

Краткие сообщения

03;05;11;12

Распыление и электронное возбуждение золота атомами водорода тепловых энергий

© В.Ф. Харламов, М.В. Кубышкина, А.А. Янович, Т.В. Иванов

Орловский государственный технический университет,
302020 Орел, Россия
e-mail: Kharl@ostu.ru

(Поступило в Редакцию 11 июля 2005 г.)

Обнаружен эффект распыления золота атомарным водородом. Установлено, что механизм распыления связан с электронным возбуждением металла в ходе гетерогенной реакции $H + H \rightarrow H_2$.

PACS: 61.80.Lj

Введение

Процессы энергообмена на границе твердых тел и газов играют важную роль в гетерогенных явлениях (рост нанотрубок, наночастиц и кристаллов, эпитаксия, катализ, плазменная обработка материалов и т.д.). Если рассеяние выделяющееся на границе твердое тело—газ энергии затруднено, возможны процессы деградации и распыления кристаллов. Например, в среде атомарного водорода наблюдается распыление в виде нейтральных частиц и положительно заряженных ионов сульфида цинка [1], германия [2], щелочно-галогенидных кристаллов [3,4], оксида кальция [5], соединений $A^{III}B^V$ [6] и пленок свинца [7]. Механизмы распыления твердых тел радикалами остаются гипотетическими.

В настоящей работе сообщается об обнаружении распыления атомарным водородом пленок золота, нанесенных на кристаллы кремния. Установлено, что одновременно с распылением наблюдается электронное возбуждение металла в ходе гетерогенной реакции $H + H \rightarrow H_2$. Таким образом, впервые получены экспериментальные данные, позволяющие интерпретировать распыление металла радикалами как следствие его электронного возбуждения в ходе гетерогенной химической реакции.

В статье [8] описан эффект хемозмиссии электронов из металла в полупроводник: при протекании гетерогенной реакции $H + H \rightarrow H_2$ на поверхности тонкой пленки никеля, нанесенной на поверхность кристалла кремния, возникают горячие электроны, которые диффундируют сквозь пленку и межфазную границу. Цель исследований состояла в применении этого эффекта для изучения электронного возбуждения золота атомарным водородом.

Методика эксперимента

Пленки золота толщиной $d = (10^{-8} - 10^{-7})$ м напыляли в вакууме на кристаллы кремния n - и p -типа с удельным сопротивлением $100 \Omega \cdot \text{см}$. К напыленному слою

металла присоединяли пружинный „точечный“ контакт. К противоположной грани кристалла припаивали или прижимали второй контакт. Все грани кристалла, за исключением грани, покрытой золотом, изолировали от доступа газа. Полученную структуру металл—полупроводник—металл (МПМ) включали в измерительную цепь и помещали в проточный реактор. Для возбуждения поверхности золотой пленки использовалась реакция гетерогенной рекомбинации атомов водорода $H + H \rightarrow H_2$. Через реактор непрерывно прокачивали спектрально чистый водород при давлении 50 Па. Для получения газа использовали генератор водорода ГВЧ-6; водород чистотой 99.995% предварительно пропускали через колонку с силикагелем. Диссоциацию молекул водорода ($H_2 \rightarrow 2H$) осуществляли с помощью высокочастотного разряда в газе. Излучение разряда поглощалось рогом Вуда. Отсутствие освещения пленок золота оптическим излучением газового разряда контролировали по показаниям фотоумножителя. Возникающие в зоне разряда колебательно- и электронно-возбужденные молекулы в процессе диффузии в реактор испытывали не менее 10^3 столкновений с молекулами газа, вследствие чего теряли избыток энергии [9]. В отдельных опытах установлено, что электроны и ионы плазмы в процессе диффузии рекомбинировали и не проникали в реактор (при напряжении 10 В, приложенном к промежутку между пленкой Au и расположенным над ней электродом электрический ток в газе был меньше $1 \cdot 10^{-13}$ А). Концентрация атомов H в реакторе, измеренная методом термозонда, равнялась $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

Перед измерениями образцы выдерживали в течение 3 h в среде атомарного водорода, что приводило к очистке пленки золота от адсорбированных молекул (кислорода, воды и т.д.) в результате образования летучих гидридов и распыления в ходе реакции адсорбционного слоя [10,11]. В отдельных опытах образцы приводили в контакт с термопарой. Было установлено, что увеличение их температуры вследствие протекания реакции на поверхности пленки золота составляет около 0.2 К.

