

О возможности управления эффектом Шоттки в системе 'H₂O-Si(100)' путем внешнего воздействия на воду

С.Н. Новиков, В.А. Жигалов, Н.Е. Коробова, К.Б. Поярков, Е.П. Горюнова

Аннотация—Методом статического конденсатора с ионизированным промежутком исследовано изменение работы выхода электрона монокристалла кремния Si(100) (эффект Шоттки) при контакте его поверхности с дистиллированной водой, а также с парами некоторых водных растворов. Показано, что величина и знак эффекта Шоттки зависят от структурной предыстории контактирующих с поверхностью образцов воды, которые могут играть роль как доноров, так и акцепторов электронов, заряжая поверхность Si(100) либо положительно (дистиллированная вода), либо отрицательно (католит, анолит, растворы). Показано, что для изменения (и ликвидации) эффекта Шоттки требуется весьма малая энергия (излучение телевизионного экрана, обработка красным светом лазера, термообработка). Показано, что на эффект Шоттки влияет также экстрасенсорное воздействие. Высказано предположение о том, что значительную роль в образовании и изменении эффекта Шоттки играет конверсия орто-пара спиновых изомеров H₂O.

Index Terms—структура воды, эффект Шоттки, орто-пара спиновая конверсия воды

I. ВВЕДЕНИЕ

Эффект Шоттки – изменение работы выхода электрона (РВЭ) твердого тела при контакте его поверхности с частицами (молекулами, кластерами), имеющими значительный дипольный момент, - давно используется для исследования процессов на поверхности [1]. Большое количество работ посвящено изучению изменений РВЭ (φ) при взаимодействии твердых тел с парами H₂O, поскольку процесс гидратации является одним из наиболее важных в природе и технике. Особый интерес представляет вопрос о влиянии сорбции воды на свойства твердых тел в том случае, если ее пары получены из различных ионных растворов (“активированная” H₂O). В [2] был проведен детальный анализ и дана теория гидратации широкого круга ионов в водных растворах. Основным положением при этом рассмотрении являлось наличие потенциального барьера между ионом растворенного вещества и молекулой воды. Ион энергетически не эквивалентен молекуле H₂O, поэтому

Национальный исследовательский университет МИЭТ, Москва, aviary@mail.ru.

энергия взаимодействия между молекулами воды E должна отличаться от аналогичной величины между молекулами H₂O и иона на ΔE , чтобы преодолеть потенциальный барьер иона: $E_{И} = E_{М} + \Delta E$. Таким образом, “величина ΔE представляет собой изменение потенциальных барьеров под действием ионов, разделяющих соседние положения равновесия молекул воды” [2]. Это приводит к различным трансляционным свойствам растворов, т.е. влияет на вязкость, диффузию и другие явления в жидкости, а также изменяет свойства пара. Следовательно, и эффект Шоттки может зависеть от характера гидратации частиц сорбата, вызывающих изменение РВЭ. Другими словами, активность образцов воды, изменяющих φ , должна зависеть от их структурной предыстории.

Известно, что РВЭ для полупроводников имеет дипольную составляющую, которая, по существу, и отражает эффект Шоттки. Следовательно, изменение работы выхода электрона $\Delta\varphi$, обусловленное контактом с молекулами других веществ, обладающих значительным дипольным моментом, может служить характеристикой “активности” этих веществ, т.е. измеренное значение $\varphi = \varphi_{в} \pm \Delta\varphi$, где $\varphi_{в}$ – РВЭ полупроводника в вакууме.

Целью настоящего исследования было изучение величины и знака эффекта Шоттки ($\Delta\varphi = \varphi_{Si} - \varphi$, где φ_{Si} – РВЭ Si(100), равная 4.95 эВ [3]) при взаимодействии поверхности Si(100) с водой (парами и жидкостью), обладающей различной активностью, а также возможности изменения $\Delta\varphi$ путем внешних воздействий на H₂O.

II. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В качестве рабочей поверхности твердого тела были использованы (как и в предыдущих работах авторов [4]) образцы-пробники монокристаллического кремния Si(100) размером $\sim 1.0 \times 2.0 \times 0.03$ см, вырезанные из пластин монокристалла, поверхность которых подвергалась стандартной механической обработке (шлифовка + полировка) по принятой в электронной промышленности технологии [5].

Работу выхода электрона из этих образцов-пробников измеряли методом статического

конденсатора с ионизированным промежутком (СКИП [6]).

Воздействие на образцы кремния осуществлялось парами воды и различных растворов (анолит, католит, 15% раствор NH_4OH , 1М и 0,1М раствор $ZnCl_2$). Также на дистиллированную воду осуществлялось слабое электромагнитное воздействие от работающего телевизора, а также удалённое (нелокальное) воздействие экстрасенса.

Дистиллированная вода, на основе которой были приготовлены исследуемые жидкости, была получена с помощью лабораторного стандартного дистиллятора без анализа примесей и специальной очистки. В случае с нелокальным воздействием экстрасенса применялась вода в запаянных ампулах (“для инъекций”).

Использованные в работе анолит и католит являлись жидкой средой анодного и катодного пространства электрохимической ячейки, заполненной дистиллированной водой. Анолит, католит и исходную воду анализировали с помощью рН-метра в продолжение всего периода измерения РВЭ (25 сут.); результаты измерений показаны на рис. 1.

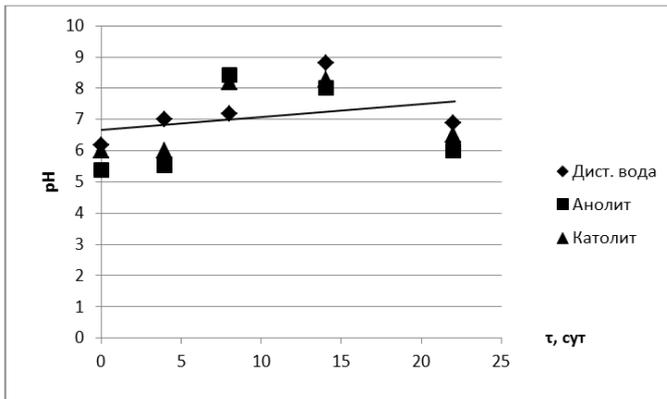


Рис. 1. Изменение рН использованных в исследовании образцов воды со временем наблюдений τ .

Методика определения кинетики φ состояла из следующих операций.

1. В случае, когда изучалось взаимодействие Si(100) с парами исследуемой жидкости, выдержка пробников проводилась в эксикаторах, содержащих исследуемую жидкость. Образцы периодически (1 раз в сутки) извлекали и производили измерения φ в атмосферных условиях. Поскольку время измерения φ не превышало ~ 10 мин., то предполагалось, что установившееся сорбционное равновесие на поверхности образца Si(100) за это время не нарушалось.

2. Если исследовался контакт образцов Si(100) с жидкостью, пробники помещали непосредственно в химический стакан под слой исследуемой жидкости (дистиллированная вода, анолит, католит, растворы $ZnCl_2$, объем ~ 2 см³). Периодически (1 раз в сутки) пробники извлекали из жидкости, сушили с помощью салфетки и производили измерение φ . При этом также предполагалось, что за время измерения (~ 10 мин.), равновесие,

установившееся на поверхности, не нарушалось. Справедливость этих допущений проверялась путем оценки точности (воспроизводимости) измеренных величин φ , которая обычно составляла ± 0.03 эВ.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

A. Воздействие анолита, католита и растворов на кинетику работы выхода

Результаты измерений кинетики $\varphi = f(\tau)$ воздействия анолита, католита, 15% раствора NH_4OH , 1М и 0,1М растворов $ZnCl_2$ приведены на рис. 2.

