszkva, 1958.
80. Morgulisz N. D.: Zs. Ekszp. i Tyeoret. Fiz., 16. 959.
1946.
81. Szultánov V. M.: Radiotyh. i elektron., 9. 317. 1964.
82. Zuther G., Köster H., Beckerer G.: Annalen der Phys.,
7. 193. 1971.
83. Sachtler W. M. H., Dorgelo G. J. H., Holscher A. A.:
Surface Sci., 5. 221. 1966.
84. Henderson J. E., Dohlstrom R. K.: Phys. Rev., A45.
764. 1934.
85. Holscher A. A.: Surface Sci., 4. 89. 1966.
86. Herring C., Nichols M.: "Termoelektronnaja emissziya",
I. L., Moszkva, 1950.
87. Dobrecov L. N.: "Elektronnaja i ionnaja emissziya",
GITTL, Moszkva-Leningrád, 1949.
88. Tien-Tsai Yang, Jan-Jan Yang: Surface Sci., 27. 349.
1971.
89. Vlagyimirov V. I.: Fiz. Tvjord. Tyela, 7. 1900. 1965.

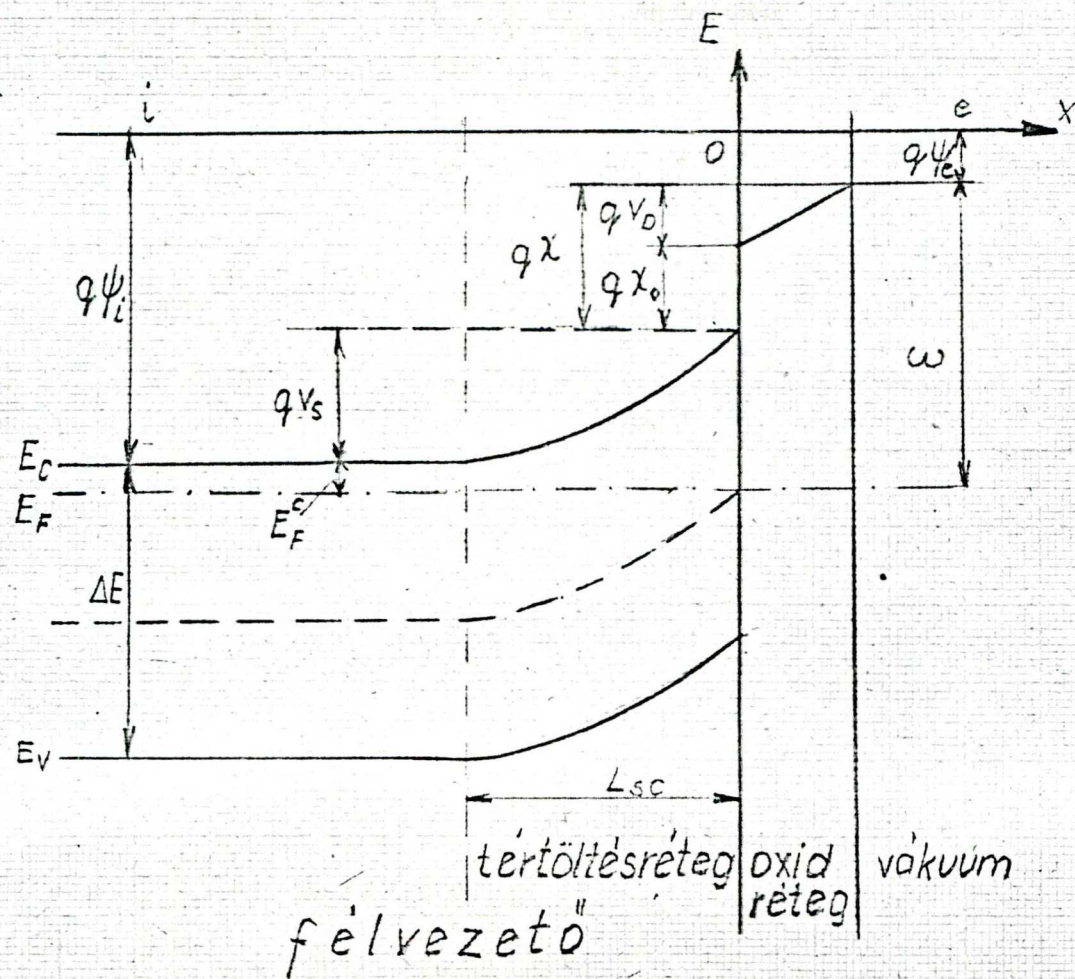
90. Arszenyjeva-Gel'j A. N.: "Vnyesnyij fotoeffekt sz polu-provódnikov i dielektrikov", GITTL, Moszkva, 1957.
91. Gobeli G. W., Allen F. G., Kane E. O.: Phys. Rev. Letters, 12. 94. 1964; 12. 97. 1964.
92. Redfield D.: Appl. Phys. Letters, 9. 1. 1962.
93. Borzjak P. G., Fedorovics R. D.: Fiz. Tvjórd. Tyela, 2. 3020. 1960.
94. Neumann H., Kleinst Ch.: Annalen der Phys., 7F27. 237. 1971.
95. Elices M., Ynduráin F.: J. Phys. c, Solid State Phys., 5. L146. 1972.
96. Garbon R.: C. R. Acad. Sci., 258. 1458. 1964.
97. Allen F. G., Gobeli G. W.: J. Appl. Phys., 35. 597. 1964.
98. Jaeckel R., Wagner B.: "Physik und Technik Sorptions und Desorptionsvorgängen, niederer Drücken", Esch, Taunus, 1963. /186. old./
99. Kinsky E.: Exptl. Techn. Phys., 13. 1. 1965.
100. Hartman P.: C. R. Acad. Sci., 257. 2447. 1963.
101. Gurevics Ju. Ja.: Fiz. Tvjórd. Tyela, 11. 2976. 1969.
102. Zolotovickij Ja. M., Korsunov L. I., Benderszkij V. A.: Izv. A. N. Sz. Sz. Sz. R., szer. him., 802. 1972.
103. Blaise G., Slodzian G.: C. R. Hebd. Sean. Acad. Sci., 1216. 1970.
104. Carjov B. M.: "Kontáktnája ráznosztý potenciálov", GITTL, Moszkva-Leningrád, 1955.
105. Hopkins B. J., Ross K. J.: Brit. J. Appl. Phys., 15. 89. 1964.
106. Blewis E. H., Crowell C. R.: Phys. Rev., 133. 2A. 580. 1964.

