

02;11;12

## Хемоэмиссия электронов из металла в полупроводник

© В.Ф. Харламов, С.Н. Ромашин, А.В. Седов

Орловский государственный технический университет  
E-mail: kharl@ostu.ruПоступило в Редакцию 14 января 2004 г.  
В окончательной редакции 29 марта 2004 г.

Предложен метод контроля за возникновением горячих электронов в металле при протекании химической реакции на его поверхности. Обнаружено явление хемоэмиссии электронов из металла в полупроводник. Обнаружен эффект преобразования энергии, выделяющейся на поверхности металлического катализатора в ходе гетерогенной реакции, в энергию электрического тока.

Согласно теоретическим представлениям, при протекании гетерогенных химических реакций на границе металлов и газов стабилизация образующихся молекул происходит преимущественно посредством генерации электронно-дырочных пар, а не фононов [1–3]. В связи с малым временем релаксации энергии электронов металлов ( $\tau \sim 10^{-12}$  s при  $T = 300$  K [4]) доля горячих электронов от общего числа электронов ничтожна (менее  $10^{-11}$  в условиях описанных далее опытов), поэтому вследствие технических сложностей методы контроля за образованием в актах химических превращений на поверхности твердых тел горячих электронов не развиты. Решение этой задачи нами осуществлено путем вывода горячих электронов из металла–катализатора реакции в полупроводник через потенциальный барьер на межфазной границе. Для этого на поверхность полупроводника наносили тонкую металлическую пленку, толщина  $d$  которой удовлетворяет условию:  $d \ll \tau v$ , где  $v$  — скорость электронов в металле. Возникновение горячих электронов происходило в гетерогенной реакции  $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ .

Использовали кристаллы германия  $p$ -типа с удельным сопротивлением  $1 \Omega \cdot \text{cm}$ , кристаллы кремния  $n$ -типа с удельным сопротивлением  $100 \Omega \cdot \text{cm}$ , а также плоские  $p$ – $n$ -переходы на основе кремния, полученные диффузионным методом. Толщина кристаллов —  $0.4 \text{ mm}$ , площадь большой грани (далее грань  $b$ )  $S = (2–100) \text{ mm}^2$ . На грань кристалла  $b$

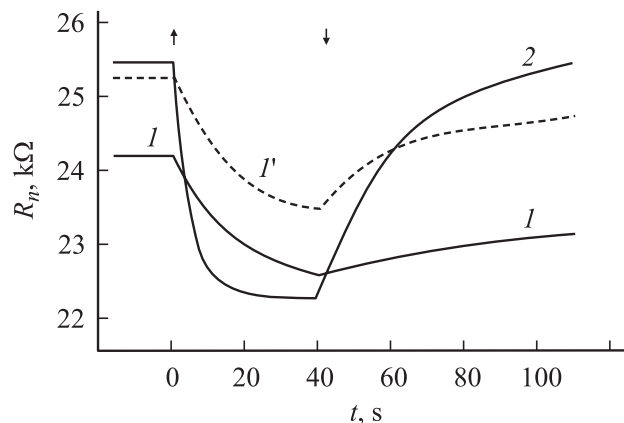
термическим испарением в вакууме напыляли слой никеля, толщину напыленного металла варьировали в пределах  $d = (10^{-8} - 10^{-7})$  м. Отдельные кристаллы полупроводников на поверхности имели окисную пленку, обусловленную взаимодействием с кислородом воздуха [5], у остальных кристаллов эту пленку перед напылением никеля удаляли смесью кислот  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HF}$ . В опытах использовали также кристаллы без напыленного металла ( $d = 0$ ). К противоположной грани  $b$  грани кристалла припаивали омический контакт. К напыленному слою металла присоединяли пружинный контакт из медного провода толщиной 0.8 мм. Все грани кристалла, за исключением грани  $b$ , защищали слоем эпоксидной смолы. Обозначим:  $R_n$  — сопротивление структуры металл-полупроводник-металл (МПП) при ее включении в цепь минусом источника напряжения  $V = 1.5$  В к пленке никеля;  $R_p$  — сопротивление этой структуры при соединении плюса этого же источника тока с пленкой Ni. Для всех образцов величины  $R_n$  и  $R_p$  отличаются не менее чем на порядок. Свойства полученных образцов контролировали по величине и знаку фото-ЭДС и термо-ЭДС.

