

## Глава 2. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Анодное поведение полупроводников (анодное окисление, растворение, анодирование) будет рассмотрено более детально, так как представляет особый теоретический и практический интерес. Во-первых, потому что при анодной поляризации поведение полупроводников *n*-типа и металлов в значительной степени различается, в то время как при катодной поляризации полупроводников *p*-типа такие отличия меньше и не всегда проявляются. Во-вторых, анодные процессы используются в технике для травления полупроводников, их размерной обработки и анодирования. В-третьих, коррозия полупроводников, деградация полупроводниковых приборов и схем часто связаны с анодными процессами на поверхности полупроводника и на его контакте с другими фазами. Поэтому важно знать механизм анодных процессов с участием полупроводников.

### 2.1. АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ГЕРМАНИЯ

Германий является полупроводником, электрохимия которого изучена наиболее полно. Представления, развитые на основе исследований электрохимических свойств германия, являются основой электрохимии полупроводников и используются для объяснения электрохимических свойств других полупроводников и полупроводниковых материалов.

**Первые** фундаментальные исследования по анодному поведению германия полупроводниковой чистоты были выполнены В. Браттейном и К. Гарретом, Д. Тарнером, Е.А. Ефимовым и И.Г. Ерусалимчиком, Ю.В. Плесковым, Х. Геришером с сотрудниками, Е.И. Палеолог с сотрудниками и другими. В последующих многочисленных работах по анодному поведению германия преимущественное внимание уделялось изучению влияния различных факторов на особенности анодного растворения германия *n*-типа при относительно высоких плотностях анодного тока. В некоторых сообщениях содержатся противоречивые данные, часто анодные кривые приведены не в полулогарифмических координатах, и по ним трудно оценить кинетику электрохимических процессов на границе фаз.

Ранние исследования электрохимического поведения германия обобщены в работах [1-3] и в ряде обзоров зарубежных авторов. Авторы статьи [4], которая согласуется с сообщением [5] и другими, проанализировали литературные данные по электрохимии германия, привели свои результаты по его анодному растворению при низких плотностях тока. Работы последних десятилетий по электрохимии германия добавили информацию лишь по некоторым экспериментальным деталям, обсуждение которых, за редким исключением, следует представлениям, развитым в первых и ранних работах. Ниже излагаются наиболее существенные экспериментальные данные по анодному растворению германия.

#### 2.1.1. Анодное растворение германия *p*-типа

При анодной поляризации германия происходит его окисление, растворение, а при высоких плотностях тока – пассивация. Рассмотрим влияние некоторых факторов на анодное растворение германия *p*-типа, сопровождающееся его анодным окислением.

##### **Концентрация легирующей (акцепторной) примеси.**

Различия в анодном растворении германия *p*-типа с разной концентрацией акцепторной примеси и, следовательно, пазонов (дырок) экспериментально не обнаруживаются [6]. Все исследователи, изучавшие анодное растворение германия *p*-типа, отмечают, что оно существенным образом не отличается от анодного растворения металлов. Это согласуется с теоретическими представлениями, изложенными в главе 1, если принять, что анодные реакции на полупроводниковом электроде идут с участием пазонов (дырок), т.е. валентной зоны полупроводника. В германии *p*-типа пазоны являются основными носителями, и анодные процессы не должны тормозиться их недостатком.

### **Плотность анодного тока.**

**Средние плотности тока:** от  $10^{-5} \dots 10^{-4}$  до  $10^{-3} \dots 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>. Эта область плотностей тока наиболее исследована. По данным многих авторов, при анодной поляризации германия *p*-типа в водных растворах кислот, щелочей и их солей взаимосвязь анодного перенапряжения и тока в этой относительно широкой области плотностей тока подчиняется зависимости Тафеля согласно уравнениям (1.35а) или (1.50) и соответствует форме участка 2 рисунка 1.7, а. В литературе приводятся следующие значения наклона этого тафелевского участка, т.е. коэффициента  $b = \Delta\eta/\Delta \lg i$ : в кислой среде – 0.09...0.12 В, в среде, близкой к нейтральной, – 0.10...0.15 В (и больше), в щелочной среде – 0.08...0.12 В. Завышенные значения наклона в нейтральной среде, отмечаемые некоторыми авторами, по-видимому, связаны с наличием на поверхности анода пленки оксидов германия, плохо растворимой в используемых растворах. В растворах щелочи при рН больше 12 наклон тафелевского участка анодной кривой уменьшается до 0.07...0.08 В [6, 7]. Еще большее уменьшение наклона наблюдается в концентрированных растворах HF (см. ниже).

**Высокие плотности анодного тока.** В зависимости от состава раствора при плотности тока больше  $10^{-2}$  А/см<sup>2</sup> анодное перенапряжение для германия *p*-типа начинает быстро возрастать. Это возрастание перенапряжения обычно связано с омической поляризацией вследствие падения напряжения в поверхностной пленке оксидов германия. Иногда оно обусловлено сопротивлением полупроводникового образца и электролита (см. п. 1.5.3). Лишь для очень малолегированного *p*-типа при очень высоких плотностях анодного тока может выявляться предельный ток пазонов (дырок).

**Низкие плотности анодного тока.** По данным работ [3-5], при анодной поляризации германия в области плотностей тока, меньших  $3 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>, на анодных кривых выявляется, иногда слабо, еще один тафелевский участок с наклоном 0.10...0.12 В.

### **Состав раствора.**

**Влияние рН раствора.** С увеличением рН раствора, не содержащего заметных концентраций окислителей, значения анодного потенциала германия смещаются в область меньших или отрицательных значений. Это смещение составляет около 0.06 В на единицу рН и близко к смещению от рН раствора электродного потенциала германия при отсутствии поляризации его внешним током [1-4]. В щелочной среде при анодной поляризации германия отмечается предельный ток по ОН<sup>-</sup>-ионам, который возрастает с увеличением концентрации ОН<sup>-</sup>-ионов и скорости конвективного подвода их к поверхности германия [6-9]. Порядок реакции по ОН<sup>-</sup>-ионам, т. е. отношение  $\Delta \lg i / \Delta \lg C_{\text{ОН}^-} \approx 1$ . В режиме предельного тока по ОН<sup>-</sup>-ионам увеличение анодного перенапряжения примерно на 0.7 В (наша оценка по данным работы [8]) приводит к новому возрастанию скорости анодного процесса, что объясняют [7-9] непосредственным участием молекул воды в электродной реакции, диссоциацией молекул воды у поверхности анода при высоких потенциалах.

**Растворы HF.** Растворы фтороводородной (плавиковой) кислоты представляют особый интерес – в них хорошо растворяется оксид германия (IV)  $\text{GeO}_2$ . Рисунок 2.1 иллюстрирует влияние концентрации HF на перенапряжение при анодной поляризации германия *p*-типа с медленным увеличением плотности анодного тока через  $0.1 \lg i$  [3].

На анодных кривых видны два тафелевских участка: **1** – до перенапряжения около 0.15 В; **2** – когда оно более 0.15 В. Анодные кривые участка **1** с увеличением концентрации HF сдвигаются в область меньших плотностей тока, наклон их изменяется мало: от 0.12 до 0.10 В. На участке **2** наклон анодных кривых (пунктир), исправленных на напряжение, которое падает на омическом сопротивлении в слое электролита, сильно зависит от концентрации HF (отличие от других кислых растворов) и с погрешностью  $\pm 0.005$  В составляет: 0.10, 0.08, 0.06, 0.04, 0.03 В соответственно в растворах с концентрацией HF (моль/л): 0.305, 1.03, 2.54, 9.29, 27.0. Порядок реакции по фторид-ионам на втором участке изменяется сложным образом: от нуля в децимолярных растворах HF до четырех-шести – в концентрированном растворе HF.

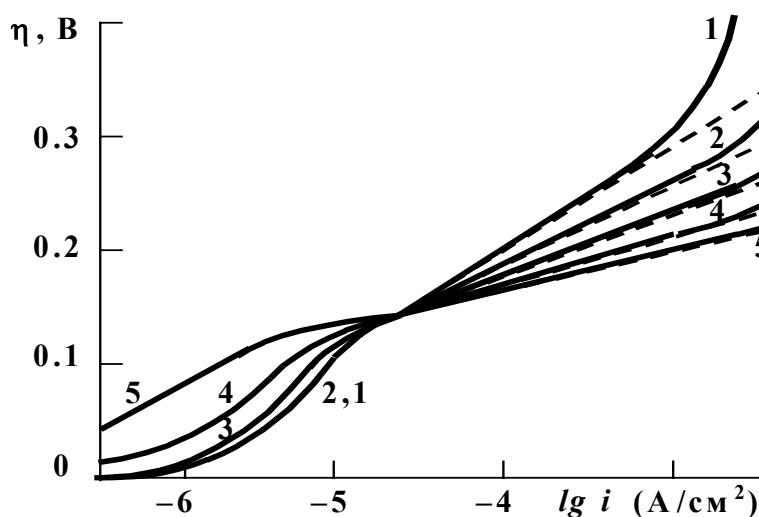


Рис. 2.1. Анодные кривые при анодной поляризации германия *p*-типа (0.01 Ом·см) в растворах HF (моль/л):

1 - 0.305; 2 - 1.03; 3 - 2.54;  
4 - 9.29; 5 - 27.0

Такие результаты наблюдаются в **монорастворах** HF, т. е. без добавок постороннего электролита. В присутствии последнего (нами добавлялся бисульфат калия, 1 моль/л) исчезает первый тафелевский участок, наклон второго участка увеличивается до 0.06 В, в концентрированных растворах HF порядок реакции по фторид-ионам уменьшается до двух-четырех. Это согласуется с данными работы [10].

Из других галогенид-ионов заметное воздействие на электродные свойства германия оказывают иодид-ионы, но на анодное растворение германия *p*-типа оно незначительно. Окислители также существенно не влияют на анодное поведение *p*-Ge.

#### Другие факторы.

Анодное перенапряжение при средних плотностях анодного тока (второй тафелевский участок) зависит от кристаллографической ориентации поверхности германиевого анода. В ряду ориентации поверхности (100) → (110) → (111) его относительное увеличение составляет (1.0) : (1.1) : (1.5) [5], что пропорционально увеличению относительной плотности связей поверхностных атомов с объемом полупроводника, которая в указанном ряду ориентации равна (1.0) : (1.41) : (1.73).

Повышение температуры электролита на каждые 10 °С при одинаковом наклоне анодных кривых сдвигает их в случае *p*-Ge примерно на 0.02 В в область меньших значений электродного потенциала [1, 9]. При заданном потенциале это эквивалентно увеличению анодного тока и объясняется тепловым ускорением подвода OH<sup>-</sup>-ионов к аноду.

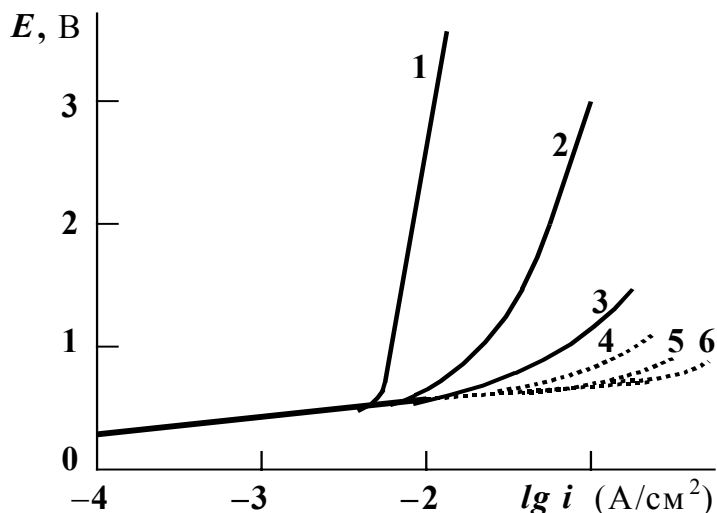
Освещение рассеянным светом практически не влияет на анодное растворение *p*-Ge.

В растворах с концентрацией OH<sup>-</sup>-ионов менее 10<sup>-3</sup> моль/л анодное растворение германия не зависит от интенсивности размешивания раствора и скорости вращения дискового электрода [4]. Это указывает на участие в анодном процессе молекул воды.

### 2.1.2. Анодное растворение германия *n*-типа

#### Влияние концентрации донорной примеси.

В германии *n*-типа пазоны (дырки) являются неосновными носителями: их тем меньше, чем больше концентрация донорной примеси. Если принять, что анодные реакции на полупроводниковом электроде идут с участием пазонов (дырок), а об этом можно судить по анодному поведению германия *p*-типа, то необходимо ожидать, что концентрация донорной примеси и, следовательно, пазонов (дырок) в германии *n*-типа будет существенно влиять на его анодное растворение. Действительно, в отличие от германия *p*-типа и металлов, у германия *n*-типа в тех же условиях при плотности анодного тока больше 3·10<sup>-3</sup> А/см<sup>2</sup> наблюдаются торможение анодного процесса и связанное с ним большое увеличение перенапряжения, соответствующее участку 3 рисунка 1.7, а. Торможение анодного процесса не зависит от размешивания раствора. Оно тем сильнее, чем больше в германии *n*-типа концентрация донорной примеси (до некоторого предела, примерно до  $n \approx 10^{17}$  см<sup>-3</sup>) и, следовательно, чем меньше концентрация пазонов.



**Рис. 2.2.** Поляризационные кривые анодного растворения германия разного удельного сопротивления и типа в 0.1 моль/л растворе HCl (20 °С, атмосфера азота).

1, 2, 3 — *n*-тип: 1, 6, 25 Ом·см;

4, 5, 6 — *p*-тип: 30, 6, 1 Ом·см

Классической иллюстрацией этих экспериментальных фактов являются кривые  $E$ ,  $\lg i$ , полученные при анодной поляризации различных образцов германия Е.А. Ефимовым и И.Г. Ерусалимчиком [11] и воспроизведенные на рисунке 2.2. В темноте до плотности анодного тока  $3 \cdot 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup> анодные кривые для германия *n*- и *p*-типа разного удельного сопротивления совпадают, и зависимость потенциал – ток описывается уравнением Тафеля. При более высокой плотности анодного тока степень торможения процесса анодного растворения германия *n*-типа возрастает с уменьшением удельного сопротивления. Последнее эквивалентно увеличению концентрации донорной примеси и соответственному уменьшению концентрации пазонов (дырок) (см. уравнение 1.68).

Данные авторов [11] и других исследователей подтверждают заключение [12], что торможение анодного процесса и выявляющийся предельный анодный ток  $i_l^0$  ( $l$  – limit) у германия *n*-типа связаны с участием пазонов (дырок) в процессе анодного растворения германия. Качественно уменьшение предельного анодного тока  $i_l^0$  описывается уравнением (1.72) для предельного диффузионного тока пазонов. Однако наблюдаемый предельный анодный ток заметно больше предельного тока пазонов, рассчитанного по уравнению (1.72) для данного образца германия *n*-типа. Эта разница растет с увеличением концентрации донорной примеси. Начиная с  $n = 2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, предельный анодный ток не уменьшается, а возрастает. У сильно легированного германия *n*-типа ( $n > 2 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>) он, как и у германия *p*-типа, не обнаруживается совсем [9]. Объяснение этим фактам см. в п. 2.5.