Введем следующие обозначения: R_n — сопротивление структуры МПМ при ее включении в цепь таким образом, чтобы минус источника напряжения соединялся с пленкой Au; R_p — сопротивление этой структуры при соединении плюса этого же источника тока с пленкой Au. В опытах контролировали изменение со временем сопротивлений R_n и R_p структуры МПМ после включения и выключения источника атомов водорода, разность потенциалов V (хемоЭДС), возникающую на контактах структуры МПМ в ходе реакции, и ток короткого замыкания этой структуры на микроамперметр I_0 , обусловленный действием хемоЭДС. Сопротивления R_n и R_p измеряли с помощью моста постоянного тока УПИП-60 М. Величину V измеряли с помощью этого же моста методом компенсации. В „холостых“ опытах с помощью полупроводникового диода, помещенного в реактор, установлено отсутствие электромагнитных помех (что обеспечивается экранировкой реактора, разряда и измерительного прибора).

Полученные результаты

В среде атомарного водорода эффекты хемоэмиссии электронов из металла в полупроводник возникают только в структурах МПМ, содержащих кремний n -типа. При тех же условиях в образцах МПМ, содержащих кремний p -типа, эти эффекты не наблюдаются. Они отсутствуют также, если используются кристаллы кремния n -типа без напыленного золота ($d = 0$; верхний „точечный“ контакт присоединен непосредственно к поверхности кристалла). При протекании реакции $H + H \rightarrow H_2$ на поверхности пленки золота, напыленной на поверхность кремния n -типа, получены следующие результаты.

Появление атомов водорода в газовой среде влияет на сопротивление структур МПМ, причем это явление наблюдается только в том случае, если к пленке золота присоединен минус источника тока. После включения источника атомарного водорода сопротивление R_n структур МПМ испытывает скачкообразное уменьшение (на величину ΔR_n), новое значение сопротивления (R_n^*) в среде атомов H не изменяется со временем (на интервалах $\sim 10^2$ с кинетические кривые $R_n(t)$ имеют прямоугольную форму). После выключения источника атомов H это сопротивление скачкообразно приобретает прежнее значение. В тех же условиях появление атомов H в газовой среде не влияет на R_p . При повышении приложенного к структуре МПМ электрического напряжения U величина ΔR_n наблюдаемых скачкообразных изменений R_n убывает (рис. 1, кривые 1 и 1'), при этом аналогичная величина ΔR_p остается равной нулю (кривые 2 и 2'). Отношение сопротивления структуры МПМ при включенном источнике атомарного водорода R^* к ее сопротивлению при выключенном разряде R зависит от величины и полярности приложенного напряжения U и испытывает скачкообразное изменение при $U = 0$ (вставка на рис. 1).

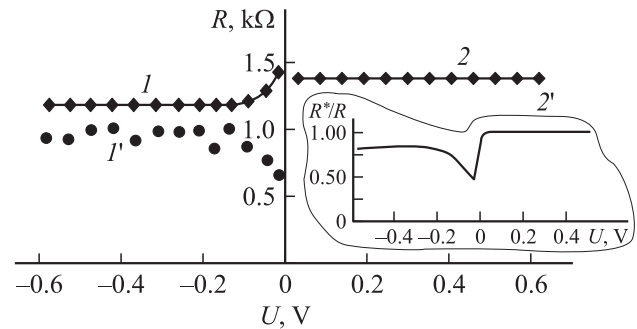


Рис. 1. Зависимость сопротивления контакта „пленка золота–кремний n -типа“ от величины и полярности электрического напряжения на этом контакте в молекулярном (1, 2) и атомарном (1', 2') водороде (при измерении значений R в среде атомарного водорода источник атомов H включался на 7 с). К пленке золота присоединен: 1, 1' — минус источника тока; 2, 2' — плюс источника тока. $d = 3 \cdot 10^{-8}$ м; $T = 295$ К.

После включения и выключения источника атомов H величина хемоЭДС, возникающей на контактах структуры МПМ в ходе гетерогенной реакции $H + H \rightarrow H_2$, которая протекает на поверхности золотой пленки, и ток короткого замыкания I_0 , обусловленный действием хемоЭДС, испытывают скачкообразные изменения; на интервалах времени $\sim 10^2$ с кинетические кривые $V(t)$ и $I_0(t)$ имеют прямоугольную форму (рис. 2). В среде атомарного водорода пленка золота приобретает положительный, а полупроводник — отрицательный заряд.