Экспериментальная установка описана в работе [6]. Структуру МПП включали в измерительную цепь (мост постоянного тока УПИП-60 М или микровольтметр Ф 116) и помещали в проточный реактор, стенки которого можно нагревать до температуры 500 К. Через реактор непрерывно прокачивали спектрально-чистый водород при давлении 50 Па. Диссоциацию молекул водорода ( $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$ ) осуществляли с помощью высокочастотного разряда в газе. Излучение разряда поглощалось рогом Вуда. Отсутствие освещения пленок никеля 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 [7]. В отдельных опытах установлено, что электроны и ионы плазмы в процессе диффузии рекомбинировали и не проникали в реактор (при напряжении 100 В, приложенном к промежутку между пленкой Ni и расположенным над ней электродом электрический ток в газе был меньше чувствительности измерений  $1 \cdot 10^{-14}$  А). Концентрация атомов Н в реакторе, измеренная методом термозонда, равнялась  $3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . Перед измерениями образцы выдерживали в течение 2 h в среде атомарного водорода, что приводит к очистке пленки никеля от адсорбированных молекул (кислорода, воды и т.д.) в связи с

образованием летучих гидридов и распылением в ходе реакции адсорбционного слоя [8]. В отдельных опытах образцы приводили в контакт с термопарой или терморезистором; установлено, что увеличение их температуры вследствие протекания реакции на поверхности пленки никеля составляет около 0.2 К. В опытах контролировали изменение со временем сопротивлений  $R_n$  и  $R_p$  структуры МПМ после включения и выключения источника атомов водорода, изменение сопротивлений  $R_n$  и  $R_p$  под воздействием света лампы накаливания, а также разность потенциалов (хемо-ЭДС), возникающую на контактах структуры МПМ в ходе реакции, и ток короткого замыкания, обусловленный действием хемо-ЭДС.

После включения и выключения источника атомов водорода сопротивление  $R_p$  всех исследованных структур МПМ, а также сопротивление  $R_n$  структур на основе германия не изменяется или изменяется незначительно. В тех же условиях величина  $R_n$  изменяется существенным образом, если структура МПМ изготовлена на основе кремния  $n$ -типа либо  $p$ - $n$ -перехода. При увеличении температуры величина  $\Delta R_n$  наблюдаемых изменений величины  $R_n$  (обратно) быстро убывает и для  $T \geq 390$  К включение источника атомов Н очень слабо влияет на сопротивление структур МПМ. Наиболее значительные изменения величины  $R_n$  под воздействием атомов водорода наблюдались при толщине пленок никеля структур МПМ  $d = 3 \cdot 10^{-8}$  м. Форма кривых  $R_n(t)$  воспроизводится при многократных измерениях (рис. 1). Эффект изменений величины  $R_n$  под действием атомов Н не наблюдается, если с поверхности полупроводника перед напылением никеля удалена окисная пленка. В случае „тонких“ ( $d = 1 \cdot 10^{-8}$  м) и „толстых“ ( $d = 1 \cdot 10^{-7}$  м) пленок металла, а также при отсутствии пленки ( $d = 0$ ) воздействие атомов Н на поверхность структуры МПМ не сопровождается изменением ее сопротивлений  $R_n$  и  $R_p$ . После включения источника атомов Н изменение электрического тока через структуры МПМ составляет величину  $\Delta I \approx V \cdot R_n^{-2} \Delta R_n = (10^{-8} - 10^{-4})$  А, что в  $(10^6 - 10^{10})$  раз больше верхнего предела тока, обусловленного проникновением заряженных частиц из плазмы в реактор.