#### **Факторы, влияющие на предельный анодный ток германия *n*-типа.**

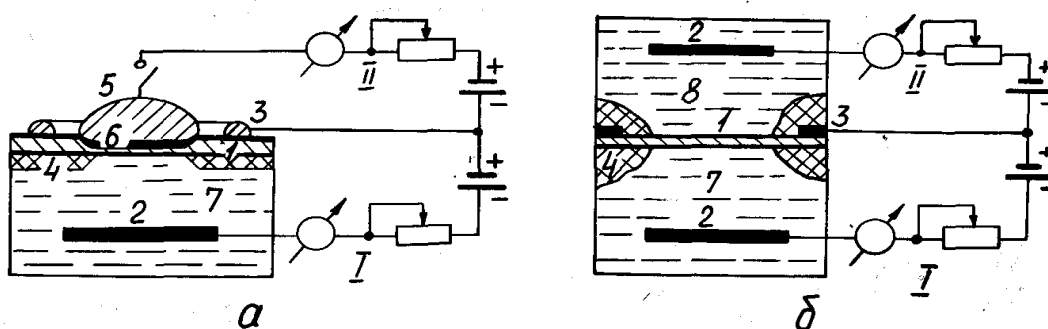
Предельный анодный ток  $i_l^0$  для малолегированного германия *n*-типа также возрастает в следующих случаях: при освещении анодно поляризуемой поверхности образца [12, 13]; при инжекции пазонов (дырок) в объем тонкого анода (толщина образца  $d < L_p$ ) с помощью плоскостного *p-n* перехода или при катодном восстановлении так называемых инжектирующих окислителей на противоположной анодной поверхности образца (рис. 2.3) [12, 14, 15]; при введении непосредственно в электролит инжектирующих окислителей типа феррицианида калия, сульфата церия (IV), перманганата калия, хлорида железа (III), хинона, иода и других [15, 16], а также в присутствии восстановителей типа сульфата ванадия (II), иодида и оксалата калия [12, 16]; с ростом температуры [9, 17].

Увеличение предельного анодного тока при освещении прямо пропорционально (до определенных пределов) интенсивности освещения [12, 13]. Это одно из прямых доказательств участия пазонов в процессе анодного растворения германия, ибо в *n*-типе их концентрация, например  $p = 1 \cdot 10^{10}$  см<sup>-3</sup>, при освещении значительно возрастает за счет генерации квантами света пар  $e^- + e^+$ , допустим, до  $1 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup>, т. е. в 100 раз. При этом **относительное** увеличение концентрации основных носителей электронов пренебрежимо мало:  $s n = n_i^2/p = (2.4 \cdot 10^{13})^2 / 10^{10} = 6 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup> до  $6 \cdot 10^{16} + 1 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup>, т. е. на 0.002 % (для германия  $n_i = 2.4 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup>).

Извлечение (экстракция) валентных электронов через  $p$ - $n$  переход (рис. 2.3, а) или при катодном восстановлении окислителей при включении цепи 2 (рис. 2.3, б) равноценно инжекции пазонов в объем полупроводника (рис. 1.4, ж). Поскольку толщина образца меньше диффузионной длины пазонов, последние почти все достигают противоположной поверхности образца, которая анодно поляризуется через электрическую цепь 1.

Аналогично действуют инжектирующие окислители, добавленные непосредственно в раствор для анодной поляризации полупроводника: отнимая на свое восстановление валентные электроны у поверхностных атомов германия, они инжектируют пазоны. Однако некоторые окислители, например, перекись водорода и бихромат калия, не проявляют или слабо проявляют инжектирующие свойства [1, 2, 15]. Считается, что их восстановление идет преимущественно с участием свободных электронов, т.е. зоны проводимости, как и окисление восстановителей типа ванадия (II) [1, 2]. В последнем случае увеличение анодного тока пропорционально скорости окисления ванадия (II), идущего одновременно с анодным окислением германия. В отличие от ванадия (II) окисление ферроцианид-ионов на германиевом аноде приводит к небольшому уменьшению предельного анодного тока растворения германия  $n$ -типа. Это объясняют конкурирующим потреблением пазонов на окисление ферроцианид-ионов [7].

С увеличением температуры на каждые  $10^\circ\text{C}$  предельный анодный ток германия  $n$ -типа возрастает в 3 раза за счёт тепловой генерации пар  $e^- + e^+$  в полупроводнике [9, 17].



**Рис. 2.3. Схемы анода из тонкого Ge: а) с  $p$ - $n$  переходом; б) с другим электролитом.**  
 1 – тонкий германий  $n$ -типа; 2 – вспомогательный электрод (Pt); 3 – кольцевой омический контакт (Au, Ni); 4 – изоляция; 5 – индий; 6 –  $p$ - $n$  переход; 7 и 8 – электролит в цепи 1 и 2.  
 I и II – электрическая цепь 1 и 2

### Коэффициент умножения анодного тока.

Экспериментально найдено, что увеличение анодного тока в цепи 1 (рис. 2.3) больше, чем ток пазонов (дырок), вызванный генерацией светом [12] или инжекцией их при пропускании катодного тока в цепи 2 [14, 15]. Для тонкого анода из германия  $n$ -типа с плоскостным  $p$ - $n$  переходом увеличение предельного анодного тока в цепи 1 при заданном анодном потенциале (1...3 В) связано с током пазонов, инжектируемых через  $p$ - $n$  переход, следующим соотношением [14]:

$$\Delta i_a = \alpha' i_p, \quad (2.1)$$

где  $\Delta i_a$  – увеличение (приращение) анодного тока в цепи 1;  $\alpha'$  – коэффициент умножения тока,  $\alpha' > 1$ ;  $i_p$  – неравновесный ток пазонов, инжектированных  $p$ - $n$  переходом (эмиттером) через цепь 2 и достигающих поверхности образца, анодно поляризуемой через цепь 1. Для резко несимметричного  $p$ - $n$  перехода ток пазонов  $i_p$  с точностью до 3 % равен току эмиттера, т. е. прямому току в цепи 2, если толщина образца германия в 5...7 раз меньше диффузионной длины пазонов [2, 14]. Увеличение анодного тока в цепи 1, по сравнению с током пазонов, инжектированных с помощью цепи 2 и достигающих поверхности анода, обычно объясняют участием в процессе анодного растворения германия не только пазонов, но и свободных электронов, т. е. зоны проводимости [1, 2, 12, 14]:

$$\Delta i_a = i_p + i_n, \quad (2.2)$$

где  $i_n$  – электронная составляющая анодного тока.

Из уравнений (2.1) и (2.2) для коэффициента умножения тока получается выражение

$$\alpha' = \Delta i_a / i_p = (i_p + i_n) i_p = 1 + i_n / i_p = 1 + m / r, \quad (2.3)$$

где  $m/r$  – отношение электронного и пазонного токов. С учётом умножения предельный анодный ток  $i_{a,l}$  можно выразить через предельный диффузионный ток пазонов (1.72) [2]:

$$i_{a,l} = \alpha' i_{d,p,l} = (1 + m/r) e^2 (D_p / L_p) n_i^2 U_n \rho, \quad (2.4)$$

где индекс  $a,l$  обозначает предельный анодный ток полупроводника  $n$ -типа ( $l$  – limit).

Уравнение (2.4) удовлетворительно описывает (несколько занижает) экспериментальные значения предельного анодного тока при анодной поляризации лишь малолегированного германия  $n$ -типа совершенной кристаллической структуры.

Другие объяснения умножения анодного тока приводятся в п. 2.2.4.

### Явления пробоя.

Дальнейшая анодная поляризация малолегированного германия  $n$ -типа в режиме предельного тока приводит к новому возрастанию анодного тока, что соответствует участку 4 рисунка 1.7, *a*. Анодный потенциал или **напряжение пробоя**  $E_{bd}$  ( $bd$  – break-down) – это то значение электродного потенциала полупроводника  $n$ -типа, при котором начинается быстрое увеличение анодного тока (рис. 1.7, *a*, точка  $\gamma$ ). Потенциал пробоя, как и значения тока, на этом участке анодной кривой плохо воспроизводимы. Они зависят, в частности, от состава электролита, т. е. от его способности растворять продукты окисления полупроводника. В 20...42 % растворе HF взаимосвязь потенциала пробоя с концентрацией донорной примеси  $n = N_D - N_A$  описывается эмпирическим уравнением (в вольтах) [18]:

$$E_{bd} = K/n^x = 8 \cdot 10^9 n^{-0.6}. \quad (2.5a)$$

Возрастание тока объясняется появлением дополнительных пазонов вследствие ударной ионизации атомов полупроводника в сильном электрическом поле ОПЗ при достижении в нём необходимой напряжённости поля  $\xi$ . Теоретически это можно записать так:

$$\xi = E_{bd} / L_1 = E_{bd} / (\epsilon_0 \epsilon_1 kT / e^2 n)^{1/2}; \quad E_{bd} = \xi L_1 = \xi (\epsilon_0 \epsilon_1 kT / e^2 n)^{1/2} = k n^{-0.5}, \quad (2.5b)$$

где  $k = \xi (\epsilon_0 \epsilon_1 kT / e^2)^{1/2}$ . Для германия  $n$ -типа при  $\xi = 2 \cdot 10^5$  В/см  $k = 9.5 \cdot 10^9$  В/см<sup>1.5</sup>.

Пробой обычно начинается в отдельных точках поверхности германия из-за неравномерного распределения примесей и дефектов в монокристалле (локальный пробой). Явление пробоя известно для  $p$ - $n$  перехода при большом обратном смещении. Однако если пробой  $p$ - $n$  перехода сопровождается резким возрастанием тока, разогревом места контакта и его разрушением, то при анодной поляризации германия этого не происходит. При высокой скорости анодного окисления германия в местах пробоя продукты окисления не успевают растворяться и переходить в раствор. Они накапливаются в этих местах на поверхности германия, что повышает омическое сопротивление таких участков и уменьшает скорость анодного растворения германия в местах пробоя. Пробой начинается на других участках. В условиях пробоя значительно уменьшается влияние освещения на анодный потенциал и ток германия  $n$ -типа [13].

### 2.1.3. Анодное окисление германия

#### Выход по току.

При анодной поляризации германия  $p$ - и  $n$ -типа в щелочных и кислых растворах, не содержащих окислителей и восстановителей, анодный ток расходуется на анодное окисление германия. Выделение заметного количества газообразных продуктов не наблюдается в широкой области плотностей анодного тока и даже при высоких анодных потенциалах, когда выделение кислорода возможно. Большинство авторов считает, что германий анодно окисляется до Ge (IV), т. е. на окисление 1 моля германия необходимо затратить четыре фарадея электричества. Выход по току в расчете на анодное окисление германия до Ge (IV), по данным разных авторов, весьма различен: от 95 [19] до 118 % [20].

Наиболее достоверные значения выхода по току получены, по-видимому, В. Рейдом [21] при анодной поляризации германия *p*-типа в 1 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 20\% \text{KI}$  (атмосфера азота). Им проводилось непосредственное иодометрическое определение количества Ge (II), образующегося в растворе при анодном растворении полупроводника, путём окисления его иодом, генерируемом на вспомогательном платиновом электроде в том же растворе. По данным В. Рейда, согласующимися с результатами работы [22], анодное растворение германия при разных, повышенных плотностях анодного тока  $(0.6 \dots 9) \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$  происходит с одинаковым выходом по току: 103.2...104.2 % в расчете на Ge (IV). Если учесть два валентных состояния, до которых анодно окисляется германий, то перерасчет этого выхода по току и непосредственный анализ Ge (II) показывают, что образуются 91.6...93.6% германия (IV) и 6.4...8.4% германия (II). В ацетамидном расплаве германий анодно окисляется преимущественно до германия (II) [23].

### Продукты анодного окисления германия.

Для определения механизма анодного растворения германия важно знать агрегатное состояние, состав и свойства продуктов его анодного окисления, которые зависят от плотности анодного тока, состава раствора, степени окисления германия. При анодной поляризации германия в водных растворах, как правило, образуются кислородные соединения германия: на аноде – твердые оксиды **GeO** и **GeO<sub>2</sub>**; в растворе –  $\text{GeOH}^+ \cdot aq$  (кислые растворы),  $\text{Ge(OH)}_2 \cdot aq$  (нейтральные, щелочные растворы), метагерманиевая кислота  $\text{H}_2\text{GeO}_3$  и ее полимеры (до pH 9),  $\text{HGeO}_3^-$  (при pH 9...12),  $\text{GeO}_3^{2-}$  (pH больше 12) [24].

Компактный, безводный оксид германия (II) **GeO** не растворяется в воде, медленно растворяется в концентрированных серной и хлороводородной кислотах, медленно окисляется дымящей азотной кислотой, кислым раствором перманганата калия, хлорной водой, очень быстро – аммиачным раствором пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Из водных растворов осаждается гидрат оксида германия (II) неопределенного состава **Ge<sub>x</sub>(OH)<sub>2x</sub> · aq** от белого и желтого до темно-коричневого цвета. Он легко образует коллоиды. При 25°C растворимость желтой модификации гидроксида в воде составляет 0,02 моль/л. В 1.07 моль/л растворе  $\text{HClO}_4$  растворимость ее увеличивается в три раза, до 0.06 моль/л, а в 1.17 моль/л NaOH уменьшается до 0.0014 моль/л [25]. В атмосфере азота гидрат оксида германия (II) в воде не окисляется, но окисляется растворенным кислородом воздуха. В водных растворах HF фториды и оксифториды германия (II) не образуются (гидролизуются) [24].

Оксид германия (IV) существует в виде трех модификаций, из которых в водных растворах возможно образование **GeO<sub>2</sub>** α-гексагональной и аморфной модификации или их смеси. По свойствам они близки. При 25 °C растворимость компактной аморфной модификации в воде составляет 0.04... 0.05 моль/л, гексагональной – 0.034...0.042 моль/л. Растворимость свежесозданного гидрата оксида германия (IV) заметно выше, до 0.08 моль/л [24].

В кислой среде при уменьшении pH до 0 растворимость оксида германия (IV) медленно уменьшается (примерно в полтора раза). С увеличением концентрации уксусной, минеральных кислот (кроме растворов HF) до 10...15 моль/л она быстро уменьшается в десятки и сотни раз. Небольшое увеличение растворимости **GeO<sub>2</sub>** при некоторых концентрациях серной, фосфорной, уксусной кислот и особенно в 8 моль/л растворе HCl объясняется образованием комплексных анионов и превращением твердой фазы оксида германия в галогенид [24, 26, 27]. В щелочной среде растворимость **GeO<sub>2</sub>** до pH 12 растет медленно (примерно в 2 раза), а затем быстро увеличивается и в 3 М растворе щелочи она в 10-15 раз больше, чем в чистой воде [26].