Выдержка пленок золота в среде атомарного водорода в течение 10–20 h приводит к их потемнению вследствие распыления: вначале оголяется поверхность подложки вблизи краев, затем граница между подложкой и пленкой золота перемещается внутрь образца. Половина поверхности пленки Au толщиной $1 \cdot 10^{-7}$ м удаляется за 20 h обработки атомами H (средняя скорость распыления равна 10^{-12} мс $^{-1}$). При этом коэффициент

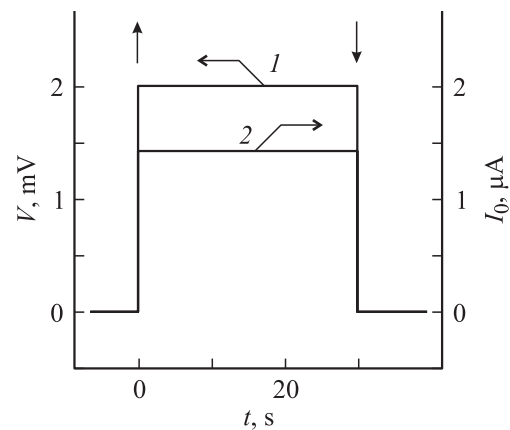


Рис. 2. Зависимость разности потенциалов между пленкой золота и кремнием n -типа (1) и тока короткого замыкания этой структуры на микроамперметр (2) от времени после включения (↑) и выключения (↓) источника атомарного водорода. $d = 3 \cdot 10^{-8}$ м; $T = 295$ К.

распыления, т.е. отношение числа выбитых атомов Au к числу молекул H_2 , образовавшихся на поверхности при рекомбинации атомов H, составляет в среднем $4 \cdot 10^{-5}$. Изучение структуры пленок золота, выдержанных в среде атомарного водорода, с помощью микроскопа Axioscop 2 MAT (увеличение 50–200 раз) показало, что в процессе распыления пленка распадается на островки, часто имеющие форму многоконечных звезд. Причем остатки пленки сохраняются в наиболее дефектных участках поверхности.

Обсуждение результатов

В условиях опытов после включения источника атомарного водорода скорость гетерогенной реакции $H + H \rightarrow H_2$, протекающей на поверхности металла (Cu, Pt, Ni), испытывает скачкообразное увеличение, затем не изменяется (кинетическая кривая $J(t)$ имеет прямоугольную форму). После выключения источника атомов H скорость реакции скачкообразно уменьшается более чем на два порядка (эти данные получены посредством регистрации динамического эффекта реакции) [10,11]. Поэтому можно считать, что обнаруженные изменения величин ΔR_n , V и I_0 после включения и выключения разряда происходят синхронно с изменением скорости гетерогенной реакции $H + H \rightarrow H_2$, протекающей на поверхности пленки золота.

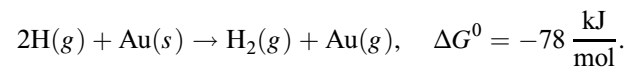
Полученные результаты не могут быть объяснены изменением температуры полупроводника вследствие увеличения температуры пленки золота в результате протекания на ее поверхности экзотермического процесса $H + H \rightarrow H_2$. Пусть R и R_1 — сопротивление контакта между пленкой металла и полупроводником при температурах соответственно T и T_1 ($T < T_1$). Зависимость величины $R_1 R^{-1}$ от электрического напряжения, приложенного к контакту — плавная, не содержащая разрывов [12]. Она не соответствует наблюдаемой в опытах зависимости величины $R^* R^{-1}$ от U , содержащей скачкообразное изменение отношения $R^* R^{-1}$ при $U = 0$ (см. вставку на рис. 1). Это свидетельствует о том, что изменение температуры контакта в результате тепловыделения на поверхности пленки Au не оказывает заметного влияния на сопротивление контакта. Следовательно, влияние атомарного водорода на это сопротивление соответствует неравновесной электропроводности контакта, обусловленной эмиссией из пленки золота в полупроводник неравновесных носителей тока. Этими носителями тока являются электроны, поскольку эффект зависит от полярности приложенного напряжения и возникает только тогда, когда минус источника тока присоединен к пленке золота.

