Золото на поверхности кристаллов $A^{III}B^{V}$: эффекты каталитической диссоциации и анизотропного внедрения

© В.П. Улин, Г.В. Ли, А.В. Нащекин, В.Л. Берковиц ¶

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: vladimir.berkovits@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 21 октября 2025 г.
В окончательной редакции 27 октября 2025 г.
Принята к публикации 27 октября 2025 г.

Экспериментально подтверждена способность металлического золота химически взаимодействовать с полупроводниковыми кристаллами $A^{III}B^{V}$ — арсенидами и фосфидами при температурах, не допускающих еще спонтанной диссоциации этих кристаллов. Показана высокая селективность такого взаимодействия по отношению к кристаллографической ориентации, контактирующей с золотом поверхности. Наблюдаемый каталитический эффект золота на диссоциацию химических связей в данных кристаллах связывается с присутствием на их поверхностях димеризованных атомов мышьяка или фосфора, находящихся в контакте с Au. Близость энергетических положений неподеленных пар электронов на орбиталях оборванных связей атомов димеров B^{V} к уровню Ферми в золоте обеспечивает возможность туннельного переноса от них электронов в металл и появления радикальных одноэлектронных состояний на оборванных связях атомов димеров. Рассмотрена цепочка последующих за этим процессов, приводящих к формированию и отщеплению молекул B_2^{V} от поверхности кристалла и растворению в золоте высвобождающихся атомов A^{III}. Каждый из таких процессов требуют меньших энергий активации, нежели непосредственная диссоциация соединения. Предлагаемая интерпретация взаимодействия поверхностей кристаллов $A^{III}B^{V}$ с золотом объясняет наблюдаемое внедрение металла в их объем и кристаллографические конфигурации возникающих при этом ямок травления. Предварительно рассмотрены процессы, обеспечивающие появление областей прямого контакта кристаллов с золотом, нанесенным на их исходно окисленную поверхность.

Ключевые слова: полупроводники $A^{III}B^{V}$, естественный окисел, реконструкция поверхности, димеры атомов группы B^{V}, поверхностные состояния, золото, туннельные явления, каталитическая диссоциация.

DOI: 10.61011/FTP.2025.07.62006.8680

1. Введение

Исследования физико-химических процессов, протекающих в области контакта металлов с поверхностями полупроводников, важны как с фундаментальной точки зрения, так и в связи с использованием таких контактов (омических и выпрямляющих) в приборах полупроводниковой микроэлектроники. Особый интерес представляют явления, возникающие при контакте металлического золота с поверхностями полупроводников $A^{III}B^{V}$. Благодаря низкому удельному сопротивлению, высокой пластичности и устойчивости к окислению золото остается наиболее используемым материалом для создания электрических контактов в полупроводниковых устройствах на базе этих соединений. Вместе с тем давно замечено, что прямой контакт с золотом кристаллов GaAs и InP приводит к их химической деструкции при температурах, не допускающих еще каких-либо проявлений спонтанной диссоциации этих соединений (вплоть до комнатных температур), а образующиеся при этом интерметаллиды Au−Ga(In) оказываются внедренными в объем кристаллов [1–5]. Контакт с другими металлами в аналогичных условиях не оказывает сколько-нибудь выраженного воздействия на кристаллы $A^{III}B^{V}$. Наблюдаемые эффекты до сих пор не получили адекватного объяснения. Необходимость их объяснения становится еще более актуальной в связи с возрастающим в последнее время интересом к свойствам гетерокомпозиций нанодисперсного золота с кристаллами $A^{III}B^{V}$, находящими применение при выращивании полупроводниковых нитевидных нанокристаллов [6–8], а также при создании функциональных структур наноплазмоники [3,9,10].

В работах [1–3] приводятся достаточно подробные феноменологические описания взаимодействия металлического золота с поверхностями GaAs различной кристаллографической ориентации в условиях низкотемпературного прогрева. Формально такое взаимодействие можно представить реакцией

$$\mathrm{Au} + \mathrm{GaAs} \rightarrow \mathrm{Au{-}Ga} + (1/4)\mathrm{As}_2 \uparrow, \qquad (1)$$

предполагающей протекание двухстадийного циклического процесса, на первой стадии которого происходит формирование и отделение молекул мышьяка от поверхности кристалла GaAs под пленкой Au, на второй — растворение в золоте вскрывшихся атомов галлия. Необычным представляется то, что диссоциация GaAs в контакте с золотом происходит при температурах, много меньших температур начала его термической диссоциации (560−580) °C, и в условиях полного отсутствия растворимости мышьяка в золоте.

Так, явная эрозия поверхности (001)GaAs, предварительно очищенной ионным травлением в вакууме перед приведением в контакт с золотом, обнаруживалась уже при 100 °C, а после полугодовой выдержки — даже при комнатной температуре [1]. Еще одной особенностью взаимодействия Au с кристаллами GaAs оказывается его пролонгированное внедрение в объем кристалла, приводящее к формированию ограненных ямок травления, заполняющихся интерметаллидами Au–Ga. Так, в недавних работах [3,10] показано, что 30-минутный отжиг при 350 °C пленки Au на поверхности GaAs(001) с естественным окислом ведет к появлению множественных ямок травления клиновидной формы, вытянутых вдоль направления [110] и ограниченных полярными плоскостями {111} кристалла. Такие ямки заполняются металлом, преимущественно состоящим из интерметаллида Au_2Ga.