Скорость растворения компактной прокаленной **GeO<sub>2</sub>** не зависит от pH и умеренных концентраций кислот и щелочей. При 25 °C она составляет  $1.9 \cdot 10^{-7}$  моль/(см<sup>2</sup>·с) – для аморфной модификации и  $2 \cdot 10^{-9}$  моль/(см<sup>2</sup>·с) – для гексагональной. Процесс растворения **GeO<sub>2</sub>** протекает в кинетической области. Предполагается, что стадией, определяющей процесс растворения, является образование метагерманиевой кислоты из поверхностно-гидратированного германия, идущее с участием молекул воды [26].

По данным работы [28], растворимость **GeO<sub>2</sub>**  $L(\text{GeO}_2)$  линейно растет с увеличением концентрации HF от 0 до 20 моль/л и может быть описана уравнением (моль/л) [3]:

$$L(\text{GeO}_2) = 0.04 + 0.214C_{\text{HF}}, \quad (2.6)$$

где 0.04 – растворимость  $\text{GeO}_2$  в чистой воде, моль/л;  $C_{\text{HF}}$  – концентрация HF, моль/л.

В кислой среде с увеличением концентрации HF состав преобладающей растворимой формы германия (IV) изменяется в ряду:  $\text{H}_2\text{GeO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{GeO}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{GeOF}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{GeF}_6$ , которые могут давать соответствующие анионные формы. При концентрации HF 18...20 моль/л (33... 35 %) твердая фаза из  $\text{GeO}_2$ , превращается в  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{GeOF}_4]$ , выше 24 моль/л – дальше, в  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{GeF}_6]$ ; при этом растворенное количество Ge (IV) становится независимым от концентрации HF, а затем, начиная с концентрации 25 моль/л HF, медленно уменьшается [28].

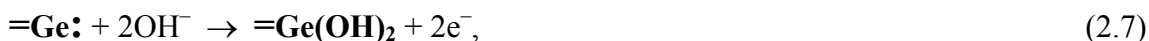
Состояние поверхности анодно поляризованного германия изучалось по кривым катодного заряжения, эллипсометрическим и другими методами [1 – 4]. С увеличением плотности анодного тока и времени анодной поляризации на поверхности германиевого анода увеличивается толщина пленки продуктов его окисления: от нескольких монослоев на свежетравленной поверхности германия (1.5...2.5 нм) до фазового слоя в 4...8 нм. Обычно считается, что эта пленка  $\text{GeO}_2$ . Однако при низких плотностях анодного тока может формироваться пленка, преимущественно состоящая из  $\text{GeO}$ , в том числе в растворах HF, так как  $\text{GeO}$  в этих растворах мало растворим.

## 2.2. МЕХАНИЗМ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ГЕРМАНИЯ

### 2.2.1. Механизм анодного растворения германия до Ge (IV)

#### Схема анодного растворения германия по механизму Тарнера.

Впервые механизм анодного растворения германия был предложен Д. Тарнером [19] на основе заключений в работе [12] и результатов, полученных при определении выхода по току и изучении анодно-катодных кривых заряжения. Из полученных им результатов следовало, что выход по току составляет около 95% (в расчете на германий (IV)) и на катодное восстановление продуктов анодного окисления германия затрачивается в два раза больше электричества ( $0.4 \text{ мКл/см}^2$ ), чем его расходовалось при анодном окислении германия ( $0.2 \text{ мКл/см}^2$ ). Согласно представлениям Тарнера, при растворении германия его поверхность всегда содержит монослой оксида или гидрооксида германия. Так как выделения  $\text{O}_2$  не наблюдалось, то он предположил, что молекулы воды или  $\text{OH}^-$ -ионы электрохимически реагируют с атомами чистой поверхности германия, имеющих несвязанные электроны (на плоскости (100) их два), с переходом этих электронов в зону проводимости:



где  $=$  – две ковалентные связи поверхностного атома германия с его объемом;  $\cdot$  – два несвязанных электрона поверхностного атома; **жирный шрифт** – твердое состояние.

В раствор переходит атом германия, связанный с радикалами гидроксила. При протекании электрохимической реакции ковалентные связи поверхностных атомов с объемными разрываются с участием двух пазонов (дырок):



Эта реакция сопровождается появлением новых поверхностных атомов германия с двумя неспаренными электронами, которые реагируют с  $\text{OH}^-$ -ионами или молекулами воды по реакции (2.7). В растворе ион германия химически реагирует с  $\text{OH}^-$ -ионами:



Итак, по Дж. Тарнеру, суммарная реакция анодного растворения германия, идущая в щелочной среде с участием  $\text{OH}^-$ -ионов, соответствует уравнению:



В кислой и нейтральной среде в реакции участвует вода:





Процесс анодного растворения германия определяется стадией (2.8) и контролируется скоростью подвода пазонов из объема германия к его поверхности.

Схема анодного растворения германия, предложенная Дж. Тарнером, объясняет ряд важных экспериментальных фактов: торможение процесса анодного растворения германия  $n$ -типа, умножение анодного тока при инъекции пазонов, участие молекул воды или  $\text{OH}^-$ -ионов в процессе анодного растворения германия и т. п. Однако эта схема имеет ряд недостатков, из которых основной – коэффициент умножения тока  $\alpha'$  по Тарнеру, согласно уравнению (2.3), должен быть равен точно 2. Экспериментально наблюдаемые его значения всегда меньше 2 и не являются постоянной величиной, так как они зависят от состава электролита, плотности анодного тока, тока пазонов, инжектируемых через  $p$ - $n$  переход, кристаллографической ориентации поверхности германия, интенсивности её освещения и т.п.

#### Схема анодного растворения германия по механизму Геришера.

Ф. Бек и Х. Геришер [7] предложили более детальную, чем Дж. Тарнер, схему анодного растворения германия ориентации (100) (рис. 2.4). Они ввели переменные коэффициенты участия пазонов (дырок) и электронов в отдельных стадиях анодного растворения германия, детально расписали и убедительно объяснили промежуточные стадии.

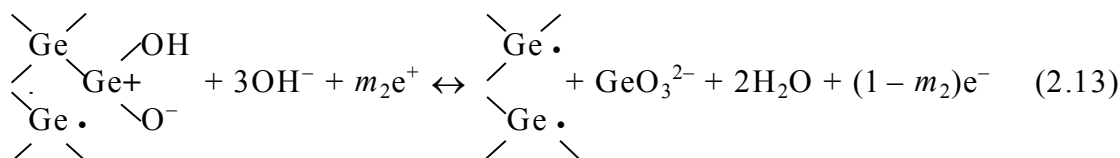
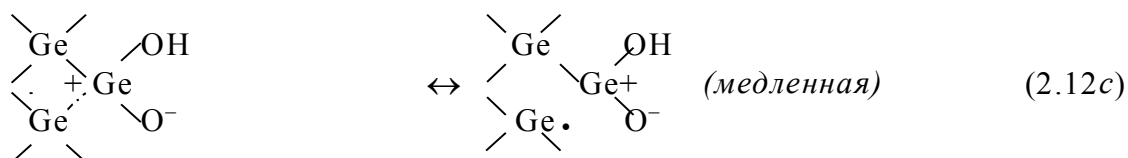
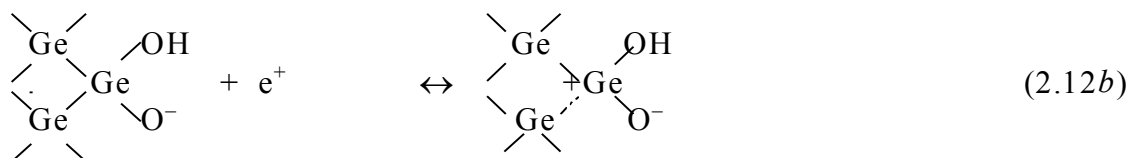
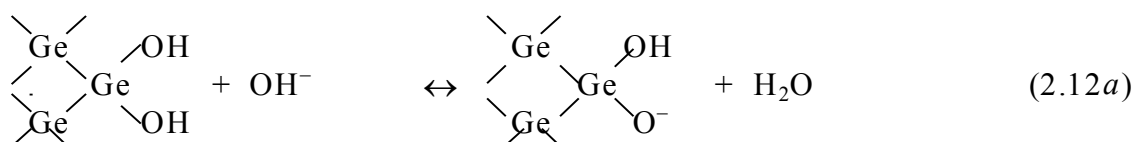
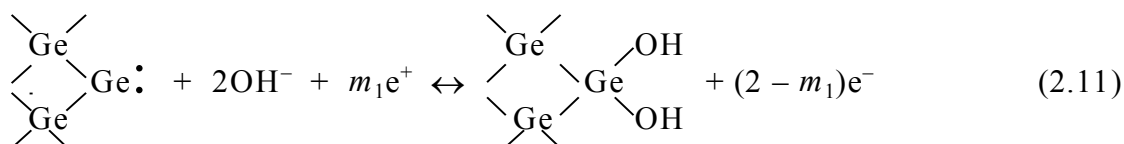


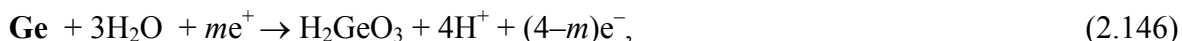
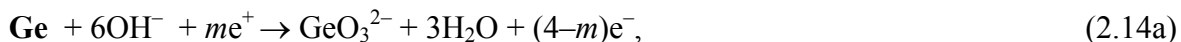
Рис. 2.4. Схема анодного растворения германия до Ge (IV) по Геришеру.

• – электрон; + – пазон; — – ковалентная связь

По их схеме (см. рис. 2.4) реакция (2.11), соответствующая реакции (2.7) по схеме Тарнера, протекает легко и при отрицательных потенциалах. Последующий разрыв одной из двух оставшихся ковалентных связей поверхностного атома германия требует высокой энергии активации. Разрыв облегчается при диссоциации поверхностных гидроксильных групп (2.12a) с участием  $\text{OH}^-$ -ионов в щелочной среде и молекул воды в нейтральной и кислой средах. Отрицательный радикал кислорода способствует появлению пазона (дырки) на одной из

двух ковалентных связей поверхностного атома (стадия 2.12b), точнее, уходу одного из двух валентных электронов на вакансию в объеме полупроводника (рис.1.4, случай c). Локализация пазона  $e^+$  на одной из ковалентных связей атома полупроводника, приводит, наконец, к разрыву этой связи, благодаря тепловым колебаниям решетки (2.12c). Эта стадия считается наиболее затрудненной, определяющей скорость всего анодного процесса растворения германия. Образующийся германий (III) неустойчив, и реакция (2.13) протекает легко.

Суммарные реакции анодного растворения германия по схеме Геришера:



где  $m$  – доля тока пазонов в общем, анодном токе растворения Ge,  $m = m_1 + m_2 + 1$ . Эта доля – величина переменная. Она зависит от условий анодного растворения германия.

Приведенная на рисунке 2.4 схема анодного растворения германия наиболее признана и обычно называется схемой Геришера. По сравнению со схемой Тарнера, в ней учтена переменная величина тока умножения и, что весьма важно, подробно объясняются детали отдельных стадий процесса. Особенно интересна, на наш взгляд, идея (она используется в теории коррозии) о влиянии отрицательно заряженной частицы раствора (кислорода  $\text{O}^-$ ), сорбированной на поверхности полупроводника, на появление дефекта (пазона) в одной из ковалентных связей поверхностного атома полупроводника.

Для процесса растворения германия, контролируемого стадией (2.12c), наклон тафелевского участка анодной кривой  $b_a = \Delta E_a / \Delta \lg i_a$ , при 25 °C и  $\alpha = 1$  должен составлять около 0.06 В, а при  $\alpha = 0.5$  – около 0.12 В.

## 2.2.2. Механизм анодного растворения германия до Ge (II)

Несмотря на ряд достоинств, схема Геришера не предусматривает возможности анодного окисления германия и перехода его в раствор в двухвалентном состоянии, не объясняет природы коэффициента умножения тока и его зависимости от различных факторов, не соответствует завышенным значениям наклона тафелевских участков анодной кривой, их зависимости от состава раствора, особенно в монорастворах HF. В работе [3] изложены представления, дополняющие схему Геришера и объясняющие ряд новых экспериментальных данных. Они учитывают анодное окисление и растворение германия одновременно до германия (II) и германия (IV) по двум *параллельным* реакциям:



### Схема анодного растворения германия до двухвалентного состояния.

Реакция (2.15), как и реакция (2.16), суммарная. Она проходит через ряд последовательных стадий. На рисунке 2.5 приведена наиболее вероятная, детальная схема анодного растворения германия до Ge (II) в кислых и нейтральных растворах. Ориентация поверхности анода (плоскость (011)) выбрана параллельной оси одной из четырех тетраэдрических ковалентных связей двух поверхностных атомов полупроводника. Остальные три связи каждого из этих двух поверхностных атомов и всех им подобных распределены следующим образом: одна связь – с атомом германия в его объеме (объемная связь), вторая связь – с другим поверхностным атомом германия (поверхностная связь), третья связь, обращенная в раствор, разорвана в предыдущей реакции и несет один несвязанный электрон.

Особенности схемы, представленной на рисунке 2.5: образование двойной ковалентной связи между соседними атомами полупроводника из-за спаривания поверхностных электронов, появившихся в предыдущей стадии разрыва ковалентных связей (стадия 1); сорбция молекул воды (стадия 2), их диссоциация до  $\text{OH}^-$  и  $\text{O}^{2-}$  (стадии 2б, 3а–3б) и непосредственное участие последних в электрохимических актах окисления полупроводника (стадии 3а–3г), в том числе контролирующую

щей стадии 3б; анодное окисление полупроводника с участием в первичном акте только пазонов (дырок); образование и переход в раствор димерных частиц Ge (II) – Ge<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·aq (стадия 4).

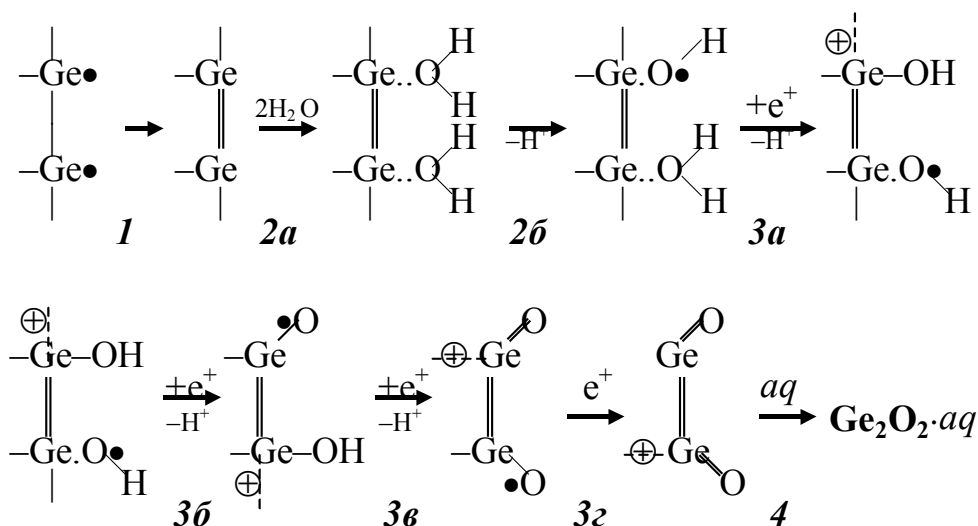


Рис. 2.5. Схема анодного растворения германия до германия (II).