107. Bewig K. W.: Rev. Sci. Instr., 35. 1160. 1964.
108. Rübkin Ju. F., Seycsenko N. F., Izmajlov N. A.: Zs. Tyeh. Fiz., 35. 220. 1961.
109. Bewig K. W., Zisman W. A.: J. Phys. Chem., 68. 1804. 1964.
110. Timmons C. O., Zisman W. A.: J. Phys. Chem., 69. 984. 1965.
111. Surplice N. A., D'Arcy R. I.: J. Phys. E., 3. 477. 1970.
112. Kelvin Lord: Phil. Mag., 46. 82. 1898.
113. Zisman W. A.: Rev. Sci. Instr., 3. 367. 1932.
114. Macdonald J. R., Edmondson D. E.: Proc. Inst. Radio Engin., 49. 453. 1961.
115. Knoc L. L., Dubovik G. G.: Elektrohimiya, 1. 507. 1965.
116. Burns J., Yelke E.: Rev. Sci. Instr., 40. 1236. 1969.
117. Pauly H., Petmecky H. W., Schmidt C.: Z. angew. Phys., 19. 207. 1965.
118. Bogoljubov V. F.: Radiotych. i elektron., 3. 323. 1957.
119. Jenyikejev E. H., Margolis L. Ja.; Roginszkij Sz. Z.: Dokl. A. N. Sz. Sz. R., 124. 606. 1959.
120. Chruściel R., Dereń J., Nowotny J.: Exptl. Techn. Phys., 14. 127. 1966.
121. Babakov A. V., Mjagkov I. V., Szotnyikov P. Sz., Tyerekov O. P.: Zs. Fiz. Him., 46. 1873. 1972.
122. Mitchinson J. C., Pringle R. D., Farvis W. E. J.: J. Sci. Instr. /J. Phys. E./, 4. 525. 1971.
123. Yousef L., Mishriki A., Mikhail H.: Brit. J. Appl. Phys., 17. 1285. 1966.
124. Kenrick F. B.: Z. Phys. Chem., 19. 635. 1896.