Не вызывает сомнений то, что обнаруживаемое снижение температуры диссоциации GaAs связано с каталитическим действием Au в условиях его прямого контакта с полупроводником. Однако механизм этого явления остается неизученным. Процессы, происходящие в условиях контакта золота с другими соединениями $A^{III}B^{V}$, изучены в еще меньшей степени. Цель настоящей работы состоит в расширении представлений о природе химического взаимодействия Au с поверхностями кристаллов арсенидов и фосфидов $A^{III}B^{V}$ — GaAs, GaP, InAs, InP, реализующегося при температурах, не допускающих спонтанной диссоциации ни одного из этих соединений. Полученные результаты интерпретируются в рамках предложенной нами модели, рассматривающей возможность туннельного переноса к золоту электронов с орбиталей оборванных связей димеризованных атомов группы B^{V} (As, P) на поверхности кристаллов.

2. Экспериментальные наблюдения

Исходные, естественно-окисленные поверхности кристаллов-подложек эпитаксиального качества очищались кипячением в органических растворителях (хлороформ, изопропиловый спирт), обрабатывались в водном растворе аммиака, промывались деионизованной водой и высушивались на воздухе. Нанесение золота проводилось методом термического распыления в вакуумной камере при остаточном давлении 10^{-7} Торр. Толщины нанесенных пленок Au составляли 8–10 нм. Далее, в той же камере, образцы нагревались до температур в интервале (320–360) °C и выдерживались при заданной температуре от 20 до 60 мин. Последующая диагностика образцов осуществлялась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM7001F (JEOL, Japan). В случае GaAs исследовавшиеся образцы изготавливались на подложках с ориентациями (001), (111)A и (111)B. Подложки других изучавшихся соединений $A^{III}B^{V}$ были ориентированы в плоскости (001).

2.1. Золото на поверхностях GaAs(001), (111)A,B

Очевидным свидетельством химического взаимодействия золота с кристаллами $A^{III}B^{V}$ является эрозия поверхности кристалла с появлением на ней ямок травления, заполняющихся продуктами растворения в золоте атомов соответствующего элемента A^{III}. В случае контактов Au–GaAs(001) (см. рис. 1 и 2) возникают дискретные ямки, вытянутые вдоль направления [110] на поверхности и огранные боковыми гранями (111)A и (111)B [3]. При этом длинные стороны ямок травления оформляются плоскостями (111)B, что свидетельствует о максимальной резистивности таких поверхностей к деструктивному действию золота. Каждая из образующихся ямок обрамляет клиновидной формы кластер интерметаллида Au-Ga, оказывающийся внедренным в объем кристалла.

Рассматривая габитусную форму ямок травления золотом поверхностей GaAs(001), интересно обратить внимание на то, что ямки с подобной конфигурацией достаточно часто появляются на таких же поверхностях при травлении в растворах, содержащих различного рода окислители, например в CH_3OH-Br_2 [2] или в $HCl-FeCl_3$. Однако в этом случае ямки травления, как показано на рис. 1, *c*, всегда оказываются вытянутыми вдоль направления $[1\bar{1}0]$, а их длинные стороны — оформленными плоскостями (111)A, что соответствует минимальной скорости их травления в растворах электролитов.

На рис. 2 показаны СЭМ-изображения поверхностей кристаллов GaAs, ориентированных в плоскостях (111)A и (111)B, после прогрева нанесенных на них 10-нанометровых пленок золота при 360 ° в течение 30 мин и последующего механического удаления непрореагировавшего золота. Видно, что на галлиевых поверхностях (111)A возникают четко оформленные пирамидальные ямки с треугольным основанием, стороны которого перпендикулярны секущим плоскостям {110} (рис. 2, *a*) (в этом случае при установившемся фронте травления внутренние поверхности ямок должны быть оформлены гранями (111)B). В то же время на мышьяковых поверхностях (111)B ямки травления золотом обнаруживаются значительно реже, имеют меньший размер и скругленную форму.

2.2. Действие золота на поверхности GaP(001), InAs(001) и InP(001)

Характер взаимодействия напыленного золота с поверхностями (001) кристаллов GaP качественно совпадает с характером его взаимодействия с поверхностью GaAs(001). В обоих случаях в процессе отжига тонкие пленки золота распадаются на отдельные кластеры, в области контакта которых с поверхностью кристалла могут появляться дискретные ямки травления характерной формы, с прямоугольным основанием, вытянутым

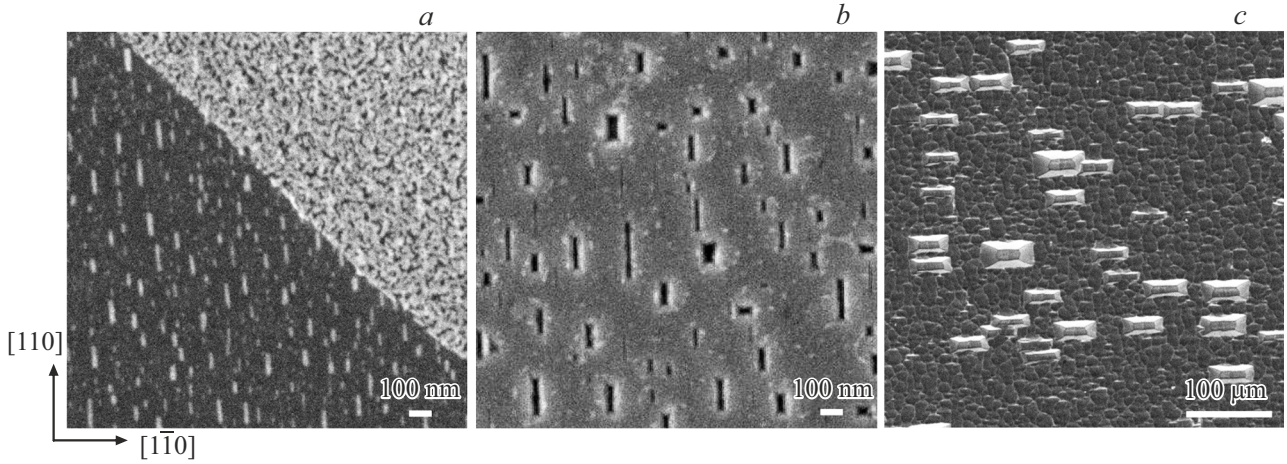

Рис. 1. *a* — СЭМ-изображение поверхности (001) кристалла GaAs с 10-нанометровым слоем Au после отжига в вакууме в течение 20 мин при 350 °C. В левой части рисунка видна область после механического удаления с поверхности золота, не проникшего в объем кристалла; *b* — поверхность такого же кристалла после 30 мин отжига при 360 °C и последующего селективного удаления Au в водном растворе $K_4(Fe(CN)_6-CS(NH_2)_2)$; *c* — СЭМ-изображение вытянутых вдоль [1$\bar{1}$0] ямок травления на поверхности (001)GaAs, образовавшихся в водном растворе $FeCl_3-HCl$. Отчетливо видна огранка ямок.