1, 2а, 2б, 3а, 3б, 3в, 3г, 4 –стадии процесса растворения германия.

• – электрон, ⊕ – дырка, ... – адсорбционная связь, — – валентная связь

Преимущественное анодное окисление германия до Ge (II) и переход в раствор сольватированных димерных (в общем случае – полимерных) молекул оксида германия (II) Ge<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·aq или Ge<sub>x</sub>(OH)<sub>2x</sub>·aq необходимо ожидать при небольших перенапряжениях, т. е. малых плотностях анодного тока. В этих условиях реакции низкого порядка более вероятны, а разрыв четырех ковалентных связей вместо восьми при образовании Ge<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·aq требует меньших энергетических затрат. Полимеризация характерна для соединений германия (II), в том числе для его оксида [24]. С ней, возможно, связан переход окраски гидратированного GeO·aq из желтой в коричневую [25].

Как показывают экспериментальные данные, в кислых и нейтральных водных растворах анодное растворение германия идет с участием молекул воды. Исключение из этого, по-видимому, составляют концентрированные растворы HF при повышенных плотностях анодного тока. Однако при малых плотностях тока, где анодное окисление германия преимущественно должно идти до Ge (II), этот анодный процесс и в растворах HF, очевидно, также связан с участием молекул воды, а не HF, поскольку фторид германия (II) в водных растворах не существует (гидролизует). Кроме того, при малых перенапряжениях (рис. 2.1, участок 1) увеличение концентрации HF усиливает торможение (перенапряжение) анодного процесса, по-видимому, вследствие конкурирующей адсорбции на германии молекул HF (или H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) вместо молекул воды. Учитывая это, в схеме анодного растворения германия до Ge (II) нами показано участие только молекул воды (рис. 2.5).

#### Характеристика стадий процесса анодного растворения германия до Ge (II).

**Стадия 1** – образование двойной связи между соседними поверхностными атомами германия за счет спаривания несвязанных электронов, появившихся при одновременном разрыве (см. стадии 3в и 3г) последних связей у двух предшествовавших атомов. Это один из параллельных процессов, наиболее вероятный при малых перенапряжениях. Ему способствуют: близкое энергетическое состояние электронов в предыдущей и новой, двойной связи; экранирование образующихся активных свободных связей атомами полупроводника, переходящими в раствор; градиент электрического поля, направляющего несвязанные электроны в полупроводник. Данная стадия протекает очень быстро, так как время жизни несвязанных электронов мало (микросекунды).

**Стадия 2** – сорбция молекул воды на поверхностных атомах германия без (стадия 2а) или с их частичной диссоциацией и отводом  $H^+$ -ионов в объем раствора (стадии 2б; 3а). В щелочной среде стадии 2, 3а и 3г протекают легче, как минимум по двум причинам:  $OH^-$ -ионы могут непосредственно сорбироваться на поверхностных атомах положительно заряженного полупроводника, чему способствует их кулоновское взаимодействие;  $OH^-$ -ионы, связывая  $H^+$ -ионы поверхностных групп, образуют радикалы  $-O^\cdot$ , концентрация которых определяет скорость контролирующей стадии 3в. Стадия 2 протекает значительно медленнее стадии 1, поскольку требуется время на ориентацию полярных молекул воды и их диссоциацию. Однако это быстрая химическая стадия, так как энергии активации процессов адсорбции и диссоциации относительно невелики.

**Стадия 3** – собственно электрохимическая стадия, механизм которой аналогичен реакциям (2.12а) – (2.12в) в схеме Геришера. Она состоит из ряда последовательных реакций (рис. 2.5), которые в общем случае могут совпадать и не совпадать во времени для отдельных атомов полупроводника, объединенных двойной связью; последнее предусмотрено схемой. Появление пазона (дырки) в поверхностной ковалентной связи, т. е. уход одного из двух валентных электронов этой связи в объем полупроводника, происходит под воздействием внешнего электрического поля (положительный заряд в полупроводнике) и поля отрицательно заряженных частиц:  $OH^-$  (стадии 3а, 3б) или  $-O^\cdot$  (стадии 3в и 3г). Образование химической связи между этими частицами и поверхностным атомом полупроводника является, по-видимому, главной причиной появления дефекта в ковалентной связи (пазона) и, особенно, последующего полного разрыва этой связи. Второй электрон объемной ковалентной связи после ее разрыва в стадии 3г или 4 на очень короткое время локализуется у вновь образовавшегося поверхностного атома полупроводника, и далее с его участием может протекать стадия 1 (рис. 2.5).

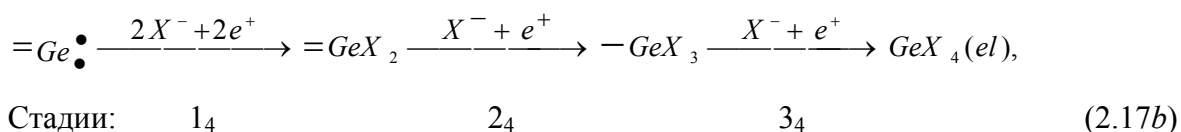
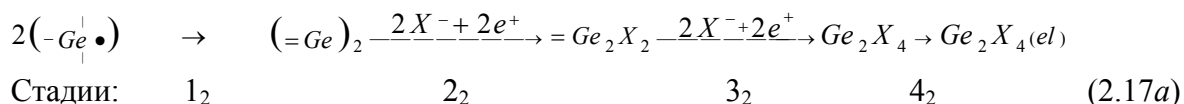
Электрохимические реакции в стадии 3 требуют высокой энергии активации, однако, она должна быть различной для каждой реакции этой стадии. Так, в реакциях 3а и 3б частица раствора воздействует на электроны поверхностной ковалентной связи при непосредственном контакте, т. е. на расстоянии, близком к диаметру частицы. В этих стадиях, по-видимому, достаточно отрицательных  $OH^-$ -ионов, чтобы образовать химическую связь с поверхностным атомом германия и вызвать появление пазона в ковалентной связи, что равноценно отщеплению валентного электрона из этой связи.

Реакцией, определяющей весь процесс анодного окисления германия до Ge (II), должна быть реакция 3в. Она наиболее затруднена, так как связана с отторжением валентного электрона одной или двух ковалентных связей, соединяющих с объемом полупроводника два частично окисленных поверхностных атома, жестко объединенных двойной связью. Эти объемные внутренние связи экранированы поверхностными атомами полупроводника, и частицы раствора – их отрицательное силовое поле – не могут воздействовать на электроны этих связей так, как при непосредственном контакте. По-видимому, стадия 3в (рис. 2.5) может протекать лишь при наличии у поверхностного атома полупроводника радикала  $-O^\cdot$ , создающего наиболее сильное отрицательное поле. Последующий окончательный разрыв этой связи (стадия 3г) сопровождается существенным отклонением атомов полупроводника, объединенных двойной связью, от тетраэдрической конфигурации кристаллической решетки германия. Это приводит к относительно быстрому разрыву второй объемной ковалентной связи (стадии 3г и 4).

**Стадия 4** – гидратация димера (в общем случае – полимера) оксида германия (II) и перевод его в объем раствора. Эта стадия, очевидно, не может контролировать суммарный процесс при весьма малых плотностях анодного тока. При более высоких плотностях германий преимущественно окисляется до Ge (IV), а  $GeO_2$  слабо, но растворим в воде.

### 2.2.3. Общая схема анодного растворения германия

Общий процесс анодного растворения германия можно записать в виде следующих двух параллельных схем (с анионом  $X^-$ ):



где  $\cdot$  – несвязанные электроны; (el) – частицы, перешедшие в электролит.

Параллельный процесс анодного растворения германия по схеме (2.17a) соответствует суммарной реакции (2.15) и процессу анодного растворения германия до Ge (II) по схеме, приведенной на рисунке 2.5. При этом стадия 1<sub>4</sub> эквивалентна стадии 1 схемы (рис. 2.5), стадия 2<sub>2</sub> – стадиям 2a, 2б, 3a, 3б; стадия 3<sub>2</sub> – стадиям 3в, 3г; стадия 4<sub>2</sub> – стадии 4.

Параллельный процесс по схеме (2.17b) соответствует реакции (2.16) и процессу анодного растворения германия по схеме Геришера (рис. 2.4). Соответственно стадия 1<sub>4</sub> – это стадия 2.11 схемы Геришера, стадия 2<sub>4</sub> – стадии 2.12a – 2.12в, стадия 3<sub>4</sub> – стадии 2.13.

Процессы (2.17a) и (2.17b) – крайние случаи анодного растворения германия или в виде димерных молекул германия (II), или мономолекул германия (IV). В общем случае возможно анодное окисление и растворение германия до других полимерных частиц, а также сочетание стадий процессов (2.17a) и (2.17b) в иной последовательности, например, по схемам: стадии 1<sub>2</sub> → 1<sub>4</sub> → 2<sub>4</sub> → 3<sub>4</sub>, стадии 1<sub>2</sub> → 2<sub>2</sub> → 2<sub>4</sub> → 3<sub>4</sub> и т. п.

Особо необходимо отметить следующее. На наш взгляд, в водных растворах стадии анодного окисления германия и, по-видимому, других полупроводников и металлов идут с обязательным участием, во-первых, ионов OH<sup>-</sup> и радикала –O<sup>-</sup>, во-вторых, пазонов, т. е. с отторжением электрона из валентной связи поверхностного атома анода. Появление дефекта в ковалентной связи поверхностных атомов анода (пазона) может быть обусловлено не только влиянием сильного отрицательного поля радикала –O<sup>-</sup>, но и диффузионным током пазонов (дырок) и процессами их генерации: в электрическом поле на поверхности анода и в ОПЗ, при освещении, восстановлении инжектирующих окислителей и т. п. Необходимые для реакции гидроксильные ионы могут содержаться в достаточном количестве в растворе (щелочном) или могут образовываться на поверхности анода в процессе диссоциации воды, превращаясь при образовании оксидов в связанные радикалы –O<sup>-</sup>. В схеме (2.17) в стадиях растворения продуктов анодного окисления полупроводника (стадия 4<sub>2</sub> или 3<sub>4</sub>) кроме OH<sup>-</sup>-ионов и воды могут участвовать другие растворители оксидов и соединения, образующие с ионами германия более прочные комплексы, чем аквакомплексы.

#### 2.2.4. Природа коэффициента умножения тока

Коэффициент умножения тока можно объяснить на основе молекулярного механизма реакций, учитывая, что анодное растворение германия идет одновременно до Ge (II) и Ge (IV) по двум параллельным процессам (2.15) и (2.16) или (2.17a) и (2.17b), которые отражают общее число зарядов, участвующих в анодном окислении германия.

На анодное окисление 1 моля германия по реакции (2.15) требуется 2F количества электричества, по реакции (2.16) – 4F, в смешанном случае:

$$Q = f_2 2F + (1 - f_2) 4F = (1 - 0.5 f_2) 4F, \quad (2.18)$$

где  $f_2$  – доля реакции (2.15) в суммарной анодной реакции; F – число Фарадея.

**Коэффициент умножения тока**  $\alpha'$  можно представить как отношение максимально возможного количества электричества 4F, потребляемого при анодном окислении германия по реакции (2.16), к количеству электричества, потребляемого в смешанном случае:

$$\alpha' = 4F/Q = 1/(1 - 0.5 f_2). \quad (2.19)$$

То же самое выражение получим, если вместо количества электричества взять отношение максимальной плотности анодного тока, соответствующей реакции (2.16), к плотности

анодного тока, соответствующей смешанному случаю (при заданном значении анодного перенапряжения). Решая уравнение (2.19) относительно  $f_2$ , получим взаимосвязь:

$$f_2 = 2[1 - (1/\alpha')]. \quad (2.20)$$

Скорость протекания реакций (2.15) и (2.16) и их вклад в общий анодный ток должны зависеть от условий электролиза. Преимущественному анодному растворению германия до Ge (II) по реакции (2.15) способствуют низкое анодное перенапряжение, темнота, восстановительные и органические среды. Наоборот, воздействие на анодно поляризованный германий освещения и температуры, ослабление ковалентных связей поверхностных атомов тонкого анода при экстракции валентных электронов (инъекции пазонов) через  $p$ - $n$  переход или при восстановлении инжестирующих окислителей, увеличение падения напряжения на границе полупроводник – электролит с ростом плотности анодного тока (или перенапряжения) и т. п. увеличивает число дефектов в ковалентных связях (пазонов) и облегчает непосредственное анодное окисление атомов полупроводника по реакции (2.16) до германия (IV) и, следовательно, уменьшает долю реакции (2.15). Это приводит к уменьшению коэффициента умножения тока, измеренного в условиях таких воздействий. Поэтому коэффициент умножения тока – переменная величина, которая не может быть больше двух, если исключено одновременное анодное окисление и растворение германия до малоустойчивого Ge (I).

Наиболее достоверное максимальное значение  $\alpha' = 1.65$ , по-видимому, получено Ю.В. Плесковым [14] в 1 н. растворах серной кислоты и гидроксида калия в темноте при малых токах инъекции пазонов (дырок) через  $p$ - $n$  переход и постоянном анодном потенциале германия в цепи I (рис. 2.3, а).

Значение потенциала неполяризованного германиевого электрода может быть объяснено, если допустить, что доля соединений германия (II), участвующих в потенциалопределяющих реакциях, составляет  $f_2 = 0.8$  или  $\alpha' = 1.67$ , что согласуется с максимальным значением коэффициента умножения  $\alpha' = 1.65$ . При увеличении тока инъекции пазонов через  $p$ - $n$  переход больше  $0.3 \text{ мА/см}^2$  коэффициент умножения анодного тока начинает падать: сначала – быстро, а затем – медленнее, уменьшаясь при плотности анодного тока около  $5 \dots 8 \text{ мА/см}^2$  до  $1.03$  [14]. Это соответствует  $f_2 = 0.06$ , или 6 % германия окисляется до двухвалентного состояния. По данным В. Рейда [21], при анодном токе  $6 \dots 90 \text{ мА/см}^2$  анодное растворение германия идет с образованием 6.4 – 8.4 % германия (II), т. е.  $\alpha' = 1.03 - 1.05$ . Эти примеры подтверждают взаимосвязь коэффициента умножения тока с относительным вкладом в суммарную реакцию реакций окисления германия до Ge (II) и Ge (IV).