Также цикл измерений φ был проведен в эксикаторе, где вместо перечисленных выше жидкостей размещался концентрированный раствор H_2SO_4 , который, как известно, является хорошим поглотителем влаги. При этом предполагалось, что воздушная среда в таком эксикаторе не содержит паров H_2O . Результаты этих измерений в “сухом” эксикаторе приведены также на рис. 2 (ряд данных H_2SO_4).

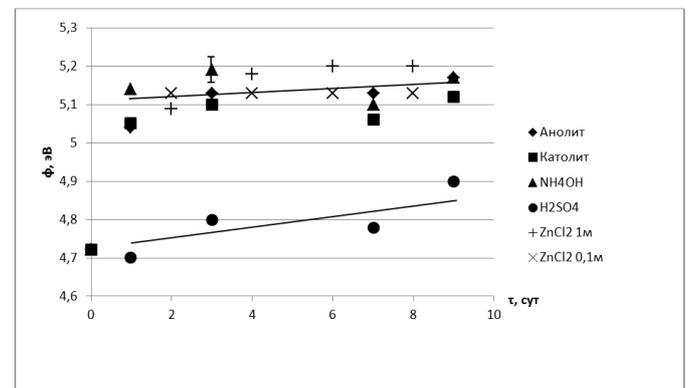


Рис. 2. Кинетика изменения РВЭ Si(100) в парах различных водных растворов.

B. Влияние электромагнитного излучения на пары и жидкую H_2O

Три образца Si(100) помещали под слой воды в химическом стакане в течение 7 суток. Затем образцы вместе с водой были подвергнуты слабому электромагнитному воздействию экрана работающего телевизора в течение 11 суток (рис. 3, незакрашенные точки, начало воздействия ТВ отмечено стрелкой).

Кинетика работы выхода электронов образцов в жидкой воде сравнивалась с кинетикой трёх образцов в парах воды (рис. 3, закрашенные точки), не подвергаемых воздействию излучения телевизора.

C. Влияние дистанционного воздействия экстрасенса на кинетику РВЭ Si(100)

Подобные описанным выше результатам, показывающим влияние на эффект Шоттки слабых энергетических полей, были получены результаты в эксперименте по экстрасенсорному воздействию на воду. Предвидя

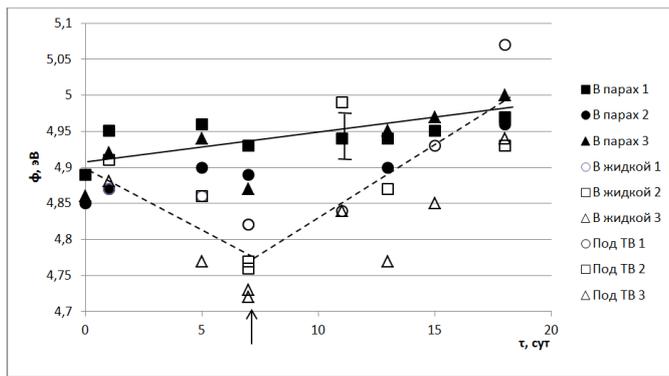


Рис. 3. Изменение РВЭ Si(100) в парах и жидкой дистиллированной H_2O под действием излучения экрана телевизора "Рубин". Стрелкой показано начало воздействия.

обычное скептическое отношение научной общественности к таким опытам, мы, тем не менее, приведем подробное описание этих экспериментов. Известный экстрасенс А.Ч., зная, что в нашей лаборатории инструментальными методами изучаются свойства воды, обратился с просьбой рассмотреть эффект его "воздействия" на жидкую воду. Методика исследования заключалась в следующем.