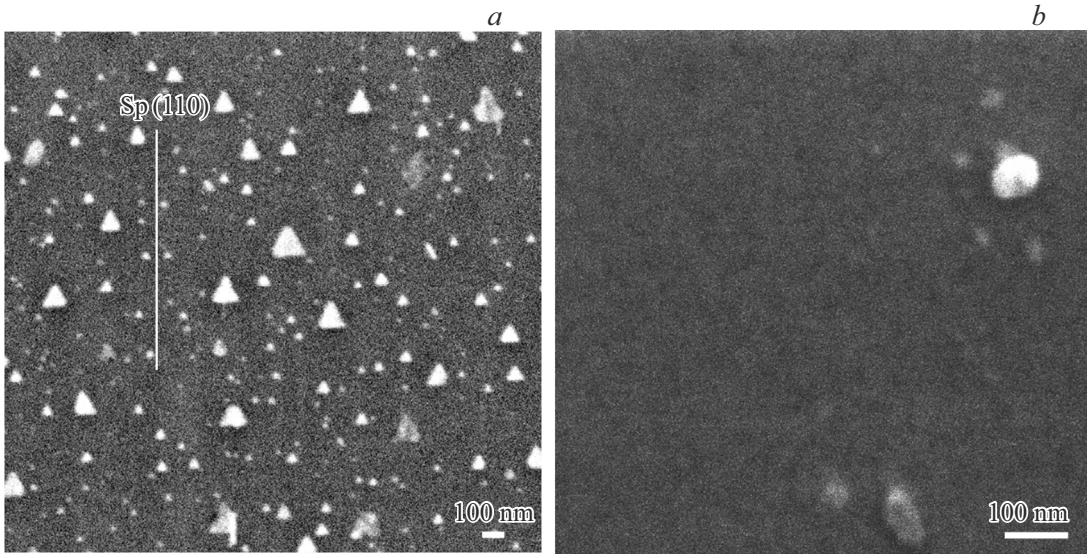

Рис. 2. СЭМ-изображения поверхностей GaAs(111)A (*a*) и GaAs(111)B (*b*), полученные после 30 мин отжига нанесенной на них пленки Au толщиной 10 нм при 360 °C и последующего удаления участков золота, непрореагировавшего с подложкой.

вдоль [110], как показано на рис. 3. Заметная разница заключается лишь в температуре начала формирования ямок травления и темпов их разрастания. После часового прогрева нанесенного золота при температуре ≤ 350 °C следы его воздействия на исходную поверхность (001)GaP становятся отчетливо различимы и достаточно многочисленны (см. рис. 3, *b*). В тех же условиях на (001)GaAs обнаруживаются поля уже хорошо сформированных протравов с продольными размерами ямок в сотни нанометров.

В отличие от галлиевых кристаллов $A^{III}B^{V}$ пленки золота, нанесенные на естественно окисленные поверхности InAs(001) и InP(001), при прогреве не проявляют выраженной тенденции к распаду на отдельные кластеры, оставаясь почти сплошными и прочно связанными с кристаллом после прогрева. На полученных затем сколах образовавшихся структур просматриваются достаточно плотно расположенные области протравов с проникновением металла вглубь кристаллов, показанные на рис. 4 и 5.

Стоит заметить, что наблюдаемое здесь химическое взаимодействие золота с кристаллами InAs и InP развивается как сугубо твердофазный процесс, поскольку минимальная температура ближайшего к золоту эвтектического превращения в системе Au-In составляет 454 °C [11], что существенно выше температуры реа-

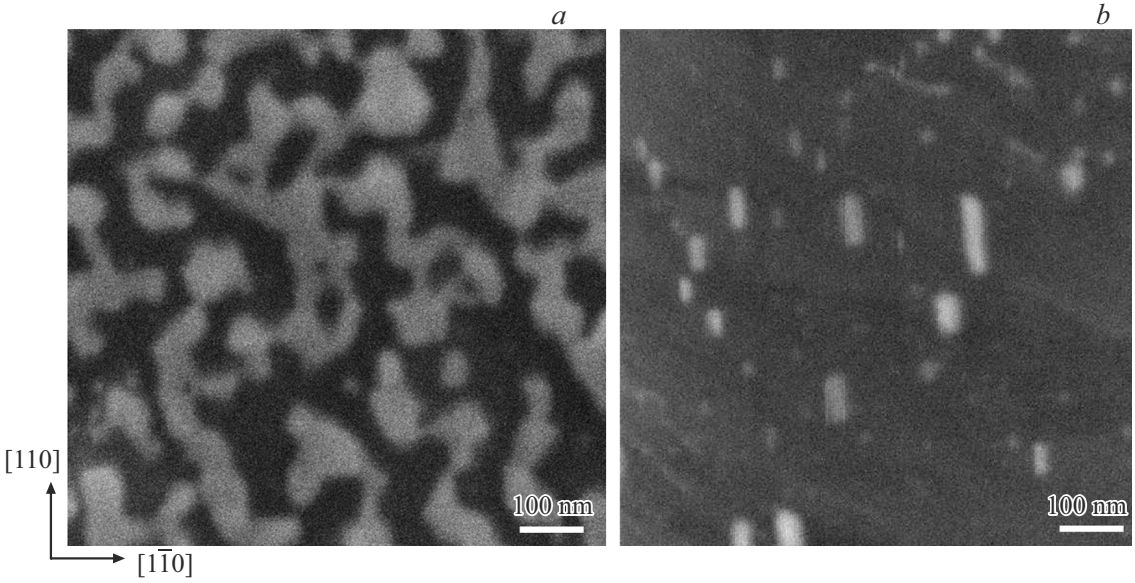

Рис. 3. СЭМ-изображения, полученные после часового прогрева при 360 °C слоя золота толщиной 10 нм на поверхности GaP(001): *a* — поверхности слоя Au, *b* — сформировавшихся под ним ямок травления поверхности кристалла GaP.