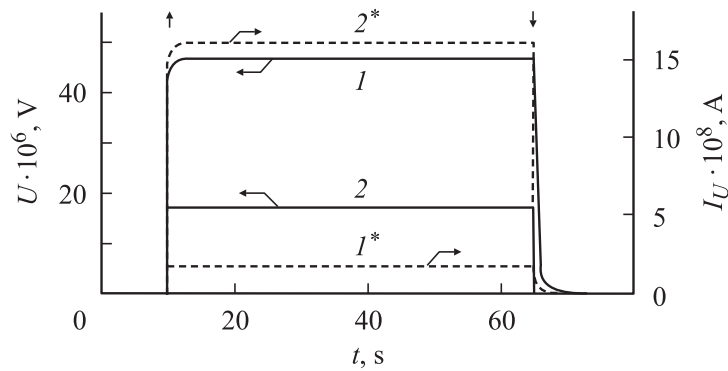
При протекании реакции  $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$  на поверхности пленки никеля, нанесенной на поверхность германия, пленка приобретает положительный заряд, германий заряжается отрицательно и возникает хемо-ЭДС, величина которой убывает с ростом температуры (рис. 2, кривые 1 и 2). При этом ток короткого замыкания, обусловленный



**Рис. 1.** Зависимость сопротивления  $R_n$  структуры „пленка никеля–кремний  $p$ -типа–кремний  $n$ -типа“ от времени после включения ( $\uparrow$ ) и выключения ( $\downarrow$ ) источника атомов водорода: 1 — первое включение источника атомов H; 2 — после двух часов обработки образца атомарным водородом; 1' — изменение сопротивления  $R_n$  после включения и выключения подсветки.  $d = 3 \cdot 10^{-8}$  м,  $T = 295$  К.

возникновением хемо-ЭДС, увеличивается с ростом температуры (кривые  $I^*$  и  $2^*$ ). В случае всех изученных структур МПМ на основе кремния в аналогичных опытах хемо-ЭДС и ток короткого замыкания не возникают ( $U < 10^{-8}$  В,  $I_u < 10^{-9}$  А). Установлено, что в случае структуры МПМ на основе германия для электронов на межфазной границе потенциальный барьер мал или отсутствует благодаря изгибу зон вниз, что и обуславливает возникновение хемо-ЭДС вследствие выхода горячих электронов, возникших в ходе реакции, в полупроводник. В случае структур МПМ на основе кремния на границе между никелем и кремнием для электронов существует потенциальный барьер, наличие которого и определяет отсутствие хемо-ЭДС.

„Тонкие“ пленки имеют мозаичную структуру, поскольку у них отсутствует металлическая поверхностная проводимость. Поэтому из полученных данных следует, что для возникновения эффекта изменения величины  $R_n$  под действием атомов водорода необходимо наличие сплошной пленки никеля, образующей электрический контакт с крем-



**Рис. 2.** Зависимость от времени разности потенциалов между контактами структуры „пленка никеля–германий *p*-типа“ ( $I, 2$ ) и тока короткого замыкания этой структуры на гальванометр ( $I^*, 2^*$ ) после включения ( $\uparrow$ ) и выключения ( $\downarrow$ ) источника атомов водорода.  $I, I^*$  —  $T = 295$  К;  $2, 2^*$  —  $T = 350$  К.  $d = 3 \cdot 10^{-8}$  м.

нием, а проникновение атомов Н к поверхности Si не приводит к возникновению этого эффекта. Наблюдаемые изменения сопротивления  $R_n$  структур МПМ под воздействием атомов Н не могут быть обусловлены увеличением температуры кремния вследствие протекания на поверхности пленки никеля экзотермического процесса  $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ . Об этом свидетельствует отсутствие влияния атомов Н на сопротивление структур МПМ, полученных напылением Ni на полупроводник, содержащий окисную пленку на поверхности, а также на сопротивление структур МПМ с „тонкими“ и „толстыми“ пленками никеля (эти пленки также нагреваются в среде атомов Н). Отметим также, что сопротивление *p*–*n*-перехода на порядки превышает сопротивление контакта пленки никеля с кремнием, поэтому диффузия атомов водорода через никель и их возможная адсорбция на межфазной границе, влияющая на контактную разность потенциалов, от которой зависит сопротивление контакта [5], не может изменить сопротивление структуры МПМ, содержащей *p*–*n*-переход.