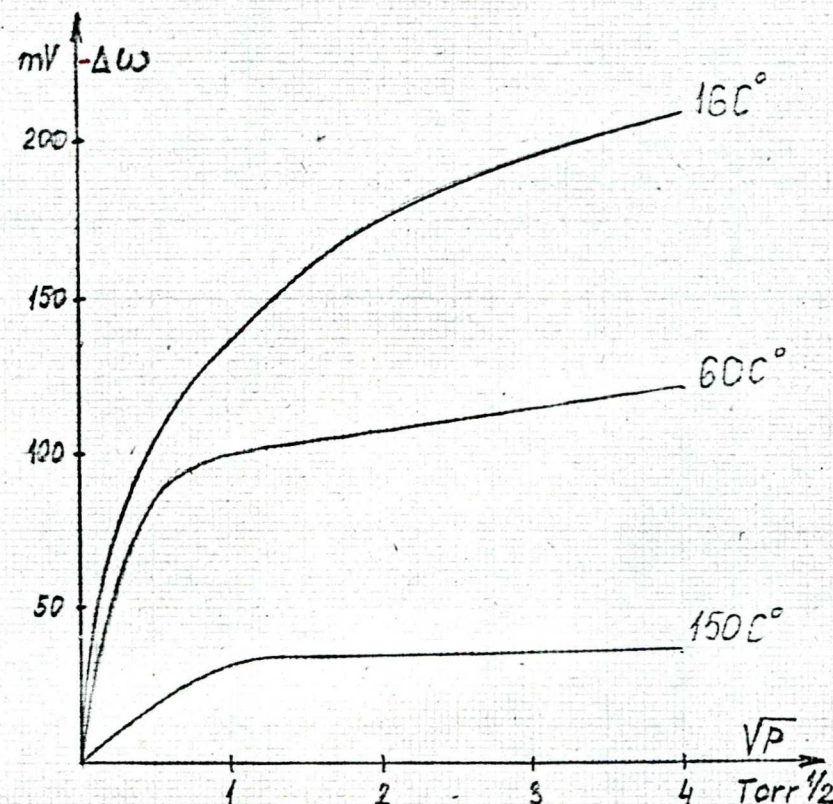
125. Rübkin Ju. F., Sevcenko N. F.: Elektrohimiya, 1.
46. 1965.
126. Cobbold R. S. C.: "Theory and Applications of Field-
Effect Transistors", Wiley- Intersci., J.
Wiley et Sons, NY-L-S-T, 1970./212. old./
127. Mai C. C., Whitehouse T. S.: Proc. IEEE, USA, 301.
1971.
128. Frumkin A. N.: "Elektronnūje i elektrohimičeszkije
jalenyija i elektrodnūje szvojsztva metallov",
Naucs. Him-tyeh. Izd., L., 1928. /116. old./
129. Steinreisser F., Hetrick R. E.: Rev. Sci. Instr.,
42. 304. 1971.
130. Hopkins B. J., Mae C. H. B., Parker D.: Brit. J. Appl.
Phys., 15. 865. 1964.
131. Hackerman N. Lee E. H.: J. Phys. Chem., 59. 900. 1955.
132. Bryla S. M., Feldman C.: J. Appl. Phys., 33. 774.
1962.
133. Riviére J. C.: Proc. Phys. Soc. L., B70. 676. 1957.
134. Danyluk S.: J. Sci. Instr., 5. 478. 1972.
135. Lion K.: "Instrument in Scientific Research Electrical
Input Transducers", NY., 1959. /215. old./
136. Kalis G. B.: Elektrohimiya, 3. 503. 1967.
137. Ljasenko V. I.: Disszertáció, Kijev, 1955.
138. Rudnyickij L. A., Kuljkova N. V., Tyomkin L. J.: Ki-
netika i Kataliz, 5. 179. 1964.
139. Kuljkova N. V., Levcsenko L. P.: Kinetika i Kataliz,
6. 765. 1965.
140. Jenyikejev E. H.: "Poverhnosztnūje szvojsztva polupro-
vodnyikov", szerk. A. N. Frumkin, Izd. A. N.
Sz. Sz. Sz. R., 1962. /54. old./
141. Huber E. E., Jr.: Appl. Phys. Letters, 8. 169. 1966.

142. Rivière J. C.: Brit. J. Appl. Phys., 15. 1341. 1964.
143. Camp M., Lecchini S. M. A.: Proc. Phys. Soc., 85.
815. 1965.
144. Holscher A.A.: J. Chem Phys., 41. 579. 1964.
145. Suhrmann R., Wedler G.: Z. Angew. Phys., 14, 70. 1962.
146. Reusman G.: nem közölt munka, amelyet Suhrman R. és
Wedler G. idéz [145] .
147. Fomenko V. Sz.: "Emisszionnűje szvojsztva himicsesz-
kih elementov i ih, szojegyinyenyij", Naukova
Dumka, Kijev, 1964.
148. Siejka J.: Nukleonika, 8, 635. 1963.
149. "Hütte" des Ing. Taschenbuch, 27. Aufl., Berlin, 1942.
Hg. Akad. Verein, Hütte. /237. old./
150. Giber J., Czárán L. E., Wégner M.: Acta Chim. Acad.
Sci. Hung., 63. 279. 1970.
151. Ádám J., Giber J. Sz. Josepovits K.: megjelenés alatt.
152. Mjamlin V. A., Pleszkov Ju. V.: "Elektrohimiya polu-
provodnyikov", Izd. Nauka, Moszkva, 1965.
/285. old./
153. Giber J., Perczelné Vajasy I., Unyi É., Török M.,
Marton D.: Magyar Kémiai Folyóirat, 77. 237.
1971; 512. 1971; 516. 1971.
154. Giber J., Wégner M., Dobis O.: Acta Chim. Acad. Sci.
Hung., 72. 393. 1972.
155. Apker L., Taft E., Dickey J.: Phys. Rev., 74. 1462.
1948.
156. Haneman D.: J. Phys. Chem. Solids, 11. 205. 1959.
157. Giber J., Wégner M., Marton P.: megjelenés alatt.
158. Prudnyikov R. V., Kiszelyov V. F., Jegorov M. M.:
Dokl. A. N. Sz. Sz. R., 166. 395. 1966.
159. Albers W. A., Jr., Valoycsik E. W., Mohan P. V.: J.
Electrochem. Soc., 113. 196. 1966.