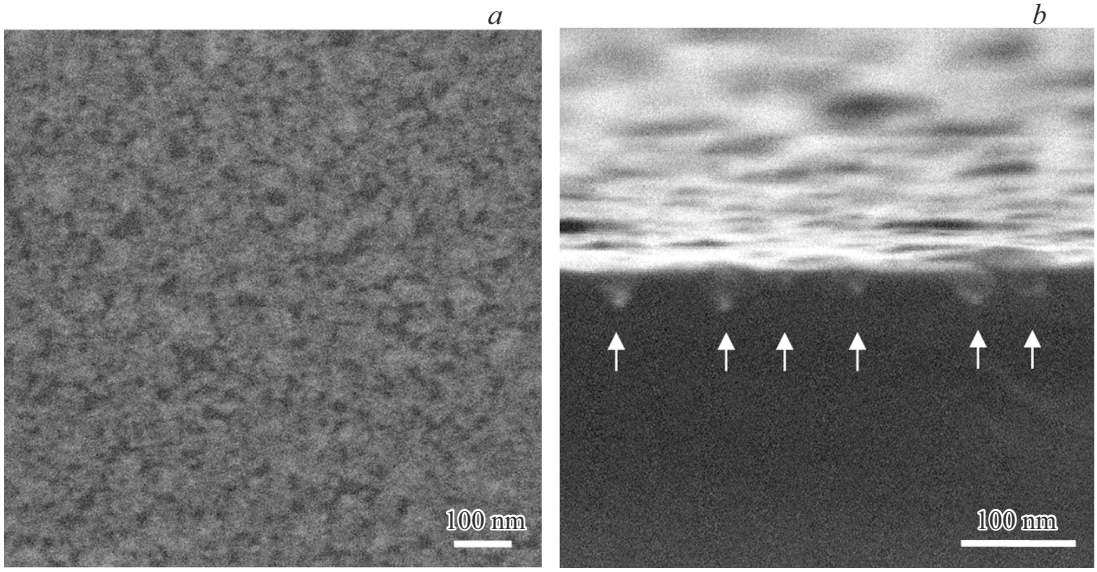

Рис. 4. СЭМ-изображения поверхности кристалла InAs(001) с 10-нанометровым слоем золота после 20 мин прогрева в вакууме при 350 °C (*a*) и его скола вдоль плоскости (110), на котором видны области проникновения металла в объем кристалла (*b*).

лизуемого процесса (350–360) °C. В случае галлиевых соединений $A^{III}B^{V}$ проникновение золота вглубь кристаллов может облегчаться с появлением смачивающей прослойки жидкой фазы на границе их раздела, поскольку минимальная температура эвтектики в системе Au_2Ga — 339 °C, а температура плавления интерметаллида Au_2Ga — 349 °C [12]. С другой стороны, в условиях лучшей смачиваемости напыляемым золотом окисленных поверхностей индиевых кристаллов $A^{III}B^{V}$ плотность при прогреве первичных прямых контактов с золотом оказывается выше, чем для галлиевых соединений. Наблюдаемые различия можно связать с вероятным присутствием в оксидных слоях InB^{V} кристаллов монооксиси индия In_2O, способной к диспропорционированию.

3. Обсуждение экспериментальных наблюдений

Для понимания причин аномально деструктивного воздействия золота на кристаллы $A^{III}B^{V}$ необходимы представления об атомной структуре поверхностей кристаллов, приходящих при прогреве в вакууме в прямое соприкосновение с металлическим золотом, а также о

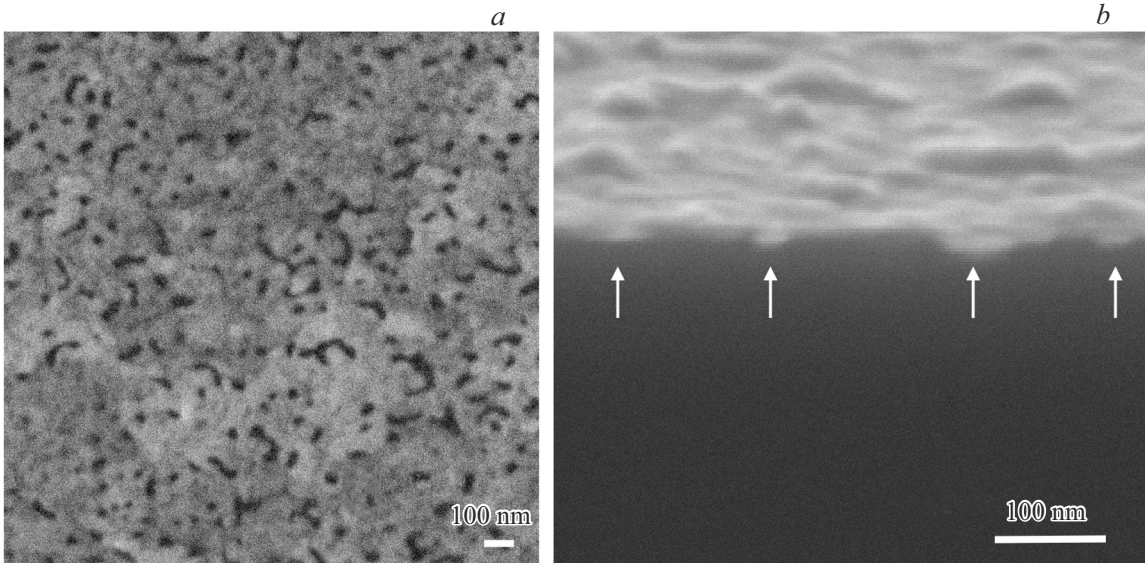

Рис. 5. Поверхность (001) кристалла InP с 10-нанометровым слоем золота после 30 мин отжига в вакууме при 360 °C (*a*) и его скол по плоскости $(1\bar{1}0)$ (*b*).