### 2.2.5. Механизм анодного растворения германия в растворах HF

Растворы HF представляют особый интерес, так как широко используются для химического и анодного растворения германия, кремния и других полупроводников. Данные, приведенные в п. 2.1 (рис. 2.1, п. 2.1.3) и в работе [10], позволяют сделать ряд заключений о механизме анодного растворения германия в зависимости от концентрации HF и анодного перенапряжения (анодного тока).

В водных растворах с любой концентрацией HF при перенапряжении меньшем 0.15 В стадией, контролирующей процесс анодного растворения германия, по-видимому, является электрохимическая реакция его окисления до Ge (II), соответствующая стадии 3в (рис. 2.5):



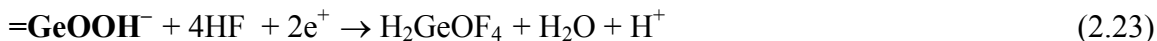
Эта стадия не включает участие HF или фторид-ионов и согласуется с числом зарядов  $n \approx 1$ , определяемым из наклона кривых  $\eta$ ,  $\lg i_a$  (рис. 2.1, участок 1):  $b_a = \Delta\eta_a / \Delta\lg i_a = 0.10 \dots 0.12 \text{ В} = 0.059 / (\alpha n)$ , если принять  $\alpha = 0.5$ .

При анодном перенапряжении, большем 0.15 В, ускорение процесса анодного растворения германия связано с его окислением до германия (IV). В децимолярных растворах HF, для которых при перенапряжении больше 0.15 В (рис. 2.1, участок 2) наклон анодных кривых  $b$  составляет  $0.10 \dots 0.12 \text{ В}$  ( $n \approx 1$  при  $\alpha = 0.5$ ), а порядок реакции по HF близок к нулю, контроли-

рующая реакция анодного растворения германия соответствует контролирующей стадии в схеме Геришера (рис. 2.4, стадия (2.12с):



С увеличением концентрации HF уменьшается наклон анодных кривых. При  $\alpha = 0.5$  это соответствует увеличению числа зарядов в контролирующей стадии, т. е. объединению в одной стадии ряда реакций. В концентрированных растворах HF в присутствии постороннего электролита реакция



отвечает  $b = 0.06$  В ( $n \approx 2$  при  $\alpha = 0,5$ ) и порядку реакции по HF  $\approx 4$  [10].

В 25 моль/л *монокрystalлах* HF, когда наклон кривых уменьшается до 0.03 В ( $n = 4$  при  $\alpha = 0.5$ ), а порядок реакции по HF увеличивается до 5...6, процесс описывает реакция:

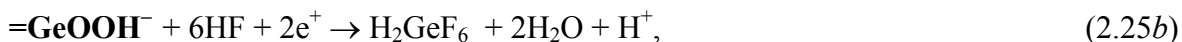


Лишь в этом предельном случае нами предполагается возможность участия HF, точнее ионов  $\text{HF}_2^-$  и  $\text{F}^-$  вместо ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{O}^{2-}$  в начальных стадиях анодного окисления германия. Эта возможность связана с достаточно высокой напряженностью электрического поля, которую создают ионы  $\text{HF}_2^-$  и  $\text{F}^-$ . Так, у иона  $\text{F}^-$  с радиусом 0,133 нм она лишь в 1.6 меньше, чем у иона  $\text{O}^{2-}$  с радиусом 0.146 нм.

Однако электродный процесс вместо реакции (2.24) может также состоять из начальной стадии, протекающей с участием ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{O}^{2-}$ :



и последующей стадии, протекающей с участием HF:



когда константы скоростей этих реакций близки.

### 2.3. АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ КРЕМНИЯ

В настоящее время кремний – основной материал электронной промышленности. Он, как и германий, является представителем элементных полупроводников.

Электрохимическое поведение кремния и германия, связанное с полупроводниковыми свойствами, аналогично лишь в общих чертах. Уже первые исследователи анодного поведения полупроводникового кремния А. Улир (1956), Р.Ф. Шмидт с сотрудниками (1957), Д.Р. Тарнер (1958), Дж. Флинн (1958), Е.А. Ефимов и И.Г. Ерусалимчик (1960), Е.Н. Палеолог с сотрудниками (1960), С.О. Изидинов с сотрудниками (1960) и другие отметили своеобразие электрохимического поведения кремния, обусловленное, в первую очередь, его высокой химической активностью и большей шириной запрещенной зоны (1.11 эВ при 300 К). В большинстве растворов кремний легко пассивируется вследствие образования на его поверхности оксидной пленки из  $\text{SiO}_2$ , которая имеет высокое сопротивление и мало растворима в воде и кислотах. Концентрированные растворы щелочи разъедают кремний с образованием растворимого силиката и выделением водорода.

Ранние данные по электрохимии кремния обобщены в работах [1, 2, 29-35].

Интересно, что анодная поляризация кремния, например, в 10 моль/л растворе КОН уже при перенапряжении 0.1...0.2 В не ускоряет, а подавляет саморастворение кремния, а при перенапряжении 0.4...0.5 В анодный ток растворения кремния уменьшается почти в 10 раз [1, 2, 29].

При исследовании механизма анодного растворения кремния и для выявления влияния на эти процессы его полупроводниковых свойств обычно используют растворы HF и некоторых фторидов. В этих растворах влияние пассивационных явлений обычно устраняется, так как оксиды кремния (IV), взаимодействуя с фторид-ионами, образуют растворимые фторсиликаты аммония, натрия, сильную кремнийфтороводородную кислоту.

### 2.3.1. Анодное растворение кремния *p*-типа в растворах HF

#### Общий вид поляризационной кривой.

Графическая зависимость потенциала от анодного тока при поляризации кремния *p*-типа и высоколегированного *n*-типа ( $n > 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) в растворах HF имеет S-образную форму, а в координатах  $i - E$  N-образную форму. Это характерно для пассивационных явлений.

На рисунке 2.6 приведен типичный вид анодной кривой [30]. Она состоит из трёх участков. На участке 1, от точки *a* до точки *c* (первая восходящая ветвь), анодный ток увеличивается с ростом потенциала. На участке 2, от точки *c* до точки *e*, с увеличением потенциала ток сначала уменьшается или остается постоянным (нисходящая ветвь до точки *d*), затем медленно увеличивается (наблюдаются осцилляции тока). На участке 3 от *e* до *f* (вторая восходящая ветвь *ef*) ток резко возрастает при неизменном или несколько уменьшающемся потенциале. Конкретные значения максимума и минимума тока и тех потенциалов, при которых они отмечаются, существенно зависят от концентрации HF и условий эксперимента: скорости поляризации, перемешивания раствора, его температуры и т.п. [30-32]. Наибольший интерес представляет участок 1, затем – участок 2.

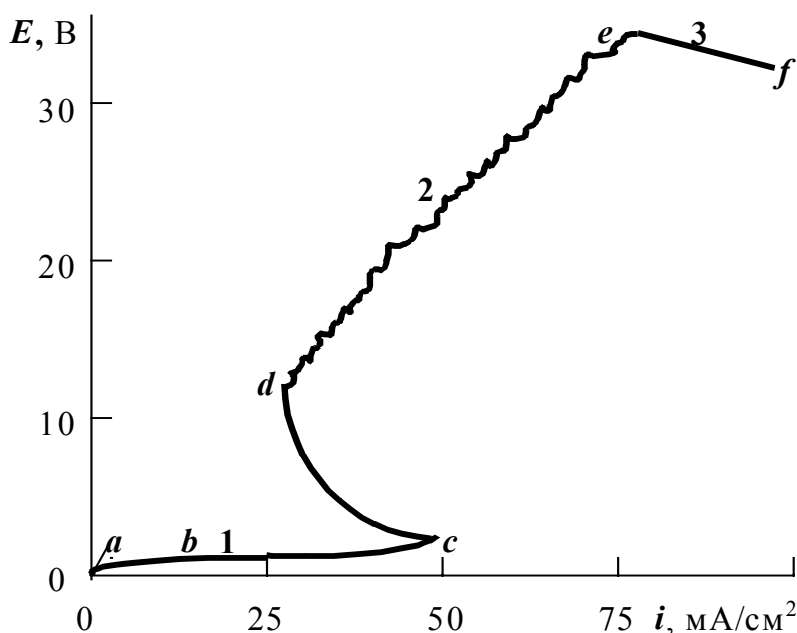


Рис. 2.6. Типичный вид анодной кривой  $E, i$  для горизонтального кремния *p*-типа при его анодной поляризации в 2.5 моль/л растворе HF. 25 °С [30]

**Участок 1.** На этом участке, примерно до плотности тока  $10^{-3} \text{ А/см}^2$  (до точки *b*), зависимость  $E, i$  описывается уравнением Тафеля (1.35а). Наклон части участка *ab*, линейного в координатах  $E - \lg i$ , составляет 0.1 и 0.06 В соответственно при концентрации HF 2.5 [34, 35] и 10 моль/л [32]. При более высокой плотности анодного тока (участок *bc*) начинается выделение водорода, зависимость  $E, i$  отклоняется от тафелевской и становится близкой к линейной, характерной для омической поляризации (сопротивление границы раздела кремний – электролит порядка 50...100 Ом/см<sup>2</sup>) [31, 36]. В концентрированных растворах HF на кремниевом аноде образуется рыхлая коричневая пленка толщиной до нескольких десятых миллиметра [30, 32].

Максимальная, по Тарнеру критическая, плотность тока на участке 1 (рис. 2.6, точка *c*) – непостоянная величина. Она прямо пропорциональна концентрации HF, линейно увеличивается с температурой, обратно пропорциональна (в 1/4 степени) вязкости раствора. По нашей оценке согласно данным [30, 31] при 25°C критическая плотность тока следует уравнению:  $i_c = (15...20) C_{HF}$ , мА/см<sup>2</sup>, где  $C_{HF}$  выражена в моль/л.

#### Продукты анодного окисления кремния до критической плотности тока.

**Коричневая пленка.** Она пориста, имеет низкую проводимость, слабо связана с анодом. Наиболее благоприятные условия ее получения: горизонтально расположенный кремниевый анод, концентрированные, неперемешиваемые растворы HF (20-25 моль/л), ток 0.2 А/см<sup>2</sup> [30]. Кусочки пленки, отделившись от кремния, всплывают на поверхность раствора.



После высушивания они медленно реагируют с водой, этанолом, толуолом с выделением водорода, очень быстро взаимодействуют с  $\text{H}_2\text{O}_2$ , бурно – с азотной кислотой. По данным химического анализа, эта пленка содержит 85...92 % кремния и 3,8...4 % фтора [32]. Рентгеноструктурные исследования показали, что пленка аморфна. Спектроскопическими измерениями в инфракрасной области [37] установлено, что большинство атомов кремния, входящих в эту пленку, образует гидридные связи.

Л. Улир [36] нашел, что при образовании такой пленки эффективная валентность кремния в продуктах его анодного окисления составляет  $2.0 \pm 0.2$ . По данным кулонометрического анализа и взвешивания кристалла кремния и пленки авторы работы [32] заключили, что анодное растворение кремния в этих условиях происходит через двухвалентное состояние, причем около 20 % анодно окисленного кремния расходуется на образование пленки, а около 80 % переходит в раствор. В разбавленных растворах  $\text{HF}$  участок 1 существенно сужается: до  $\leq 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  и перенапряжения 0.2...0.3 В. Рыхлая пленка не образуется, хотя водород по-прежнему выделяется.

**Водород.** Его выделение при анодной поляризации кремния – необычное явление, невозможное при протекании анодной электрохимической реакции. Оно продолжается некоторое время после отключения анодного поляризующего тока [32]. Эти факты говорят о том, что водород образуется в результате чисто химической реакции при восстановлении протонов продуктами частичного анодного окисления кремния или при разложении гидридов. Подробнее это явление обсуждается в п. 2.3.3.

**Участок 2.** Он начинается после достижения критической плотности тока (рис. 2.6, точка *c*). На участке 2 прекращается выделение водорода, перестает образовываться рыхлая пленка, наблюдается электрополирование кремния. На основании этих фактов Д. Тарнер [30, 31] заключил, что при критической плотности анодного тока контроль процесса анодного растворения кремния переходит из области химической в область диффузионной или смешанной кинетики, на поверхности кремния образуется очень тонкая и плотная пленка  $\text{SiO}_2$  (вероятно менее 10 нм). Электрополирование кремния происходит путем растворения этой пленки в ее реакции с  $\text{HF}$ . Молекулы  $\text{HF}$  при этом расходуются сразу, как только они достигнут поверхности анода. Наблюдаются осцилляции тока и потенциала. Лучшие условия полирования – минимум тока (точка *d*), что соответствует максимальному сопротивлению ячейки 1...5 кОм/см, которое больше в концентрированных растворах  $\text{HF}$ .

**Участок 3.** Он проявляется при высоких анодных потенциалах (десятки вольт), начиная с непрерывного выделения кислорода и быстрого роста тока. Раствор разогревается, электрополирования кремния не происходит.

### 2.3.2. Анодное растворение кремния *n*-типа

В случае анодной поляризации малолегированного кремния *n*-типа логарифмическая зависимость потенциал – ток при плотности тока около  $10^{-5} \text{ A/cm}^2$  переходит в параболическую (квадратичную). Анодное перенапряжение быстро возрастает с увеличением тока, т. е. выявляется предельный анодный ток. Напряжение пробоя и скорость изменения перенапряжения с током увеличиваются с ростом удельного сопротивления кремния *n*-типа, т. е. с уменьшением в нём концентрации донорной примеси [35]. Последнее отличает анодное поведение *n*-кремния от *n*-германия.

Предельный анодный ток малолегированного кремния *n*-типа, как и германия, возрастает с увеличением интенсивности освещения, при инжекции пазонов через *p-n* переход, в присутствии инжектирующих окислителей и т. п. [1, 2]. Эти факты, а также данные опытов с использованием тонкослойного *p-n* перехода показывают, что анодное растворение кремния почти полностью (99,9 %) идет с участием пазонов (дырок), т.е. через валентную зону [32]. Однако, в отличие от германия, предельный анодный ток даже у малолегированного кремния *n*-типа в тысячи раз больше предельного диффузионного тока пазонов, рассчитанного по уравнению (1.72). Дж. Флинн пришел к мысли, что пазоны, необходимые для анодного растворения кремния, генерируются в ОПЗ полупроводника так же, как они генерируются в *p-n* – переходе при больших обратных смещениях [17].

Подробнее о природе предельного анодного тока описано в п. 2.5.

### 2.3.3. Механизм анодного растворения кремния в концентрированных растворах HF

#### Механизм анодного растворения кремния по Тарнеру.

Чтобы объяснить экспериментальные данные, в частности накопление на кремниевом аноде коричневой аморфной плёнки и выделение водорода на **участке 1**, Дж. Тарнером [30, 31] впервые был предложен ряд электрохимических и химических уравнений реакций растворения кремния при его анодной поляризации в концентрированных растворах HF. До критической плотности тока анодное окисление кремния по Тарнеру происходит до фторида кремния (II), а не до его оксида, как предполагал А. Улир и другие учёные:



где по заключению авторов [32]  $n = 2$ .