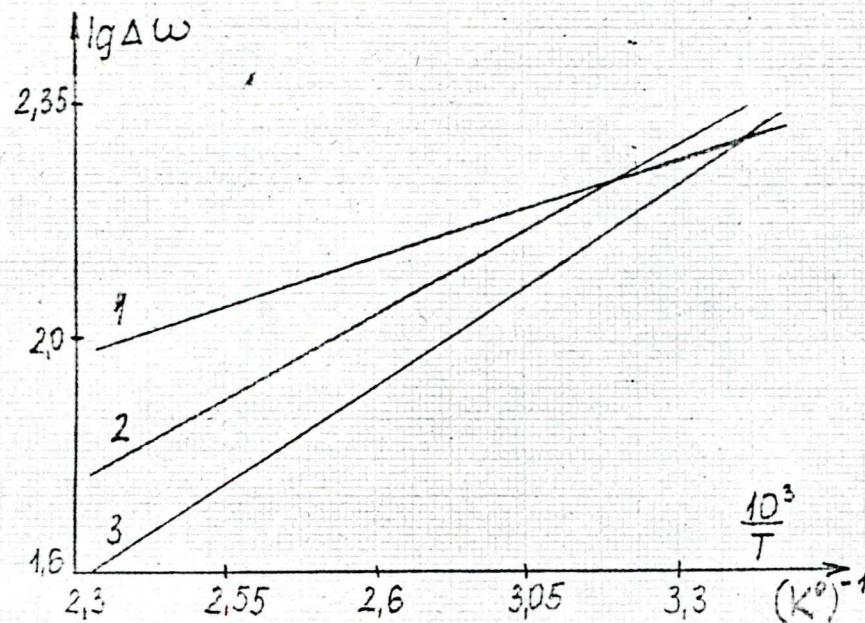
160. Fedorovics Ju. V., Fogel V. A.: Fiz. Tyeh. Polupr.,
3. 840. 1969.
161. Kisselew W. F.: Z. Chemie, 7. 369. 1967.
162. Wolkenstein Th.: "Elektronentheorie der Katalyse an
Halbleitern", VEB Deutscher V. der Wissenschaften,
Berlin, 1964. /62. old./
163. Kawasaki K., Kanon K., Sekita Y.: J. Phys. Soc. Japan,
14. 233. 1959.



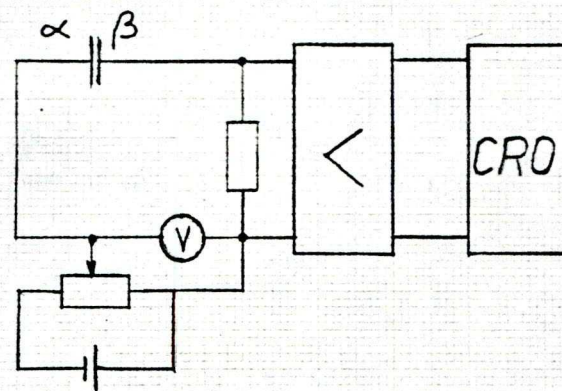
1. ábra. Félvezető felület sávdigramja Brattain és Bardeen nyomán [34].



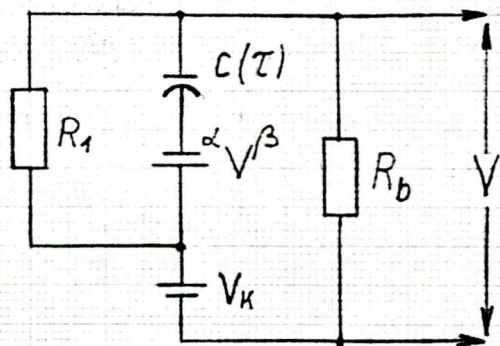
2. ábra. Kilépési munka változás széndioxid n típusu germániumon való adszorpciója következtében. Ljasenko monográfiája, 105 old. [3].



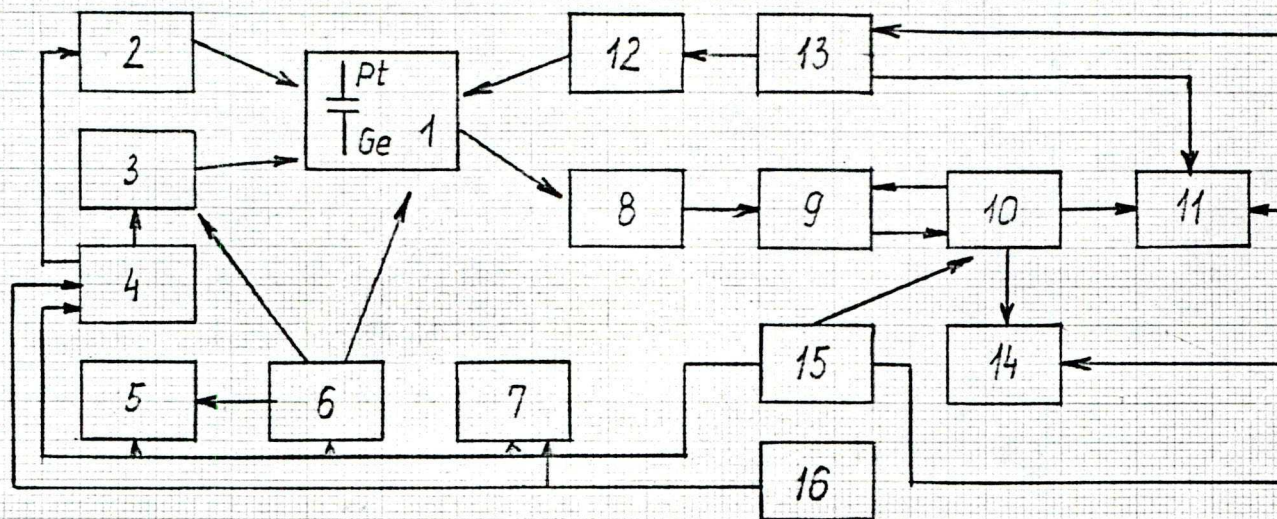
3. á b r a . Aceton /1/, etilalkohol /2/ és széndioxid /3/ adszorpciója következtében beálló kilépési munka változás és a hőmérséklet reciprok értékének összefüggése. Ljasenko monográfiája, 108. old. [3] .