взаимном расположении энергетических уровней электронов проводимости в золоте и электронов, заселяющих орбитали оборванных связей атомов на контактирующих с золотом поверхностях полупроводниковых кристаллов.

3.1. Состояние поверхностей кристаллов $A^{III}B^{V}$, формирующихся при прогреве под пленкой золота

Как уже упоминалось, пленки Au наносились в вакууме на естественно окисленные поверхности кристаллов $A^{III}B^{V}$. Химическое состояние окисленных поверхностей GaAs(001) и InAs(001) изучалось ранее в работах [13–15]. Под слоем смешанного окисла элементов III и V групп обнаруживался тонкий (в пределе моноатомный) слой элементарного мышьяка. Появление нуль-валентного мышьяка можно объяснить неполным окислением образующих решетку кристалла атомов при падении уровня химического потенциала кислорода, проникающего к фронту реакции, по мере возрастания толщины окисного слоя и приближения ее к некоторому стационарному значению (обычно ~ 5 нм). При нагреве в вакууме до температур (300–350) °C слой смешанного окисла распадается на твердофазные оксиды элементов III группы (Ga_2O_3, In_2O_3, In_2O) и оксид мышьяка (As_4O_6), который в виде пара может удаляться при этих температурах в вакуум вместе с парами образовавшегося свободного мышьяка. После удаления обоих летучих компонентов и кластеризации твердофазных окислов возникают условия для появления прямых локальных контактов золота с чистой поверхностью кристалла, предельно обогащенной в этом случае атомами As. Такие поверхности должны претерпевать реконструкцию с замыканием одноэлектронных оборванных связей между ближайшими поверхностными атомами мышьяка и образованием их димеров. Для граней (001) это соответствует возникновению реконструкции типа (2×1), показанной на рис. 6.

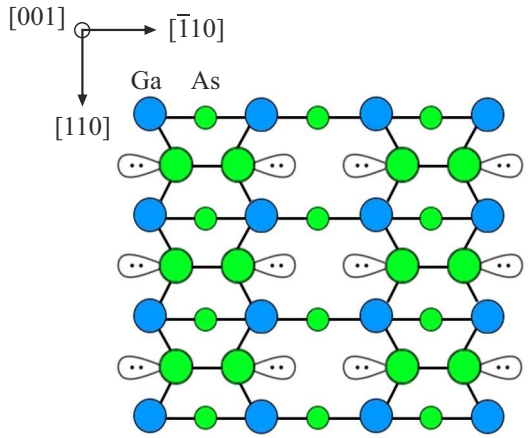

Рис. 6. Структура (2×1) реконструированной поверхности кристалла GaAs(001), терминированной атомами мышьяка, образующими параллельные ряды димеров.

Приведенные здесь рассуждения о неполном окислении компонентов кристалла, и прежде всего более электроотрицательных атомов B^{V}, на финальной стадии образования окисной пленки справедливы как для арсенидов, так и для фосфидов $A^{III}B^{V}$, хотя в последнем случае они необязательно предполагают появление фосфора в элементарной форме на границе с окислом. Тем не менее, после удаления летучих компонентов окисла вскрывшиеся поверхности (001) кристаллов фосфидов

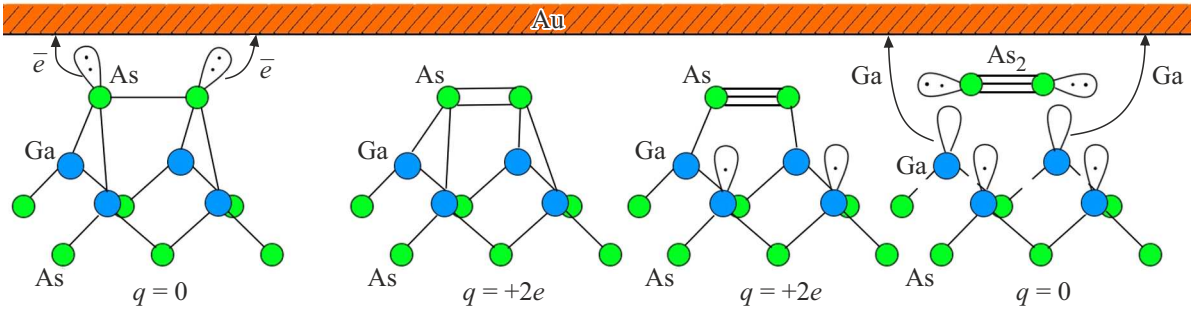

Рис. 7. Иллюстрация протекания элементарных актов процесса диссоциации GaAs в контакте с металлическим золотом и растворения в нем выделившегося галлия. Здесь q — общий положительный заряд атомов, имеющих связь с решеткой в пределах рассматриваемой группировки, кратный элементарному заряду электрона.

должны оказываться терминированными атомами фосфора и приобретать аналогичную реконструкцию.