Таким образом, при интерпретации полученных результатов можно считать, что эффект возникновения положительного электрического заряда у пленки Au и эффект изменения сопротивления R_n структуры МПМ, содержащей кремний n -типа, обусловлены миграцией

горячих электронов, возбужденных в ходе гетерогенной реакции, через пленку и межфазную границу металл–полупроводник. Благодаря изгибу зон вверх на поверхности кремния n -типа [12] в ходе реакции происходит разделение электрических зарядов на межфазной границе. Отсутствие аналогичных неравновесных эффектов в случае структур МПМ, содержащих кремний p -типа, объясняется тем, что поверхность кремния p -типа захватывает дырки, вследствие чего зоны загнуты вниз [12]. По этой причине отсутствуют условия для разделения зарядов на межфазной границе: горячие электроны, достигнув плоскости контакта, задерживаются электрическим полем контакта и не проходят в полупроводник поскольку длина экранирования в кремнии ($\sim 10^{-6}$ м) велика по сравнению с длиной релаксации энергии электронов ($\sim 10^{-7}$ м) [12].

Согласно полученным результатам, эмиссия горячих дырок из пленки золота в кремний p - или n -типа не наблюдается. Это обусловлено тем, что время жизни горячих дырок в металлах ($\tau_p \leq 10^{-14}$ с [13]) по крайней мере на два порядка меньше, чем время жизни горячих электронов, вследствие чего горячие дырки рекомбинируют с электронами внутри пленки, не достигая границы металла с полупроводником. Кроме того, вероятность возникновения горячих дырок в ходе реакции может быть небольшой, если дополнительную энергию получают только те электроны, первоначальная энергия которых близка к энергии Ферми.

Согласно уравнению Кнудсена–Ленгмюра, скорость сублимации золота в условиях опыта пренебрежимо мала. Поэтому источником энергии при распылении золота атомами H является экзотермическая реакция гетерогенной рекомбинации атомов водорода, т.е. распыление протекает по следующей схеме:



Локальный нагрев (уровень фононного возбуждения) поверхности твердого тела в зоне рекомбинации атомов мал из-за высокой теплопроводности кристаллической решетки и не может обеспечить распыление атомов Au [14]. Невозможно колебательное возбуждение атомов металла в зоне химического превращения путем колебательно-колебательного обмена энергий вследствие резкого различия локальных частот, вносимых атомами H, адсорбированных на поверхности, и частот фононного спектра твердого тела [15]. Поэтому распыление золота атомарным водородом обусловлено возбуждением электронной подсистемы металла при рекомбинации атомов H на его поверхности. Поскольку в ходе гетерогенной реакции $H + H \rightarrow H_2$ происходит возникновение электронных возбуждений в пленке золота, можно считать, что распыление атомов Au происходит по ударному механизму в результате рекомбинации на поверхности электронов с дырками. Преимущественное распыление золота возле границы подложки связано с тем, что здесь меньше вероятность повторного осаждения атомов золота на подложку после отражения от молекул газа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 05-03-96403).

Список литературы

- [1] *Бажин А.И., Малиенко Е.М.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 7. С. 1732–1734.
- [2] *Пинчук В.П., Корнич В.Г., Горбань А.Н.* // Укр. физич. журн. 1975. Т. 20. № 11. С. 1891–1895.
- [3] *Харламов В.Ф., Стыров В.В.* // Изв. вузов. Физика. 1975. № 5. С. 54–59.
- [4] *Рубцов Н.М., Азатян В.В., Бородулин Р.Р.* и др. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 12. С. 1719–1723.
- [5] *Измайлов Ш.Л., Харламов В.Ф.* // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. Вып. 5. С. 1179–1182.
- [6] *Игнахина М.А., Буравлев Ю.М., Горбань Э.М.* // Поверхность. 1987. № 9. С. 141–143.
- [7] *Харламов В.Ф., Горбачев А.Ф., Клыков О.И.* // Хим. физика. 1986. № 5. С. 708–710.
- [8] *Харламов В.Ф., Ромашин С.Н., Седов А.В.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 17. С. 48–54.
- [9] *Borell P.* Molecular Relaxation Processes. London: The Chemical Society, 1966. P. 263.
- [10] *Харламов В.Ф., Крутовский Е.П., Мосин Ю.В.* и др. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. Вып. 5. С. 23–27.
- [11] *Харламов В.Ф.* // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 3. С. 297–312.
- [12] *Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г.* Физика полупроводников. М.: Наука, 1990.
- [13] *Векслер В.И.* Вторичная ионная эмиссия металлов. М.: Наука, 1978. С. 145.
- [14] *Харламов В.Ф.* // Журн. физич. химии. 1976. Т. 50. № 1. С. 23–29.
- [15] *Eischens R.P., Pliskin W.A., Low M.J.D.* // Journ. Catalysis. 1962. Vol. 1. N 1. P. 180–192.