Фторид кремния (II), образующийся как промежуточный продукт, неустойчив и быстро диспропорционирует по химической реакции (*курсив* – газообразное состояние)



Фторид кремния (IV) – газ, но из раствора он не выделяется, очевидно, из-за достаточно быстрой его реакции с HF:



Кремний, накапливающийся на аноде в виде пористой пленки, медленно реагирует с водой, выделяя водород:

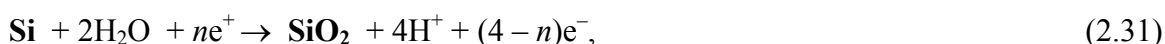


Оксид кремния быстро растворяется в концентрированных растворах HF:



По Д. Тарнеру, пленка кремния растет на поверхности кремния потому, что она медленно реагирует с водой и, кроме того, в концентрированных растворах HF скорость подвода молекул воды к поверхности анода может оказаться недостаточной.

В области электрополирования (**участок 2**) процесс анодного растворения кремния складывается: 1) из суммарной электрохимической реакции анодного окисления кремния, механизм которой аналогичен механизму Геришера (рис. 2.4),

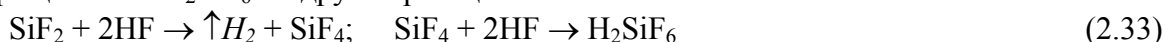


где  $n = 4$  [32], 2) из суммарной химической реакции растворения оксида:

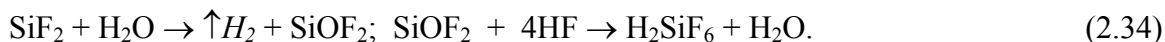


#### Механизм анодного растворения кремния по Меммингу и Швандту.

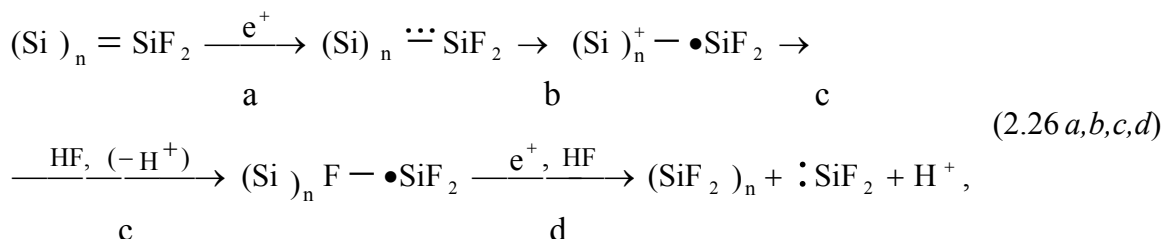
Р. Мемминг и Г. Швандт [32], в отличие от Д. Тарнера, во-первых, пришли к заключению, что обильное выделение  $\text{H}_2$  при анодной поляризации кремния нельзя объяснить одной медленной реакцией кремния с водой (2.29). Используя данные анализа, выхода по току, они приняли, что около 40 % неустойчивых молекул  $\text{SiF}_2$ , образующихся в концентрированной HF в начальный период (**участок 1**), диспропорционируют по реакции (2.27), а около 60 % их превращаются в  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  по другой реакции:



или



Во-вторых, для реакции (2.26), т. е. для анодного окисления кремния до Si (II) в концентрированных растворах HF (рис.2.6, участок *ab*), они предложили детальную схему:



где  $(\text{Si})_n$  – внутренние атомы кремния;  $\cdots$  – одноэлектронная связь;  $-$  и  $=$  – одинарная и двойная ковалентная связь;  $\bullet$  – электрон;  $:$  – два несвязанных электрона.

Р. Мемминг и Г. Швандт [32] предположили, что стадия *a* (2.26*a*) начинается на поверхности, покрытой связанным фтором ("фторидная" поверхность) и идет с участием пазона (дырки)  $e^+$ . При подходе пазона к поверхности кремния (уход валентного электрона в объём полупроводника) за счет приложенного электрического поля одна ковалентная связь Si–Si ослабляется (обозначено как  $\cdots$ ). Для полного разрыва этой ковалентной связи (стадия *b*) необходима определенная энергия активации и чтобы одна из дырок достаточно долго задерживалась у соответствующего объёмного атома кремния. По аналогии со схемой Геришера (рис. 2.4) стадия *b* (2.26*b*) ими указана как стадия, определяющая скорость всей электрохимической реакции (2.26). После разрыва связи образующийся радикал кремния, т. е. вышедший на поверхность атом кремния с одной разорванной связью, немедленно реагирует с молекулой HF, которых в концентрированном растворе HF должно быть достаточно (стадия *c*). Разрыв другой (последней) ковалентной связи, по-видимому, протекает быстро из-за неустойчивости группы  $-\text{SiF}_2$  и идет с участием пазона (стадия *d*).

Для кремния *p*-типа при его анодной поляризации в растворе с 10 моль/л HF и 0.5 моль/л  $\text{NH}_4\text{F}$  ими было найдено, что в области плотностей тока  $10^{-6} \dots 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup> наклон тафелевского участка составляет  $b = dU / d \lg i = 0.06$  В. Используя это значение наклона и предполагая участие в стадии, определяющей скорость электрохимической реакции (2.26) только одного пазона, они определили коэффициент переноса  $\alpha = 0.059/nb = 1$  ( $n$  – число пазонов) и сделали вывод, что перенапряжение полностью падает в ОПЗ кремния *p*-типа, а не в слое Гельмгольца. Однако с таким заключением трудно согласиться, поскольку в кремнии *p*-типа не должно наблюдаться обеднения пазонов. Более вероятно, что в этих условиях падение напряжения сосредоточено в слое Гельмгольца, а число зарядов  $e^+$ , участвующих в контролирующей стадии реакции (2.26), может достигать двух при  $\alpha = 0,5$ .

Возможно, анодное окисление кремния до Si (II), как и германия (рис. 2.5), идет с образованием двойных связей  $=\text{Si}=\text{Si}=$  и димерных частиц по реакции типа (2.39).

#### 2.3.4. Гидридный механизм анодного растворения кремния

В интерпретации экспериментальных данных Тарнером, Меммингом и Швандтом вызывают сомнения реакции (2.27) и (2.29), согласно которым на аноде одновременно идут противоположные реакции: и окисление кремния (2.26), и его восстановление (2.27); вода выступает то исходным участником реакции (2.29), то продуктом реакции (2.30). То же – в реакции (2.34).

Р. Мемминг и Г. Швандт, учитывая данные К. Бекманна [37] о гидридном составе коричневой плёнки, отметили, что причиной выделения водорода может быть образование гидридов кремния. Однако они не смогли предложить схему реакций, которая объясняла бы существование гидридов кремния. Нам представляется, что образование при анодной поляризации кремния гидридов типа полисилиенов возможно, например, при непосредственном взаимодействии атомарного водорода в момент его выделения по реакции (2.33) с чистой поверхностью кремния:



Реакция (2.35) энергетически выгодна и возможна в условиях обильного выделения водорода. Атмосфера  $\text{H}_2$  замедляет рекомбинацию атомов водорода в молекулы, препятствует подводу молекул HF и  $\text{H}_2\text{O}$  к поверхности кремния и сохраняет ее в чистом, активном состоя-

нии. Этой реакции также благоприятствует высокая концентрация HF, которая способствует образованию неустойчивого SiF<sub>2</sub> (его низшие полимеры – жидкости [38]), затем реакции (2.33) и предотвращает формирование оксидной пленки на поверхности кремниевого анода. Эти предположения согласуются с экспериментальными наблюдениями: лучшие условия получения коричневой аморфной пленки – концентрированные растворы HF, горизонтально расположенный кремниевый анод. В разбавленных растворах HF эта пленка не образуется [30-32]. Очевидно, это связано с появлением на поверхности кремния SiO или Si(OH)<sub>2</sub>, которые препятствуют взаимодействию водорода с кремнием по реакции (2.35), и скорость образования гидридов становится равной скорости их разложения.

Другой, более вероятный вариант возникновения гидридной пленки кремния типа полисиленов – химическое взаимодействие H<sup>+</sup>-ионов, образующихся в реакции (2.26), с чистой поверхностью кремниевого анода с инжекцией пазонов:



В концентрированных растворах HF существует в виде H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> и электрохимическая реакция (2.26), возможно, идет вместе с химической реакцией:



в том числе, как и у германия, с образованием кремнием двойных связей (димеров):



Реальность реакций (2.37) и (2.38), в явном виде не требующих внешнего анодного тока, согласуется с завышенными значениями выхода по току, достигающими 240 % при анодном окислении кремния в спиртовых растворах HF [36]. В гидридную пленку может увлекаться фторид кремния (II). Например, при соотношении Si<sub>2</sub>H<sub>4</sub> : Si<sub>2</sub>F<sub>4</sub> = 30 : 1 содержание кремния составит около 90%, фтора – 4%, водорода – 6%. Это соответствует данным анализа состава коричневой пленки, образующейся на кремниевом аноде [32].

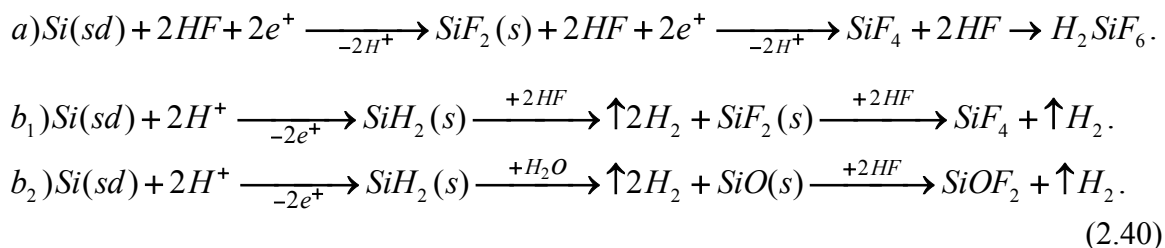
Полисилены – это коричневое твердое вещество. Они мало растворимы в обычных растворителях, разлагаются водой [38] и HF с выделением H<sub>2</sub>:



Здесь (s) – сорбированное состояние частиц на поверхности кремния.

В разбавленных растворах HF более вероятна реакция (2.39a). Её скорость, по-видимому, определяется скоростью растворения или отделения от поверхности гидридов тонкой защитной пленки SiO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O.

Суммируя изложенное выше, схему анодного растворения кремния в растворе HF с участием его гидридов можно записать в виде следующего варианта:



В схеме (2.40) **a** – процесс, включающий электрохимическую стадию, описанную выше; (sd) – твёрдое состояние. Процессы **b**<sub>1</sub> и **b**<sub>2</sub> – химические реакции в концентрированных (**b**<sub>1</sub>) и разбавленных (**b**<sub>2</sub>) растворах HF.

### 2.3.5. Механизм анодного растворения кремния в разбавленных растворах HF

При анодном перенапряжении до 0.2 В (до критической плотности тока) в растворе, содержащем 0.1 моль/л HF и 0.9 моль/л NH<sub>4</sub>F, кремний *p*-типа окисляется до Si (II), коричневая аморфная пленка не образуется, хотя водород выделяется. На основании этого Мемминг и Швандт [32] предложили иной механизм электрохимической реакции анодного растворения кремния до Si (II) с участием воды вместо HF:

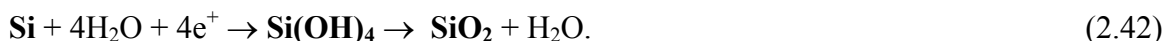


Они, как и Тарнер, предусматривают реакцию диспропорционирования Si(OH)<sub>2</sub>, однако, предполагают, что быстрее идут химические реакции:



На поверхности кремниевого анода формируется оксидная пленка из-за недостаточной скорости подвода HF к аноду. На это указывают: отклонение зависимости ток – напряжение от уравнения Тафеля; отклонение зависимости анодного тока вращающегося дискового электрода из *p*-Si от скорости его вращения от уравнения Левича (1.57) [32]. Возможно, это связано с формированием на аноде тонкой пленки SiO·*x*H<sub>2</sub>O.

При перенапряжении более 0.2...0.3 В в том же растворе выделения H<sub>2</sub> не наблюдается, кремний окисляется до Si (IV) согласно суммарной реакции:



Для электрохимической части реакции (2.42) Р. Мемминг и Г. Швандт [32] предложили детальную схему, соответствующую схеме Геришера (см. рис. 2.4). На поверхности кремниевого анода образуется пленка SiO<sub>2</sub> высокого сопротивления, и скорость анодного растворения кремния *p*-типа и высоколегированного *n*-типа определяется концентрацией фторид-ионов и скоростью их подвода к поверхности анода.

## 2.4. АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

### 2.4.1. Особенности электрохимии полупроводниковых соединений

Из широкого круга полупроводниковых соединений в настоящее время большой интерес представляют двойные соединения *p*-элементов III и V групп периодической системы элементов (соединения A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>), некоторые халькогениды и оксиды переходных металлов, ряд тройных соединений типа A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup>C<sub>2</sub><sup>V</sup>. В отличие от элементных полупроводников электрохимия полупроводниковых соединений усложняется из-за наличия двух или более видов атомов, полярности связей, анизотропии кристалла, отклонений от стехиометрии и т.п. Так, например, кристаллы соединений A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> (соединения алюминия, галлия, индия с фосфором, мышьяком и сурьмой) имеют кубическую решетку цинковой обманки (сфалерита). В них атом одного вида, например, элемента А, лежащий в плоскости (111), в одном направлении имеет три связи с тремя атомами элемента В, в противоположном направлении – одну связь с одним атомом элемента В. После резки и травления пластинки такого полупроводника, большие поверхности которой параллельны плоскости (111), на ней в основном остаются атомы, более прочно связанные тремя связями с объемом. В случае, например, арсенида галлия на стороне А такой пластины будут оставаться атомы галлия (плоскость (111)А, галлиевая сторона), а на противоположной стороне В пластины – атомы мышьяка (плоскость (111)В, мышьяковая сторона). Очевидно, что физические, физико-химические и, следовательно, электрохимические свойства этих противоположных поверхностей должны быть различными.

## 2.4.2. Свойства арсенида галлия

Из соединений  $A^{III}B^V$  перспективен арсенид галлия GaAs, который уже в настоящее время составляет конкуренцию кремнию при изготовлении отдельных видов полупроводниковых устройств. Его свойства [39, 40]: молекулярная масса 144.63, плотность  $5.32 \text{ г/см}^3$ , диэлектрическая постоянная 13, температура плавления  $1238^\circ\text{C}$ , коэффициент линейного расширения  $6 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , собственная концентрация носителей  $2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$  с удельным сопротивлением  $10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , эффективная масса электронов 0.067. Главное достоинство GaAs – высокая подвижность электронов ( $4000 \dots 8000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ) при большой ширине запрещенной зоны: 1.42 эВ при 300 К. Это позволяет изготавливать на его основе устройства с рабочей частотой  $10 \dots 30 \text{ ГГц}$  и рабочей температурой до  $300 \dots 350^\circ\text{C}$ .