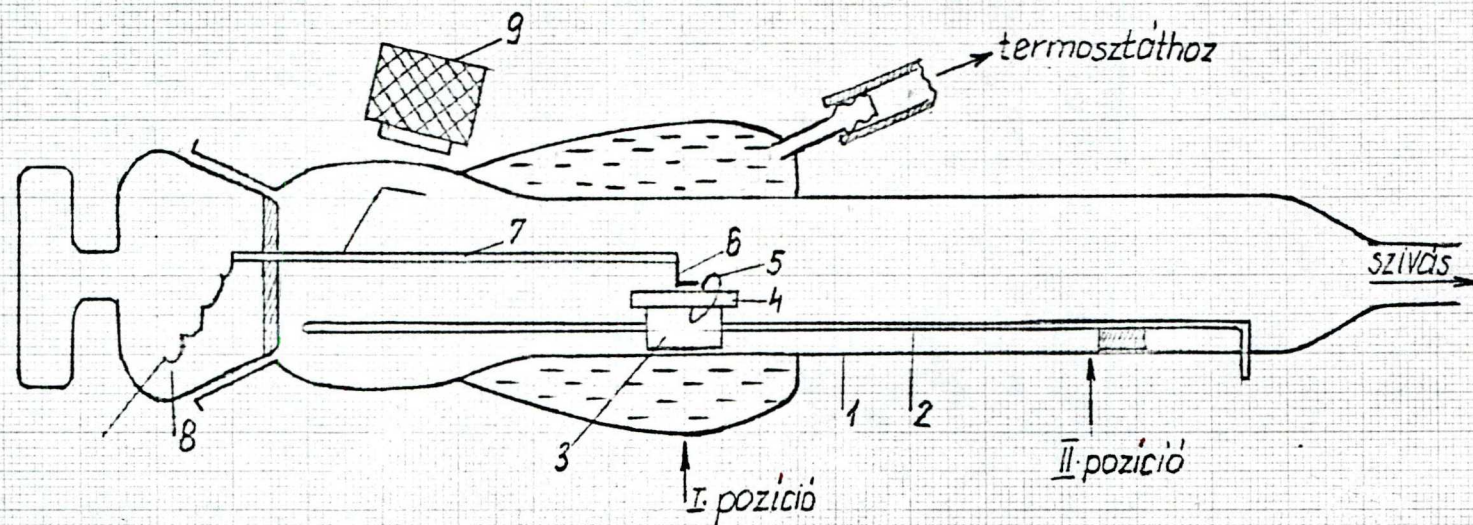
4 . á b r a . Rezgőkondenzátoros kontaktpotenciál mérő berendezés elvi kapcsolási rajza. α és β a rezgőkondenzátor lemezei, V feszültségmérő, < erősítő, CRO oszcilloszkóp.



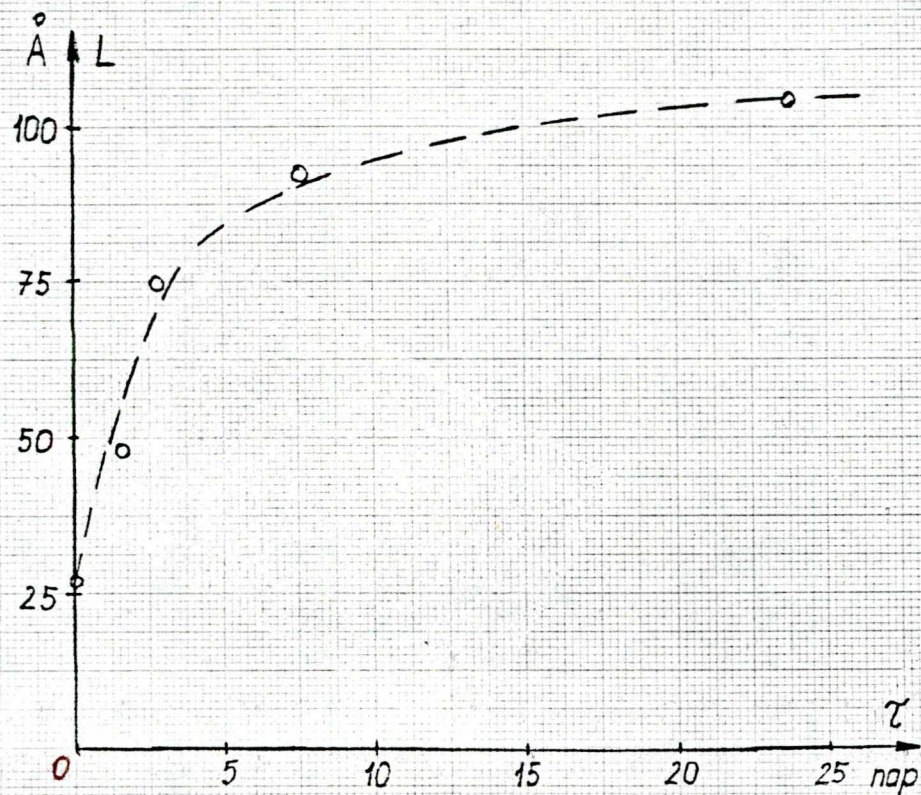
- 5 . á b r a . A mérőkondenzátor áramkörének helyettesítő kapcsolási rajza Knoc és Dubovik szerint [115] . $C(\tau)$ az időben változó kapacitás, $\alpha V \beta$ a kontaktpotenciál, V_K a kompenzáló feszültség, V az erősítő bemenetére jutó feszültség, R_1 átvezetési ellenállás, R_b az erősítő bemenő ellenállása.