В аптеке была приобретена стерильная вода для инъекций, расфасованная в ампулах по 1.5 см^3 в каждой. Источник "воздействия" (А.Ч.) находился \sim в сорока км от лаборатории. Из аптечных упаковок с H_2O были извлечены 4 ампулы (2 для контрольного образца [исходная вода] и 2 для экспериментального). С помощью сына А.Ч., присутствовавшего в лаборатории и установившего связь по телефону с экстрасенсом, ему было дано задание "увеличить работу выхода". Коробку с экспериментальными ампулами сын А.Ч. во время сеанса держал в руках. Сразу после сообщения А.Ч., что "воздействие" произведено, обе экспериментальные ампулы были вскрыты, вода перелита в химический стакан, в который был помещен также стандартный пробник Si(100), работа выхода электрона для которого была предварительно измерена методом СКИП в атмосферных условиях лаборатории. В дальнейшем образцы Si(100) в течение нескольких суток после "воздействия" продолжали находиться под поверхностью воды, и вынимались только для измерения работы выхода.

Аналогичные операции были проведены с исходной (контрольной) водой, ампулы с которой во время "воздействия" находились на расстоянии $\sim 2 \text{ м}$ от экспериментальных¹.

Такого рода опыты были проведены три раза в течение месяца (с промежутком между ними 3-4 дня) в присутствии 3 свидетелей (сотрудников). Результаты измерений (рис. 4 и Таблица 1) показывают, что помещение образцов Si(100) в воду приводит к кратковременному увеличению работы выхода (точки со време-

¹ Величина pH воды, извлеченной из стеклянных аптечных ампул, не контролировалась.

нем $\sim 0,2$ суток на графике соответствуют измерениям сразу после погружения образцов опыта больше, чем образцов контроля. В тот же день делались также повторные измерения работы выхода образцов (точки, соответствующие времени 0,5 суток).

Кроме фиксации эффекта в момент "воздействия" была изучена его кинетика (рис. 4) в течение 5 суток. Вода, подвергавшаяся воздействию, уже спустя сутки приводила работу выхода образцов к табличному значению $\varphi_{Si(100)} \approx 4.95 \text{ эВ}$, тогда как контрольная вода (без экстрасенсорного "воздействия") сохраняла уменьшенное по сравнению с табличным значением работы выхода ($\varphi \approx 4.80 \text{ эВ}$). Из этих результатов видно, что "влияние АЧ" сохраняется в течение, по крайней мере, 5 суток.

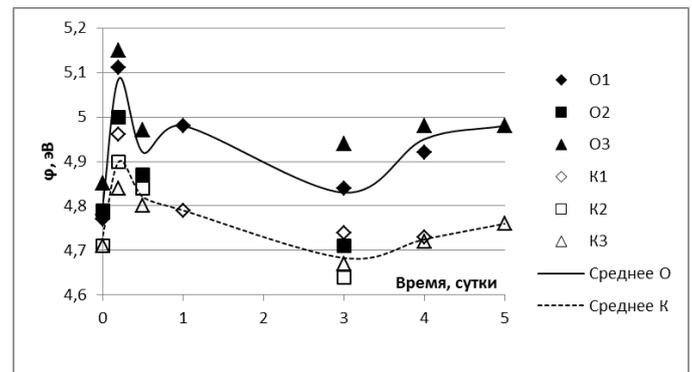


Рис. 4. Изменение РВЭ Si(100) при "воздействии" экстрасенса А.Ч.

В Таблице 1 приведены значения работы выхода и эффекта Шоттки для всех образцов. Значения "в атм." соответствуют предварительно измеренным значениям φ сухих образцов до эксперимента, значения "в H_2O " - средние значения после "воздействия".

Таблица I
Изменение эффекта Шоттки $\Delta\varphi = \varphi_{Si} - \varphi$ под влиянием СИГНАЛА ЭКСТРАСЕНСА.