Образованный из элементов, занимающих центральное место в периодической системе, арсенид галлия, как химическое соединение и как полупроводниковый материал, является своеобразным модельным веществом. Закономерности его внутреннего строения и физико-химического поведения характерны не только для соединений  $A^{III}B^V$ , но и для широкого класса других двойных полупроводниковых соединений. Поэтому электрохимические свойства арсенида галлия будут рассмотрены более подробно.

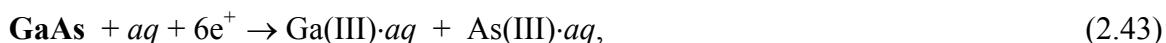
**Первые** исследования анодного растворения арсенида галлия были опубликованы Ю.В. Плесковым в 1962 году [41]. Через три года появились более детальные сообщения Е.А. Ефимова и И.Г. Ерусалимчика [42], Х. Геришера [43, 44], затем В. Харвея [45], Г.А. Катаева с сотр. [46], Л.Н. Возмиловой с сотр. [47], М. Страуманиса с сотр. [48] и других [49-61]. В общих чертах электрохимия GaAs оказалась близкой к электрохимии кремния, но не германия.

## 2.4.3. Анодное растворение арсенида галлия *p*-типа

Арсенид галлия *p*-типа с любой концентрацией акцепторной примеси при анодной поляризации в темноте и на свету полупроводниковых свойств не проявляет, т. е. ведёт себя подобно металлическому электроду.

При поляризации *p*-GaAs в кислых и щелочных растворах ( $0.05 \dots 2 \text{ моль/л}$ ) анодный процесс в широкой области плотностей тока (3-5 порядков) контролируется электрохимической стадией. Зависимость  $E$ ,  $\lg i$  до плотности анодного тока  $1 \dots 30 \text{ мА/см}^2$  выражается прямой с наклоном  $b_a = \Delta E_a / \Delta \lg i_a$ , по данным разных авторов, от 0.06 В [42, 48, 52, 59] до 0.1 В [41, 43, 45, 57]. Для щелочного раствора (1 моль/л КОН,  $4^\circ\text{C}$ ) этот наклон практически не зависит от ориентации монокристалла (0.065...0.067 В), но прямые  $E$ ,  $\lg i$  для поверхности (100) и (111)А располагаются соответственно на 0.016 и 0.123 В выше, чем для (111)В, что связано с различием в потенциалах обесточенного электрода [48]. С увеличением pH раствора электродный потенциал *p*-GaAs без и при анодной поляризации смещается в отрицательную сторону примерно на 0.06 В/pH [41, 42, 50, 60]. В щелочной среде ток растворения *p*-GaAs при определенном анодном потенциале увеличивается с ростом концентрации щёлочи (предел – 2 моль/л КОН [50]). Порядок реакции по  $\text{OH}^-$ -ионам составляет от 1 [43, 50] до 1.4 [42]. В кислой среде увеличение концентрации  $\text{H}^+$ -ионов от 0.01 до 1 моль/л наоборот уменьшает анодный ток почти в 4 раза [43].

В растворах, не содержащих окислителей, анодное окисление и растворение арсенида галлия идёт до соединений Ga (III) и As (III) (по данным качественного анализа [45]) и только с участием пазонов (дырок). Это можно выразить общим уравнением:

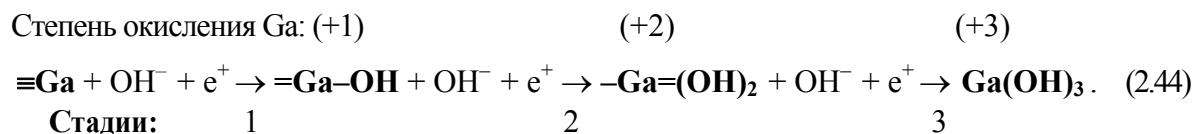


которое предусматривает взаимодействие лишь с частицами воды.

Выход по току, при потреблении 6 фарадеев электричества на растворение 1 моля арсенида галлия, составляет около 100 % при плотности анодного тока около  $1 \text{ мА/см}^2$ . Это определено по уменьшению массы анода [43, 45] и из анализа продуктов окисления полупроводника, перешедших в раствор [42, 50].

#### 2.4.4. Механизм анодного растворения арсенида галлия

Экспериментальные факты позволяют представить следующий вариант механизма анодного растворения арсенида галлия ориентации (111)А в щелочной среде, когда процесс контролируется электрохимической стадией:



Здесь  $-$ ,  $=$  и  $\equiv$  – одинарная, двойная и тройная ковалентная связь, соответственно.

**Стадия 1.** Очень быстрое взаимодействие  $\text{OH}^-$ -иона или  $\text{H}_2\text{O}$  в растворах, где  $\text{pH} < 7$ , с поверхностным атомом галлия, имеющим три объёмные ковалентные связи с тремя атомами мышьяка. При этом одна связь разрывается: один из её электронов уходит в объём полупроводника, что эквивалентно подводу пазона (дырки); другой электрон вместе с электроном  $\text{OH}^-$ -иона образует полярную связь с одновалентным  $\text{Ga}^+$ .

**Стадия 2.** Аналогичная электрохимическая реакция, но протекающая с наибольшими затруднениями, так как в отличие от стадии 1, атом галлия уже частично окислен и экранирован  $\text{OH}$ -группой. Поэтому отторжение внутреннего электрона одной из двух ковалентных связей в объём полупроводника, т. е. подвод пазона (дырки), отрицательным полем  $\text{OH}^-$ -иона, который теперь не может подойти непосредственно к атому галлия, весьма затруднен. Эта стадия контролирует процесс анодного растворения арсенида галлия. Такое заключение соответствует порядку реакции по  $\text{OH}^-$ -ионам, равному 1 [43, 50], и числу зарядов  $n \approx 1$  для  $b_a = 0.12 \text{ В}$  при  $\alpha = 0.5$  [43].

**Стадия 3.** Также электрохимическая реакция. Её протекание облегчено, во-первых, из-за наличия у атома галлия уже двух  $\text{OH}$ -групп, создающих отрицательное поле, способствующее генерации пазонов в последней связи; во-вторых, оставшаяся одинокая ковалентная связь ослаблена из-за отклонений от конфигурации кристаллической решетки, и дополнительная адсорбция частиц раствора приводит к быстрому разрыву последней связи и переходу  $\text{Ga (III)}$  в раствор. Но при малых анодных перенапряжениях и низкой концентрации  $\text{OH}^-$ -ионов эта стадия может дополнительно контролировать анодный процесс, увеличивая порядок реакции по  $\text{OH}^-$ -ионам до 1.4 [42] и число зарядов до 2 ( $b_a = 0.06 \text{ В}$ ).

**Стадия 4** – стадия растворения продуктов анодного окисления  $\text{GaAs}$ , (в приведенной схеме она не показана). Эта стадия может ограничивать процесс анодного растворения лишь при высокой плотности анодного тока, выше  $1 \dots 30 \text{ мА/см}^2$  из-за оксидирования его поверхности: проявляются пассивационные явления, потенциал растёт до  $50 \dots 100 \text{ В}$  [45, 51].

Атомы мышьяка, появившиеся на поверхности анода из  $\text{GaAs}$  ориентации (111)А, реагируют, как и атомы галлия, но с меньшими затруднениями, так как они имеют лишь одну ковалентную связь с объёмом полупроводника, остальные связи уже нарушены.

#### 2.4.5. Анодное растворение арсенида галлия *n*-типа

Анодное растворение арсенида галлия *n*-типа исследовалось многими авторами [41-44, 47, 52-61] и нами [46, 50, 51] в кислых и щелочных растворах, без и в присутствии окислителей, в водных и органических средах, на свету и в темноте, для образцов с разной ориентацией поверхности и разной концентрацией донорной примеси и т.п. В качестве примера на рисунке 2.7 приведены анодные (*a*) и обратные кривые диодов (*b*) *n*-GaAs/M, изготовленных нами на тех же образцах *n*-GaAs, которые были анодами.

В кратком виде результаты многих исследований следующие.

1. В отличие от *p*-GaAs анодное поведение *n*-GaAs существенно зависит от его полупроводниковых свойств, от концентрации в нём донорной примеси.

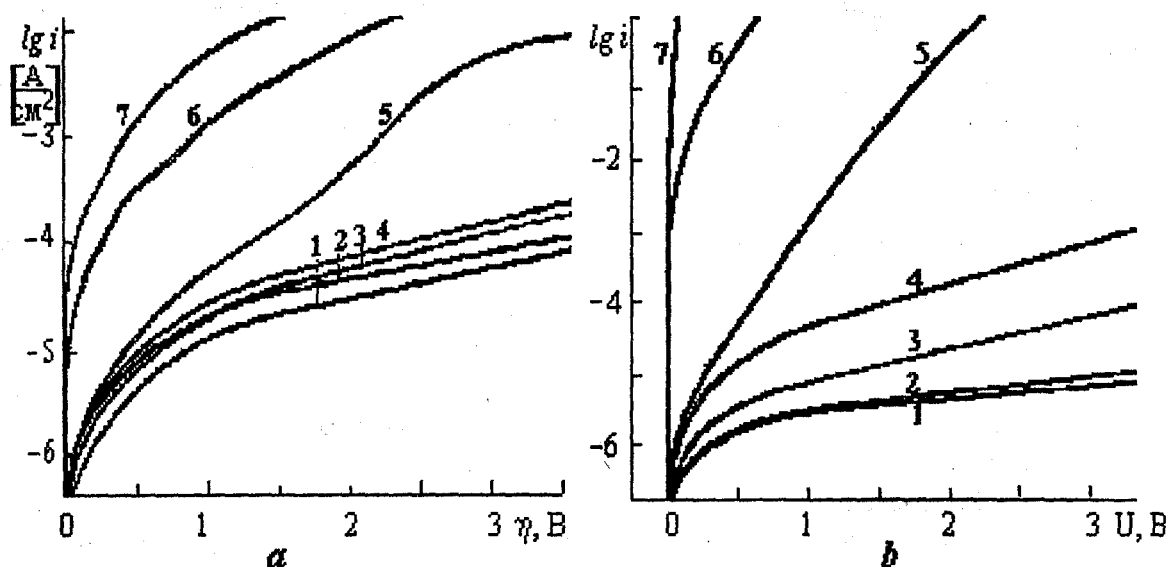


Рис. 2.7. Зависимость анодных кривых (а) и обратных кривых диодов (б), от концентрации электронов  $e^-$  ( $\text{см}^{-3}$ ): 1 -  $6 \cdot 10^{15}$ , 2 -  $1.3 \cdot 10^{16}$ , 3 -  $5 \cdot 10^{16}$ , 4 -  $1.6 \cdot 10^{17}$ , 5 -  $5 \cdot 10^{17}$ , 6 -  $2.3 \cdot 10^{18}$ , 7 -  $4 \cdot 10^{18}$ . GaAs  $n$ -типа, ориентация (111)В.

Электролит: 0.3 моль/л раствор  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в трифторуксусной кислоте. 23 °С, темнота. Диоды изготовлены электроосаждением сплава W-Ni [62].

2. У невырожденного GaAs  $n$ -типа ( $n \leq 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) в темноте быстрое возрастание анодного перенапряжения начинается при плотности анодного тока  $10^{-8} \dots 10^{-6} \text{ А/см}^2$ , которая во много миллионов раз больше предельного диффузионного тока пазонов  $10^{-12} \dots 10^{-15} \text{ А/см}^2$ , рассчитанного по уравнению (1.72). В отличие от  $n$ -Ge, но также как и у  $n$ -Si, **скорость возрастания перенапряжения** при анодной поляризации  $n$ -GaAs **растёт с уменьшением** концентрации донорной примеси и, наоборот, уменьшается с её ростом.

3. Из рисунка 2.7 и литературы [52, 59] следует, что при прочих равных условиях у малолегированных образцов 1, 2, 3, 4 ( $n = 10^{14} \dots 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) предельный анодный ток отличается мало, но быстро возрастает у высоколегированных образцов 6 и 7. При концентрации электронов больше  $(3 \dots 5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$   $n$ -GaAs вырождается и ведёт себя как  $p$ -GaAs.

4. Рассматриваемое торможение анодного процесса не зависит от интенсивности перемешивания раствора или скорости вращения дискового электрода из  $n$ -GaAs, лишь улучшается воспроизводимость и несколько возрастает ток для стороны (111)А [50]. Это свидетельствует, что затруднения обусловлены процессами в твёрдой фазе электрода.

5. Освещение, генерируя пазоны, увеличивает анодный ток растворения  $n$ -GaAs в сотни раз, пропорционально интенсивности освещения (до определённых пределов) и уменьшает электродный потенциал  $n$ -GaAs (на сотни милливольт) [44, 52]. Аналогично освещению действуют добавляемые в электролит окислители, потребляющие на своё восстановление валентные электроны, т. е. инжектирующие пазоны [42, 43, 47, 49, 52]. Эти наблюдения подтверждают участие пазонов в анодном окислении GaAs.

6. Кристаллографическая ориентация поверхности электрода из  $n$ -GaAs не влияет заметным образом на характер торможения и на вид анодных кривых, хотя анодный ток растворения стороны (111)В обычно больше, чем для стороны (111)А [51].

7. Напряжение пробоя, при котором начинается новый рост анодного тока, зависит от концентрации электронов (донорной примеси), а также от состава раствора, т. е. от его способности растворять продукты окисления арсенида галлия, которые пассивируют локальные места пробоя. Так, в 1 моль/л растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  напряжение пробоя выше, чем в 1 моль/л растворе  $\text{KOH}$  [47], и для  $n$ -GaAs ориентации (111)В его зависимость от концентрации носителей, больше  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ , описывается эмпирической формулой [47, 58]:

$$U_{bd} = 10^9 \cdot n^{-0.5}. \quad (2.45)$$



#### 2.4.6. Анализ результатов анодного растворения арсенида галлия *n*-типа

Обобщение экспериментальных данных показывает, что при анодной поляризации *n*-GaAs в неокислительных растворах взаимосвязь тока с перенапряжением, до явлений пробоя и пассивации, аппроксимируется уравнением [61]:

$$\eta_a = b_a \lg (1 + i_a / i_l^0) \quad \text{или} \quad i_a = i_l^0 (e^{2,3\eta/b} - 1). \quad (2.46)$$

Уравнение (2.46) соответствует анодной ветви основного уравнения электрохимической кинетики (1.33а). Здесь  $b_a$  – наклон участка анодной кривой с быстрым возрастанием перенапряжения, линейного в координатах  $\eta_a - \lg i_a$ ,  $b_a = \Delta\eta_a / \Delta \lg i_a$ ;  $i_l^0$  – плотность предельного анодного тока ( $l$  – limit, предел), полученная экстраполяцией до  $\eta_a = 0$  того же участка анодной кривой. Этот ток близок к току обмена. Другие его названия: ток насыщения, запорный ток.