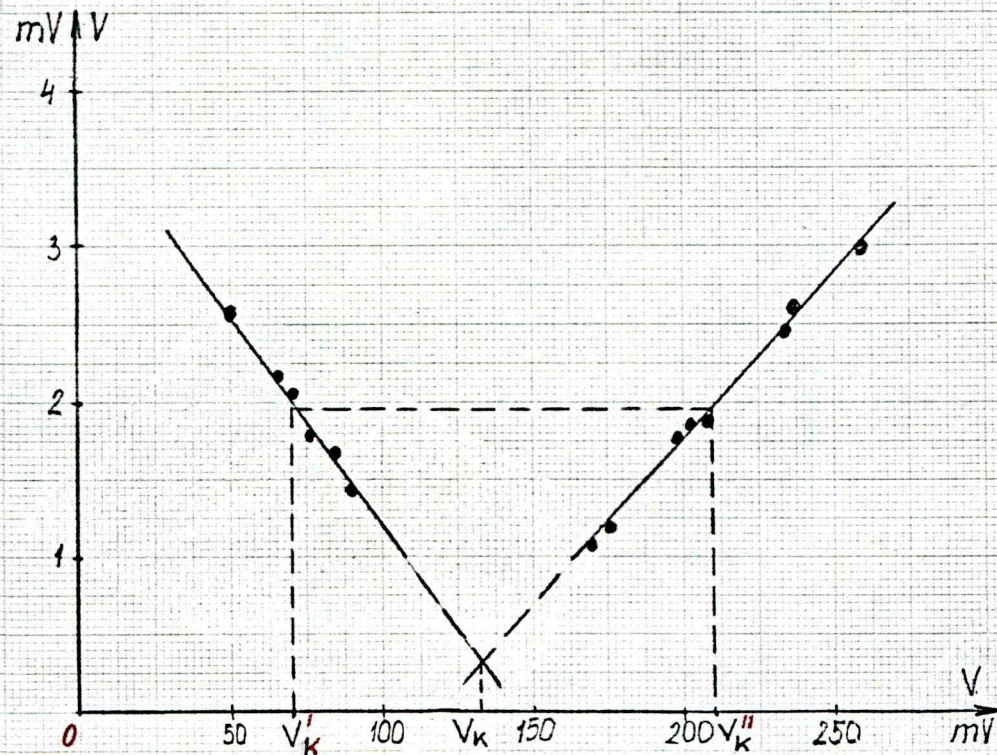
6 . á b r a . A kontaktpotenciál mérő berendezés részletes blokk rajza. 1 - mérőfej, 2 - viztartály, 3 - gázcsap, 4 - diffúziós szivattyu, 5 - rotációs szivattyu, 6 - vákuummérő, 7 - termosztát, 8 - kompenzátor, 9 - elő-erősítő, 10 - szelektív erősítő, 11 - fázisérzékeny erősítő, 12 - elektromágnes, 13 - hanggenerátor, 14 - oszcilloszkóp, 15 - elektromos hálózat, 16 - vízvezeték.