3.2. Процессы диссоциации химических связей в поверхностных слоях атомов кристаллов $A^{III}B^{V}$, развивающиеся в контакте с золотом

Основная масса теоретических и экспериментальных работ, связанных с изучением зонной структуры реконструированных поверхностей кристаллов $A^{III}B^{V}$, посвящена арсениду галлия. Данные фотоэмиссионной спектроскопии и расчеты положений энергетических уровней электронов для находящихся в вакууме реконструированных, As-стабилизированных поверхностей (001)GaAs [16–18] показывают, что уровни энергии неподеленных пар электронов на димеризованных атомах мышьяка создают наиболее высокоэнергетичные поверхностные состояния, лежащие вблизи потолка валентной зоны GaAs, а для некоторых вариантов реконструкций (2×4) и выходящие в запрещенную зону [16]. При этом уровни энергии электронов, отвечающие димерным мостиковым связям As-As, располагаются глубже в валентной зоне GaAs. Сравнивая энергетическое положение потолка валентной зоны GaAs относительно уровня вакуума (~ -5.49 эВ при RT и ~ -5.23 эВ при 360 °C [19]) с экспериментально определенными значениями работы выхода электронов из золота (5.1–5.47) эВ [20], нетрудно видеть близость положения уровня Ферми для электронов проводимости в золоте к энергетическому положению неподеленных пар электронов у димеров мышьяка поверхности (001)GaAs, находящейся в вакууме. В условиях же реального плотного контакта с металлом, окруженным паром свободных электронов (рассматриваются расстояния, сопоставимые с межатомными расстояниями в решетке золота), положения энергетических уровней электронов на орбиталях оборванных связей атомов, формирующих поверхность полупроводника, должны сдвигаться в сторону возрастания их потенциальной энергии. Это тем более повышает вероятность туннельного переноса электронов от неподеленных пар на димеризованных атомах мышьяка к вакантным состояниям в зоне проводимости золота. В свою очередь такой перенос означает появление у спаренных атомов мышьяка на подлежащей золоту поверхности одноэлектронных радикальных состояний оборванных связей с возможностью их последующего замыкания и образования молекулярных группировок As=As при окончательной разгибридизации валентных электронов участвующих атомов. Фактически в этом случае мышьяковый димер, сформированный атомами, входившими в решетку кристалла, переходит в состояние возбужденной молекулы мышьяка, находящейся на стадии десорбции с его поверхности (см. рис. 7). После отделения образовавшихся двухатомных молекул мышьяка от поверхности кристалла обнажившиеся атомы Ga, получившие нескомпенсированный положительный заряд, реализуют возможность непосредственного перехода в объем металлического золота с восстановлением электронейтральности границы раздела фаз. За растворением в золоте вышедших на поверхность атомов галлия следуют релаксационные процессы, начинающие очередной цикл образования димеров мышьяка и превращения их в двухатомные молекулы.

Предложенная модель механизма катализа металлическим золотом диссоциации арсенида галлия хорошо объясняет выраженную зависимость наблюдаемых процессов внедрения в него золота от кристаллографической ориентации поверхности кристалла (см. рис. 1 и 2) и может также объяснить кристаллографическую конфигурацию возникающих при этом ямок травления. Действительно, сравнивая результаты отжига тонких пленок золота, нанесенных на подложки GaAs с ориентациями (001), (111)A и (111)B, видно, что внедрение золота в объем кристалла наиболее активно происходит на подложках с ориентацией (001), свободные поверхности которых имеют максимально возможную плотность мышьяковых димеров. На поверхностях (111)A, и в особенности на (111)B, плотности локальных протравов оказываются заметно меньше и в последнем случае лишены элементов огранки. При этом важно помнить, что плотноупакованные поверхности {111} кристаллов

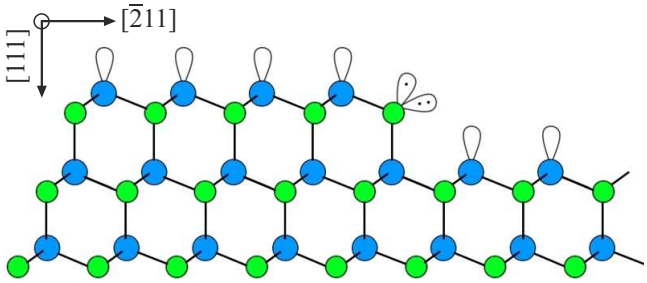

Рис. 8. Конфигурация и заселенность электронами оборванных связей атомов вблизи мономолекулярной ступени на поверхности (111)A кристалла $A^{III}B^{V}$ со структурой сфалерита. Вид в направлении [011].

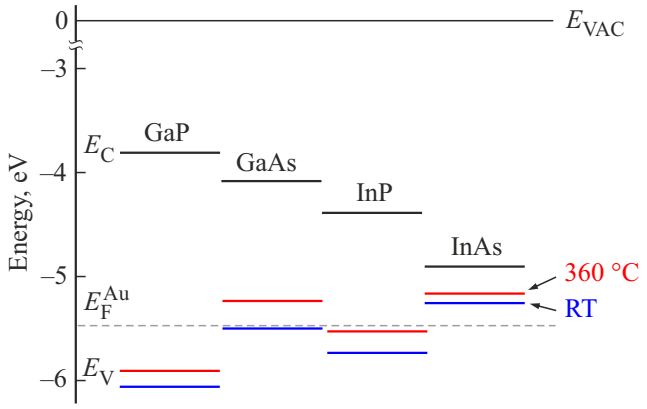

Рис. 9. Положения краев запрещенных зон в фосфидах и арсенидах $A^{III}B^{V}$ относительно уровня Ферми в золоте, положение края валентной зоны для комнатной температуры показано синей линией, для температуры 360 °C — красной.