В условиях опытов после включения и выключения источника атомов водорода скорость  $J$  их гетерогенной рекомбинации на поверхности никеля испытывает скачкообразные изменения и кинетическая

кривая  $J(t)$  имеет прямоугольную форму [9], совпадающую с формой кинетических кривых  $U(t)$  и  $I_U(t)$  (рис. 2). Следовательно, зарядание пленки никеля в ходе реакции происходит безынерционно. Форму кривых  $R_n(t)$  определяют электронные процессы на поверхности и в объеме полупроводника, обусловленные возникновением горячих электронов на поверхности металлической пленки в ходе гетерогенной реакции  $H + H \rightarrow H_2$  и их проникновением под действием электрического поля в полупроводник через потенциальный барьер на межфазной границе. Об этом свидетельствует симбатный ход кинетических кривых фото- и хемопроводимости (рис. 1). За длительную релаксацию хемо- и фотопроводимости ответственны ловушки электронов. В случае пленок никеля, нанесенных на поверхность  $p$ - $n$ -перехода, уменьшение сопротивления  $R_n$  при протекании на поверхности пленки реакции обусловлено проникновением неравновесных электронов в наиболее высокоомную область кристалла —  $p$ - $n$ -переход. При  $T \geq 390$  К, а также в случае структур МПМ с „толстыми“ пленками никеля эффект влияния атомов Н на сопротивление  $R_n$  отсутствует вследствие релаксации энергии горячих электронов в толще пленки в связи с нарушением условия  $d \ll \tau \vartheta$ .

Используем равенства:  $\Delta I = e\eta\eta_1JS$ ;  $J = 0.25cu\gamma$ ;  $\Delta I \approx VR_n^{-2}\Delta R_n$ , где  $\Delta I$  — изменение тока через структуру МПМ в связи с проникновением горячих электронов из металлической пленки в полупроводник;  $e$  — заряд электрона;  $\eta$  — вероятность возникновения горячего электрона в металле в результате химического превращения на поверхности;  $\eta_1$  — вероятность его прохождения через структуры МПМ при протекании электрического тока;  $J$  — скорость гетерогенной реакции;  $S$  — площадь металлической пленки;  $c$  — концентрация атомов водорода в газовой среде;  $u$  — средняя скорость их теплового движения;  $\gamma$  — коэффициент гетерогенной рекомбинации атомов Н на поверхности металлической пленки;  $V$  — приложенное к структуре МПМ напряжение,  $V = 1.5$  В;  $\Delta R_n$  — изменение сопротивления структуры МПМ под действием атомов Н. Используя значение  $\gamma = 0.1$  [10] и измеренные величины  $S = 2$  мм<sup>2</sup>,  $R_n = 25$  к $\Omega$ ,  $\Delta R_n = 3$  к $\Omega$  (см. кривую 2 на рис. 1), находим, что в случае пленки никеля, нанесенной на  $p$ - $n$ -переход,  $\eta\eta_1 = 1 \cdot 10^{-2}$ .

Авторы выражают благодарность Л.В. Соколовой и А.К. Панюшкину (ЗАО „Протон“, г. Орел) за помощь в приготовлении структур МПМ.

## Список литературы

- [1] Brenig W. // Z. Phys. 1976. V. B23. N 3. P. 361–367.
- [2] Кожушнер М.А., Кустарев В.Г., Шуб Б.Р. // ДАН СССР. 1977. Т. 237. № 7. С. 871–876.
- [3] Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. // Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. С. 413.
- [4] Бонч-Бруевич В.Л., Калашиников С.Г. // Физика полупроводников. М.: Наука, 1990. 686 с.
- [5] Харламов В.Ф., Макушев И.А., Бармин А.В. и др. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 7. С. 87–95.
- [6] Borrell P. Molecular Relaxation Processes. London: The Chemical Society, 1966. P. 263.
- [7] Харламов В.Ф., Фроленкова Л.Ю., Рогожина Т.С. // Журн. техн. физики. 2001. Т. 71. В. 10. С. 90–94.
- [8] Харламов В.Ф., Крутовский Е.П., Мосин Ю.В. и др. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 5. С. 23–29.
- [9] Кислюк М.У. // Химич. физика. 1989. Т. 8. № 1. С. 59–72.