| №№ | № | φ , эВ | | $\Delta\varphi$, эВ | |
|----------|-----------|----------------|----------|----------------------|----------|
| | | в атм. | в H_2O | в атм. | в H_2O |
| Контроль | K1 | 4.78 | 4.80 | -0.17 | -0.15 |
| | K2 | 4.71 | 4.79 | -0.24 | -0.16 |
| | K3 | 4.71 | 4.76 | -0.24 | -0.19 |
| | Среднее K | 4.73 | 4.79 | -0.22 | -0.16 |
| Опыт | O1 | 4.77 | 4.96 | -0.18 | -0.01 |
| | O2 | 4.79 | 4.86 | -0.16 | -0.09 |
| | O3 | 4.85 | 5.04 | -0.10 | 0.09 |
| | Среднее O | 4.80 | 4.94 | -0.15 | -0.01 |

IV. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные, приведенные на рис. 1, показывают, что величины рН анолита, католита и дистиллированной воды были близки и в течение длительного времени измерений составляли 6-8 единиц. Такое изменение рН,

превышающее точность измерений (± 0.5), связано, по-видимому, с влиянием атмосферных процессов, т.к. исследования проводили длительный период времени.

Приведенные на рис. 3 результаты показывают, что зависимости $\varphi = f(\tau)$, полученные при выдержке образцов в условиях атмосферной влажности, имеют обычный линейный характер [4]. Помещение тех же пробников Si(100) в жидкую дистиллированную H_2O заметно уменьшает величину РВЭ (рис. 3). Использование для экспозиции образцов Si(100) других жидкостей (анолит, католит, NH_4OH , раствор $ZnCl_2$) приводит к резкому росту φ . Это свидетельствует о том, что вода на поверхности Si(100) в этом случае является донором электронов. Известно, что группы OH^- заряжают поверхность отрицательно [1], тогда как сорбированные молекулы H_2O (акцепторы) приводят к положительному заряду поверхности и уменьшению φ . Если образцы Si(100) помещали в эксикатор с H_2SO_4 , пониженные величины φ , установившиеся в атмосферных условиях, сохранялись практически неизменными (рис. 2). Это свидетельствует о том, что отсутствие в газовой фазе паров H_2O позволяет сохранить атмосферный эффект Шоттки постоянным, но не приводит к разрушению уже образовавшихся поверхностных водных комплексов. Следовательно, для ликвидации эффекта Шоттки необходимо передать поверхности Si(100) дополнительную энергию.

Такая работа была проведена авторами ранее, в исследовании [7], где образцы Si(100) с измененным φ подвергались облучению γ -квантами с помощью Со-пушки и тепловой обработке. На рис. 5 показаны типичные результаты изменения эффекта Шоттки при термообработке образцов Si(100) в вакууме ($\sim 10^{-6}$ мм.рт.ст. в масс-спектрометре). По данным работы [7] авторами был проведен оценочный расчет энергии, необходимой для ликвидации эффекта Шоттки на образцах Si(100). Эта величина оказалась чрезвычайно малой (18 Дж/моль), что \sim в 1000 раз меньше энергии, необходимой для удаления хемосорбированной H_2O [8]. В связи с этим было высказано предположение, что наблюдаемые изменения РВЭ могут являться результатом процесса орто-пара спиновой конверсии молекул воды, которая возможна при наличии катализатора [9] (в нашем случае поверхности Si-SiO₂).

Энергия такого перехода существенно ниже теплоты хемосорбции. Исходя из этих данных, нами была сделана попытка еще большего (чем в [7]) снижения энергии внешнего воздействия на образцы Si(100), обладающие атмосферным эффектом Шоттки. Для этого образцы Si(100), находящиеся под слоем воды в химическом стакане, были подвергнуты длительному слабому электромагнитному воздействию экрана работающего телевизора. Из рис. 3 видно, что значения φ после такого воздействия на воду резко увеличились, т.е. эффект Шоттки был снят. Аналогичное воздействие потоком электромагнитной энергии (облучение воды светом красного лазера) также приводило к уменьшению $\Delta\varphi$ [4].