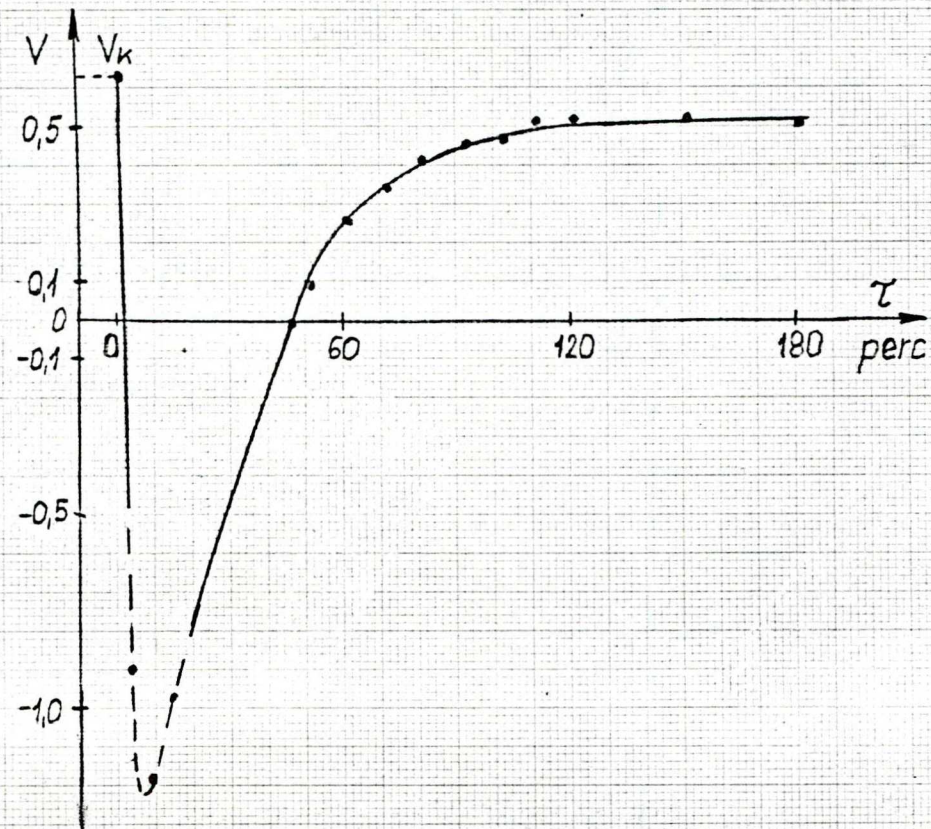
7. ábra. Kontaktpotenciál mérőfej. 1 - kettősfalu üvegeső, 2 - wolfram sin, 3 - kocsi, 4 - minta, 5 - wolfram karom, 6 - platina, 7 - rezgőnyelv, 8 - üveg dugó, 9 - elektromágnes.



8. ábra. Az oxidréteg vastagsága germániumon, lugos perhidrolis maratás és különböző időtartamu desztillált vízes áztatás után. τ az áztatás időtartama, L az oxidréteg vastagsága.



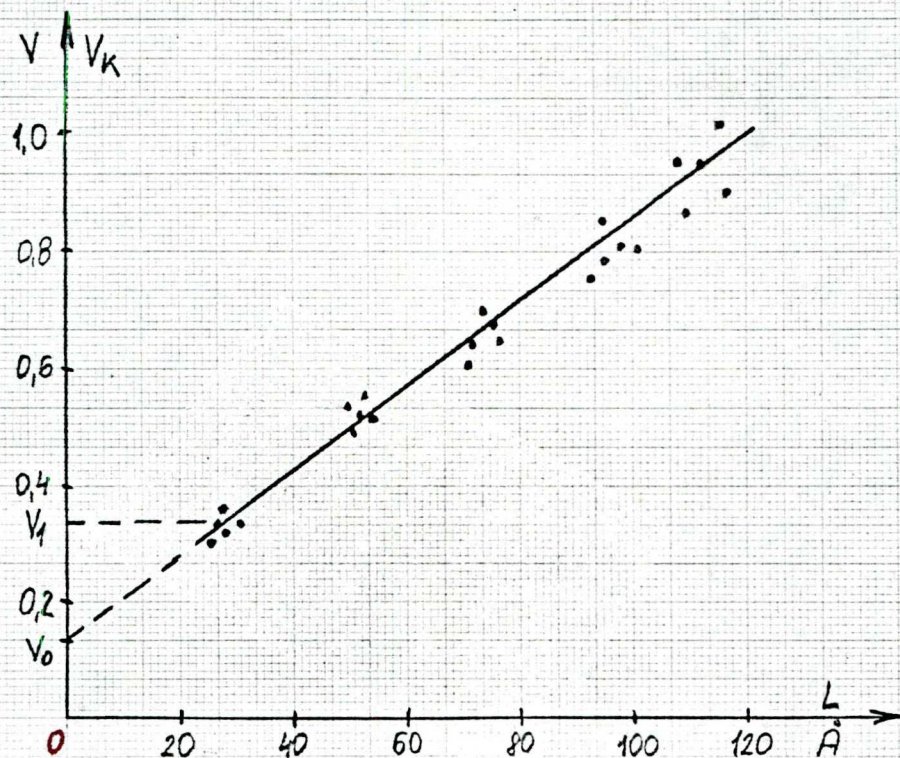
9 . á b r a . A szelektív erősítő jele és a kompenzáló feszültség közötti összefüggés.