$A^{III}B^{V}$ оформлены атомами, имеющими 3 связи с подлежащим слоем атомов решетки. Поэтому травление таких поверхностей практически всегда происходит по слоевому механизму с поэтапным отрывом менее прочно связанных с решеткой атомов на торцах элементарных ступеней. Конфигурация оборванных связей таких атомов на торцах ступеней, распространяющихся в направлениях типа [211], соответствует их конфигурации на поверхности (001), при этом торец ступени оформляется атомами противоположного сорта атомам, выходящим на травящуюся поверхность {111} (рис. 8).

Поэтому на неидеальных гранях (111)A, имеющих элементарные ступени и области их генерации (выходы дислокаций), может развиваться послойное травление золотом по рассматриваемому здесь каталитическому механизму диссоциации GaAs с участием димеров мышьяка, тогда как на поверхностях (111)B условия для такого травления не возникают. Этим же объясняется наблюдаемая на поверхностях (001) характерная форма локальных протравов золотом в виде узких, вытянутых вдоль [110] прямоугольных ямок, ограненных по длинным сторонам практически не травящимися плоскостями (111)B и травящимися по слоевому механизму плоскостями (111)A — по коротким.

В процессах же химического травления кристаллов $A^{III}B^{V}$ в растворах электролитов ведущую роль играет хемосорбция анионов оборванными связями атомов решетки, которая с наибольшей легкостью происходит на вакантные орбитали атомов A^{III}-типа. В этом случае ступени, возникающие на поверхностях (111)B, должны распространяться быстрее, чем на поверхностях (111)A, что и вызывает появление при химическом травлении кристаллов (001)$A^{III}B^{V}$ подобных по форме ямок, но вытянутых вдоль направления [1$\bar{1}$0].

Рассмотренный нами механизм каталитического действия золота на диссоциацию кристаллов GaAs может быть справедлив и для других кристаллов $A^{III}B^{V}$ со структурой сфалерита в том случае, если энергетические состояния электронов на оборванных связях димеров B_2 на их поверхностях допускают возможность туннельного обмена с зоной проводимости покрывающего металла. На рис. 9 показаны взаимные положения краев запрещенных зон соединений $A^{III}B^{V}$ и уровня Ферми у золота для комнатной температуры и 360 °C (оценки на основании данных работы [19]).

В таком представлении возможность туннельного переноса к золоту электронов от состояний, лежащих в запрещенной зоне обоих арсенидов или вблизи вершин их валентной зоны, кажется очевидной.

Для GaP и InP в известной нам литературе не удалось найти прямых экспериментальных или расчетных данных об энергетических положениях неподеленных пар электронов на оборванных связях димеров фосфора, существующих на P-стабилизированных поверхностях кристаллов. Исследовавшиеся в работе [21] методами фотоэлектронной спектроскопии поверхности (001) фосфидов $A^{III}B^{V}$ были изготовлены с помощью ионного травления кристаллов с последующим вакуумным отжигом, что делало их дефицитными по фосфору и не содержащими его димеров. Тем не менее можно полагать, что благодаря бóльшим величинам отрицательных эффективных зарядов на димеризующихся атомах фосфора по сравнению с атомами мышьяка, находящимися в аналогичных положениях на поверхностях кристаллов арсенидов, и меньшим длинам мостиковых связей P–P в димерах фосфора по сравнению со связями As–As в димерах мышьяка, сдвиг энергий неподеленных пар электронов относительно потолка валентной зоны исходного кристалла при образовании димеров для фосфидов должен быть больше, чем для арсенидов. Но, по-видимому, наиболее существенным фактором, влияющим на энергетическое состояние электронов, заселяющих оборванные связи атомов, выходящих на поверхность любого кристалла, является электрофизическое состояние примыкающей к кристаллу среды. Когда такой средой вместо вакуума оказывается металл, обладающий поверхностным дипольным моментом, его взаимодействие с электронами, локализованными на оборванных связях атомов, ведет к повышению уровня

их потенциальной энергии. В данном случае вклад этого очевидного, но трудно учитываемого фактора может становиться решающим для запуска процессов каталитической диссоциации фосфидов $A^{III}B^{V}$, находящихся в прямом контакте с металлическим золотом.

4. Заключение

В работе обосновывается механизм выраженного каталитического действия металлического золота на процессы диссоциации контактирующих с ним кристаллов арсенидов и фосфидов $A^{III}B^{V}$. Объясняются наблюдаемая анизотропия взаимодействия золота с поверхностями кристаллов и конфигурации возникающих при этом ямок травления с внедрением золота в их объем. Предлагаемая модель протекающих межфазных процессов базируется на близости энергетических положений уровня Ферми для золота и уровней энергий неподеленных пар электронов, занимающих орбитали оборванных связей димеров мышьяка или фосфора, на освобождающихся от окислов поверхностях кристаллов. Туннельный перенос на золото электронов от таких неподеленных пар создает предпосылки для замыкания появляющихся на их месте одноэлектронных оборванных связей радикального типа с образованием возбужденных двухатомных молекул, химические связи в которых окончательно теряют характер sp^3-гибридизации, присущей межатомным связям в исходном кристалле. Последующие процессы релаксации приводят к образованию третьей *sp*-гибридной связи между атомами B^{V} и полному отрыву молекулы от кристалла. Остающаяся на поверхности в результате каждого такого акта пара атомов A^{III} получает нескомпенсированный положительный заряд, облегчающий им переход в решетку золота с восстановлением локальной электронейтральности границы раздела фаз. В рамках предложенного подхода к процессам индуцированной золотом диссоциации кристаллов $A^{III}B^{V}$ и с учетом послойного характера травления плотноупакованных граней легко находят объяснение наблюдаемые конфигурации заполняющихся металлом ямок травления на различных, контактирующих с золотом поверхностях кристаллов.