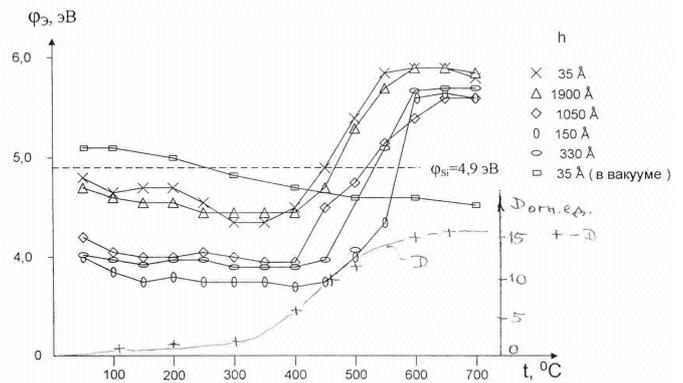


Рис. 5. Зависимость работы выхода электрона φ образцов Si(100), имевших “атмосферный” эффект Шоттки, от температуры отжига t в камерной печи. Д — выделение воды по данным масс-спектрометра (в вакууме) [7].

Из данных рис. 5 видно, что к росту РВЭ приводит и тепловая обработка при температурах 400...600 °C в атмосферных условиях. Обработка при более высоких температурах дает $\varphi > \varphi_{Si}$, что объясняется диссоциацией H_2O и появлением на поверхности отрицательного заряда, образованного группами OH^- [1]. Отметим, что такая же картина наблюдается в атмосфере NH_4OH , анолита и католита (рис. 2).

Результаты, полученные при исследовании “воздействия” экстрасенса, подтверждают отмеченные выше тенденции.

Не пытаюсь объяснить физический механизм передачи на расстоянии экстрасенсорного воздействия на воду, находящуюся к тому же в запаянной стеклянной ампуле, тем не менее, перечислим некоторые подходы к объяснению. По аналогии с приведенными выше экспериментальными данными (излучение ТВ, красный свет и др.), можно было бы предположить, что воздействие А.Ч. имеет характер дистанционной передачи энергии. Однако такой “энергетический” подход сталкивается с проблемами: нужно объяснить, как именно передаётся воздействие энергии на значительное расстояние, а также нужно объяснить адресный принцип передачи воздействия. Ещё один подход к объяснению может заключаться в том, что адресное нелокальное воздействие приводит к орто-пара конверсии спиновых изомеров воды, и уже этот фактор действует на работу выхода электрона Si(100).

Рассмотренная выше сумма экспериментальных результатов подтверждает, что причиной эффекта Шоттки являются заряженные комплексы молекул воды, образующиеся на поверхности Si(100) при различных условиях (“шуба” H_2O по терминологии [2]). Различные энергетические воздействия (ТВ-обработка, ИК облучение, тепловая обработки) и экстрасенсорная обработка (её можно отнести к разряду “информационных” воздействий) разрушают эти комплексы и ликвидируют эффект Шоттки.

Состав водных соединений, образующихся на по-

верхности Si(100) при термообработке, был изучен в ряде работ (см., например [8]) методом инфракрасной спектроскопии. Полученные результаты показали, что при тепловой обработке образцов Si(100) в диапазоне температур 350-550 °С вода на поверхности Si(100) образует ряд соединений (рис. 6). Эти данные показывают, что при температурах тепловой обработки ~450-500 °С водные комплексы на поверхности Si(100) разрушаются. При этом удаляется водород и растёт содержание гидроксидов. Сопоставление этих результатов с данными настоящей работы позволяет утверждать, что высказанное авторами предположение о том, что эффект Шоттки на Si(100) может быть обусловлен не только хемосорбцией, но и орто-пара спиновой конверсией молекул H_2O , по-видимому, справедливо [10]. Действительно, как следует из [8], диапазон температур, где наблюдается удаление с поверхности молекул H_2 , имеющего, как известно, орто-пара изомеры, совпадает с исчезновением эффекта Шоттки [9].