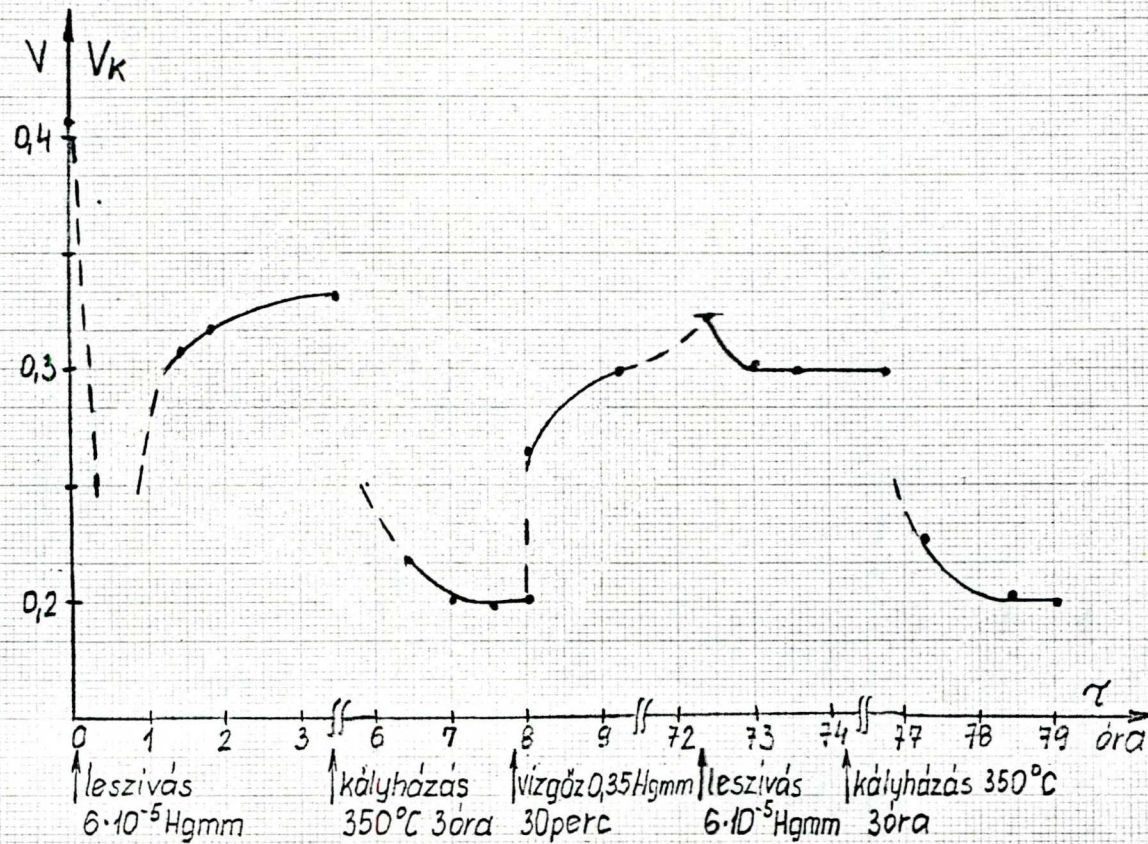
73.

1 o . á b r a . Germánium és platina kontaktpotenciáljának változása a készülék evakuálása közben. A kiindulási érték az 1 atm nyomáson mért kontaktpotenciál.

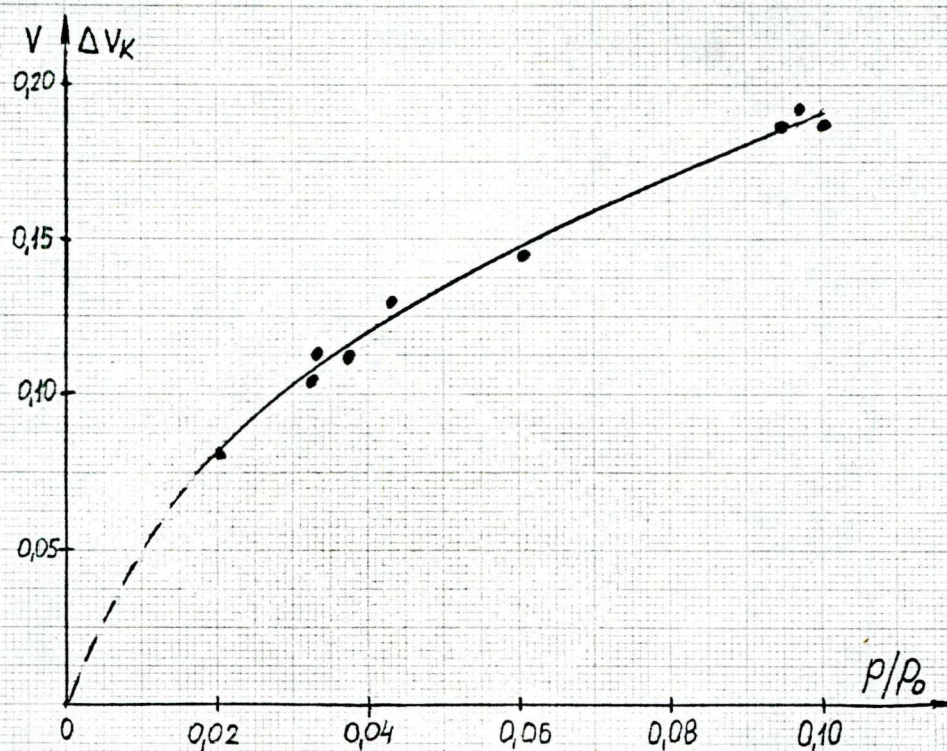
10 ábra



11. ábra. Germánium és platina kontaktpotenciáljának és az oxidréteg vastagságának összefüggése. A mérési pontok 5 csoportja: nem áztatott, 1, 2, 6 és 21 napig desztillált vízben áztatott minták. V_0 az extrapoláció eredménye.



1 2 . á b r a . Germánium és platina kontaktpotenciáljának változása az idő függvényeként. A mérés célja 16°C $p/p_0=0,026$ nyomású vízgőz hatásának vizsgálata.



13. ábra. Különböző nyomású vizgő hatására fellépő kontaktpotenciál változás germánium és platina között, 16°C-n.