Благодарности

Электронно-микроскопические исследования выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“, поддержанного Министерством образования и науки России.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] T. Yoshie, C.L. Bauer A.G. Milnes. Thin Sol. Films, **111**, 149 (1984). https://doi.org/10.1016/0040-6090(84)90483-8
[2] V.G. Weizer, N.S. Fatemi. J. Appl. Phys., **64**, 4618 (1988). https://doi.org/10.1063/1.341240
[3] V.L. Berkovits, V.A. Kosobukin, V.P. Ulin, P.A. Alekseev, B.R. Borodin, F.Yu. Soldatenkov, A.V. Nashchekin, S.A. Khakhulin, O.S. Komkov. Surf. Sci., **742**, 122437 (2024). https://doi.org/10.1016/j.susc.2023.122437
[4] B. Tuck, K.T. Ip, L.F. Eastman. Thin Sol. Films, **55**, 41 (1978). https://doi.org/10.1016/0040-6090(78)90071-8
[5] S.Y. Sayed, B. Daly, J.M. Buriak. J. Phys. Chem., **112**, 12291 (2008). DOI: 10.1021/jp803888g
[6] J.C. Harmand, M. Tchernycheva, G. Patriarche, L. Travers, F. Glas, G. Cirlin. J. Cryst. Growth, **301**–**302**, 853 (2007). https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.11.106
[7] D. Lee, M. Li, Q. Zhang, P. Pandey, E. Kim, J. Lee. Nanoscale Res. Lett., **10**, 240 (2015). DOI: 10.1186/s11671-015-0950-z
[8] A.M. Whiticar, E.K. Mårtensson, J. Nygård, K.A. Dick, J. Bolinsson. Nanotechnology, **28**, 205702 (2017). DOI: 10.1088/1361-6528/aa6aef
[9] V.L. Berkovits, V.A. Kosobukin, V.P. Ulin, F.Yu. Soldatenkov, I.V. Makarenko, V.S. Levitskii, A.V. Nashchekin, P.A. Alekseev. Appl. Surf. Sci., **507**, 144982 (2020). https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144982
[10] В.Л. Берковиц, В.А. Кособукин, В.П. Улин, П.А. Алексеев, Ф.Ю. Солдатенков, В.А. Нащекин, С.А. Хахулин, О.С. Комков. ФТП, **57** (6), 484 (2023). DOI: 10.61011/FTP.2023.06.56478.5188
[11] S.E.R. Hiscocks, W. Hume-Rothery. (London), **282** (1390), 318 (1964). URL: http://www.jstor.org/stable/2414777
[12] C.J. Cooke, W. Hume-Rothery. J. Less Common Met., **10**, 42 (1996). https://doi.org/10.1016/0022-5088ss90044-0
[13] P.A. Alekseev, V.A. Sharov. Mater. Sci. Semicond. Process., **198**, 109792 (2025). https://doi.org/10.1016/j.mssp.2025.109792
[14] V.M. Mikoushkin, A.P. Solonitsyna, E.A. Makarevskaya. Appl. Surf. Sci., **504**, 14460128 (2020). https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.1446019 Ga-Au
[15] R. Tanta, T. Kanne1, F. Amaduzzi, Z. Liao, M.H. Madsen, E. Alarcón-Lladó, P. Krogstrup, E. Johnson, A. Fontcuberta, I. Morral, T. Vosch, J. Nygård, T.S. Jespersen. Nanotechnology, **27**, 305704 (2016). DOI: 10.1088/0957-4484/27/30/305704
[16] P.K. Larsen, J.F. van der Veen, A. Mazur, J. Pollmann, J.H. Neave, B.A. Joyce. Phys. Rev. B, **26**, 3222 (1982). DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.26.3222
[17] Via-Chung Chang, D.E. Aspnes. J. Vac. Sci. Technol. B, **8**, 896 (1990). DOI: 10.1116/1.584984
[18] W.G. Schmidt, F. Bechstedt. Phys. Rev. B, **54**, 16742 (1996-I). DOI: 10.1103/PhysRevB.54.16742
[19] M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev. Handbook Series on Semiconductor Parameters, ed. by M. Levinshtein, S. Rumyantsev, M. Shur (World Scientific, London, 1996) v. 1, p. 77.
[20] W.M.H. Sachtler, G.J.H. Dorgelo, A.A. Holscher. Surf. Sci., **5**, 221 (1966). https://doi.org/10.1016/0039-6028(66)90083-5
[21] K.Z. Liu, M. Shimomura, Y. Fukuda. Adv. Mater. Res., **222**, 56 (2011). https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.222.56

Редактор Г.А. Оганесян

Gold on surface of $A^{III}B^{V}$ crystals: effects of catalytic dissociation dissociation and anisotropic imbedding

V.P. Ulin, G.V. Li, A.V. Nashchekin, V.L. Berkovits

Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Mobility of metallic gold to interact chemically with semiconductor crystals $A^{III}B^{V}$, arsenides and phosphides at temperatures that do not yet allow their spontaneous dissociation is experimentally confirmed. High selectivity of the interaction relatively toe crystallographic orientation of the crystal surface in contact with gold is shown. The observed catalytic effect produced by gold on dissociation of the chemical bond in these crystals is associated with presence of dimerized arsenic or phosphorous atoms on their surfaces in contact with Au. A proximity of energy positions of the lone pair electrons occupied dangling bonds of dimers of B^{V} elements to Fermi level in gold ensures a possibility of electron tunneling from the dimers into gold and emergence of radical single-electron states on the dangling bonds of dimers. Subsequent processes leading to formation of B_2^{V} molecules and their separation from the crystal followed by dissolution of the liberated A^{III} atoms in gold is discussed. Each of these processes requires less activation energy than direct dissociation of the crystal. The suggested interpretation of the interaction between $A^{III}B^{V}$ crystal surfaces and gold provides an explanation for the observed metal penetration into volume of crystals and the resulting crystallographic configurations of formed etching pits. A preliminary analysis of the processes that ensure an emergence of areas of direct contact between crystals and gold deposited on initially oxidized surfaces is given.