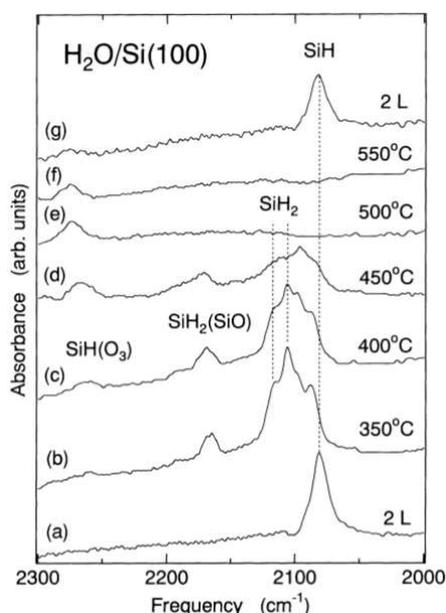


Рис. 6. Исследование соединений Si, O и H методом инфракрасной спектроскопии при термообработке Si(100) [8].

Существенное влияние орто-пара спиновой конверсии воды на ее свойства было показано в работе [11]. По-видимому, эффект Шоттки, т.е. изменение РВЭ на поверхности полупроводника, может быть обусловлен не только хемосорбцией, но и спиновой конверсией молекул H_2O . Другим способом управления этим явлением может быть подбор оптимального катализатора [12].

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные выше результаты экспериментов показали, что изменением структуры проб воды путём подведением к системе небольшой энергии (в той или иной форме) либо информационным воздействием

можно изменять эффект Шоттки в системе " H_2O -Si(100)". Возможно, со временем управление эффектом Шоттки найдет практическое применение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Thiel P.A., Madey T.E. The interaction of water with solid surface. Fundamental aspects. *Surf. Sci. Rep.*, 7:211–385, 1987.
- [2] Самойлов О.Я. *Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов*. Изд-во АН СССР, М., 1957. 1-171.
- [3] *Физические величины. Справочник*, Энергоатомиздат. Энергоатомиздат, М., 1991. с. 568.
- [4] Новиков С.Н., Ермолаева А.И., Тимошенков С.П. и др. Влияние надмолекулярной структуры воды на кинетику изотермического испарения поверхностного слоя. Ч.1. *Биомедицинская радиоэлектроника*, 3:23–29, 2012.
- [5] Красников Г.Я., Зайцев Н.А. *Физико-технологические основы обеспечения качества СВЧ*. Микрон-Принт, М., 1999. С.166.
- [6] Новиков С.Н., Тимошенков С.П. Использование метода статистического ионизированного конденсатора для измерения работы выхода электрона. *Изв. вузов. Электроника*, 5:81–88, 2002.
- [7] Новиков С.Н., Тимошенков С.П. О механизме изменений работы выхода электрона при хемосорбции воды на поверхности Si(100). *Журнал физической химии*, 84(7):1394–1397, 2010.
- [8] Niwano M., Terashi M., Shinohara M., Shoji D., Miyamoto N. Oxidation processes on the H₂O-chemisorbed Si(100) surface studied by in-situ infrared spectroscopy. *Surf. Sci.*, 401:364–370, 1998.
- [9] Першин С.М. Квантовые отличия орто и пара спиновых изомеров H₂O как физическая основа аномальных свойств воды. *Наноструктуры. Математическая физика и моделирование*, 7(2):103–120, 2012.
- [10] Pershin S.M. Coincidence of rotational energy of H₂O ortho-para molecules and translation energy near specific temperatures in water and ice. *Phys. Wave Phenom.*, 6(1):15–25, 2008.
- [11] Новиков С.Н., Тимошенков С.П., Коробова Н.Е., Горюнова Е.П. Усиление эффекта Шоттки в системе 'Si(100)-вода' с помощью полимерных пористых трековых мембран. *Журнал физической химии*, 90(4):616–621, 2016.
- [12] Новиков С.Н., Ермолаева А.И., Тимошенков С.П., Горюнова Е.П. Возможно ли влияние спиновых изомеров воды на эффект Шоттки? *Журнал физической химии*, 2017. в печати.