##### Наклон анодных кривых.

На рисунке 2.8 в координатах  $\lg b - \lg n$  приведены средние экспериментальные значения наклонов  $b_a$  анодных кривых и обратных кривых диодов *n*-GaAs – металл, изготовленных на тех же образцах *n*-GaAs.

Взаимосвязь средних значений наклонов  $b_a$  с концентрацией носителей  $n$  ( $n \approx N_D$ ) описывается эмпирическим уравнением (рис.2.8, линия 1) [61]:

$$b_a = \Delta\eta / \Delta \lg i_a = 2b_0 + (n_{bd}/n)^{1/2}. \quad (2.47a)$$

Однако правильнее предполагать линейную зависимость наклона кривых  $b_a$  от поверхностной концентрации донорной примеси  $(N_D)^{2/3} \approx n^{2/3}$  (рис. 2.8, линия 2):

$$b_a = \Delta\eta / \Delta \lg i_a = 2b_0 + (n_{bd}/n)^{2/3}. \quad (2.47b)$$

Заниженные значения наклонов кривых и их значительный разброс, особенно для малолегированных образцов *n*-GaAs, по-видимому, связаны: 1) с токами утечки (коррозионными – в электролите, омическими – на контакте с металлом); 2) с превышением содержания донорной примеси  $N_D$  по сравнению с измеряемой концентрацией носителей  $n$ , так как часть её компенсируется неконтролируемой акцепторной примесью и тем в большей степени, чем меньше концентрация  $N_D$ . Несколько завышенные значения  $b_a$  при  $n \geq 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , очевидно, обусловлены влиянием омического сопротивления тонких слоёв оксида.

В уравнениях (2.47 а, б)  $b_0 = 2.3RT / F$ ;  $2b_0 = 2.3RT / \alpha F = 0.118 \text{ В}$  при  $\alpha = 0.5$  (симметричный барьер) и  $T = 298 \text{ К}$ ;  $n$  – концентрация электронов,  $\text{см}^{-3}$ ;  $n_{bd}$  – концентрация электронов, при которой  $\lg b_a = 0$ ;  $\lg n_{bd} = 17.4$ , т. е.  $n_{bd} = 2.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Она близка к концентрации электронов  $n_{bd}$ , при которой начинается вырождение полупроводника (см. уравнение 13 в п. 6). Для *n*-GaAs эта концентрация при 298 К согласно, например, формулам (4.77) и (4.45), приведенным в [64] (с. 122), составляет:

$$n_{bd} = [4/(3\pi^{1/2})]N_c = 0.752 \cdot 2(2\pi m_n kT / h^2)^{3/2} = 10^{17.5} = 3.3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}, \quad (2.48)$$

где  $N_c$  – эффективная плотность состояний в зоне проводимости;  $m_n$  – относительная эффективная масса электрона ( $m_n = 0.067$ ),  $k$  и  $h$  – постоянные Больцмана и Планка.

Из уравнения  $b_a = 2.3RT/\alpha F$  и уравнения (2.47б) получаем взаимосвязь коэффициента переноса  $\alpha$  с концентрацией электронов в полупроводнике *n*-типа:

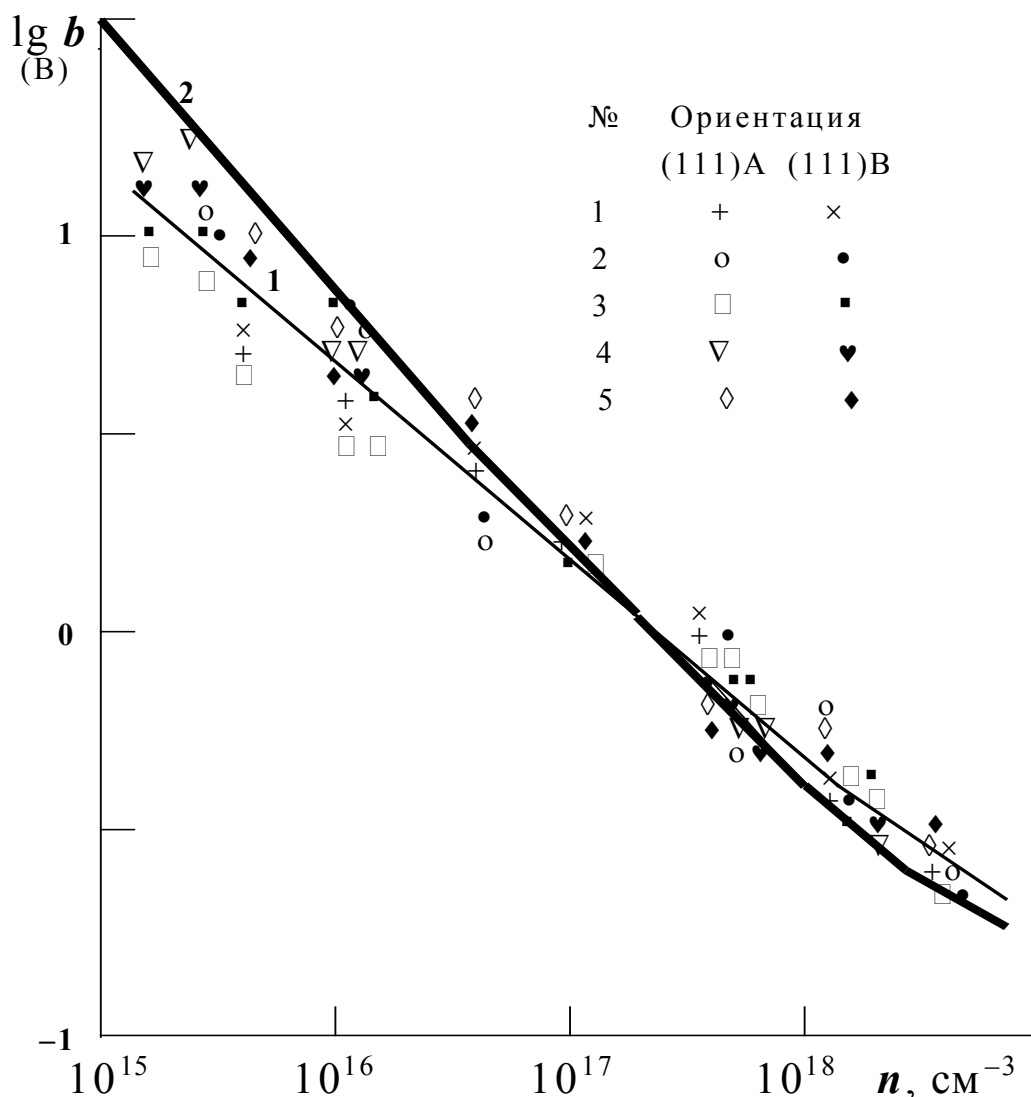
$$\alpha = 2.3RT/b_a F = b_0/b_a = b_0 / [2b_0 + (n_{bd}/n)^{2/3}] = 1 / [2 + (1/b_0)(n_{bd}/n)^{2/3}]. \quad (2.49)$$

Для *n*-GaAs при 298 К согласно уравнению (2.48) имеем:

$$\alpha = 1/(2 + 7 \cdot 10^{12} / n^{2/3}). \quad (2.49a)$$

##### Предельный анодный ток.

В отличие от наклона анодных кривых  $b_a$ , явной, чёткой зависимости предельного анодного тока  $i_l^0$  от концентрации донорной примеси в невырожденном *n*-GaAs не наблюдается [59]. Выявление этой зависимости затрудняется плохой воспроизводимостью значений этого тока. Он существенно зависит от исходной обработки полупроводника, состава раствора, скорости и условий проведения поляризации. Так, значения  $i_l^0$  в атмосфере воздуха обычно



**Рис. 2.8. Зависимость наклона кривых  $b$  от концентрации носителей в  $n$ -GaAs.**

1, 2, 3 – значения наклона анодных кривых при поляризации  $n$ -GaAs в растворе: 0.3 моль/л ацетата аммония в трифторуксусной кислоте; 1 моль/л KOH (в воде); 0,15 моль/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (в воде). 4, 5 – значения наклона обратных кривых для контактов, изготовленных на  $n$ -GaAs электроосаждением никеля [63] и сплава вольфрам-никель [62].

Прямая 1 отвечает уравнению (2.47, а), прямая 2 – уравнению (2.47, б)

завышены на 1-2 порядка, что в основном связано с коррозионными токами при участии растворённого кислорода. Это видно также из рисунка 2.7, где предельный анодный ток (ток обмена)  $i_l^0$  для малолегированного  $n$ -GaAs заметно больше тока насыщения диодов.

Наименьшие значения предельного анодного тока ( $\leq 10^{-8}$  А/см<sup>2</sup>), по-видимому, получили С.А. Молчанова и И.Г. Ерусалимчик в атмосфере гелия [52]. Они, как и Ю.В. Плесков [41], следуя Дж. Флинну [17], заключили, что этот ток должен определяться скоростью генерации неосновных носителей (пазонов = дырок)  $i_{\text{ген}}$  в ОПЗ полупроводника (А/см<sup>2</sup>):

$$i_l^0 \approx i_{\text{ген}} = en_i L_1 / \tau_p = en_i (\epsilon_0 \epsilon_1 kT / e^2 n)^{1/2} / \tau_p = An^{-0.5} = 0.48n^{-0.5}. \quad (2.50)$$

Здесь  $n_i$  и  $n$  – концентрация электронов в собственном и легированном GaAs  $n$ -типа;  $L_1$  – толщина ОПЗ полупроводника;  $\epsilon_1$  – диэлектрическая проницаемость полупроводника;  $\tau_p$  – время жизни неосновных носителей (пазонов). Коэффициент  $A = 0.48$  А/см<sup>0.5</sup>, который следует из

значений токов генерации, приведенных в [52] для различных значений  $n$ , предполагает постоянное значение  $\tau_p$ . Изучение литературных данных показывает, что  $\tau_p$  существенно зависит от концентрации донорных примесей в полупроводнике. В арсениде галлия  $n$ -типа время жизни дырок  $\tau_p$  изменяется в пределах  $10^8 \dots 10^{-10}$  с при возрастании концентрации электронов с  $10^{14}$  до  $10^{18}$  см $^{-3}$ , что можно аппроксимировать уравнением (сравните с уравнением (60) п. 9):

$$\tau_p = \tau_{p,d} (n_{bd}/n)^x = 2 \cdot 10^{-10} (10^{17.5}/n)^{0.5} = 0.112 n^{-0.5}, \text{ с}, \quad (2.51)$$

где  $\tau_{p,d}$  – время жизни дырок в полупроводнике с  $n = n_{bd}$ , т. е.  $2 \cdot 10^{-10}$  с для  $n_{bd} = 3 \cdot 10^{17}$  см $^{-3}$ .

Если степень  $x = 0.5$ , то зависимости тока генерации от концентрации носителей  $n$  в  $n$ -типе не будет, так как сомножители  $n^{-0.5}$  сокращаются:

$$i_{\text{gen}} = (B/\tau_p) n^{-0.5} = (B/0.112 n^{-0.5}) n^{-0.5} = 1.38 \cdot 10^{-10} [A \cdot c/\text{см}^{7/2}] / 0.112 [c/\text{см}^{3/2}] = 10^{-8.9} A/\text{см}^2. \quad (2.52)$$

$$\text{Константа } B = en_i (\epsilon_0 \epsilon_1 kT/e^2)^{1/2} = 2 \cdot 10^6 (8.85 \cdot 10^{-14} \cdot 13 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 298)^{1/2} = 1.38 \cdot 10^{-10}, A \cdot c/\text{см}^{7/2}.$$

Это согласуется с отсутствием существенной зависимости тока насыщения от концентрации носителей у диодов Au/Si с  $n < 10^{17}$  см $^{-3}$  [65] и у диодов  $n$ -GaAs/M [40].

## 2.5. ПРИРОДА ПРЕДЕЛЬНОГО АНОДНОГО ТОКА

До настоящего времени нет ясной картины проявления предельного анодного тока у полупроводников  $n$ -типа с достаточно широкой запрещенной зоной: кремния, арсенида галлия, фосфида галлия и др. Существующие объяснения, основанные на идее генерации неосновных носителей (пазонов) в ОПЗ полупроводника с использованием теории Шокли-Рида, требуют наличия центров генерации с энергетическими уровнями, близкими к уровням середины запрещенной зоны. Однако, несмотря на многие исследования, на вопросы: Какова природа этих уровней? Как она связана с концентрацией носителей? Почему они фиксируются в середине запрещенной зоны? – надежных ответов нет.

Ответы можно получить, используя очевидную логику: если небольшие количества легирующей примеси, в данном случае донорной, существенно влияют на вид и концентрацию носителей тока, а от концентрации носителей существенно зависит механизм униполярной проводимости на контакте полупроводника с электролитом или металлом, то можно предположить более короткую связь – на этот механизм непосредственно существенно влияет природа легирующей примеси и ее концентрация.

Для объяснения зависимости предельного анодного и обратного тока диодов от концентрации донорной примеси нами предложена следующая модель переноса электронов в полупроводнике  $n$ -типа [61]. Её основные положения.

1. Поверхностные атомы полупроводника образуют прочные полярные связи с атомами кислорода (при травлении, промывании и т.п.). В отличие от  $p$ -типа у  $n$ -типа поверхностный слой становится электрически неактивным, так как его валентная зона практически вся заполнена, а передать электрон из внешней среды или от оксидного атома кислорода в зону проводимости трудно – велик энергетический барьер, равный ширине запрещенной зоны. Наиболее слаба связь кислорода с атомами донорной легирующей примеси как с более благородными, чем атомы полупроводника. Они становятся каналами проводимости тока.

2. В электрическое поле ОПЗ полупроводника  $n$ -типа происходит обратимая дополнительная ионизация атомов донорной примеси:  $D^+ \leftrightarrow D^{2+} + e^-$ ,  $D^{2+} \leftrightarrow D^{3+} + e^-$  и т. д. с переходом электрона от атома примеси в междоузлие кристаллической решётки (в зону проводимости) или на катион примеси, более далекий от контактирующей поверхности полупроводника (*эстафетный перенос* по примесной зоне). При анодной поляризации полупроводника с увеличением напряженности электрического поля в его ОПЗ растет заряд катиона, и его энергетический уровень смещается к валентной зоне, т. е. усиливаются его акцепторные свойства, примесная зона расщепляется (рис. 2.9). Так, согласно водородноподобной модели энергетический уровень ионизированной донорной примеси  $E_d$  зависит от квадрата её заряда

[64]:  $E_d = 13.6 m^* z^2 / (\epsilon_1)^2 = k z^2$ . Например при  $k = 0.03$  эВ для  $z = +1, +2, +3, +4, +5$  получим: 0.03 (Te<sup>+</sup> в n-GaAs), 0.12, 0.27, 0.48, 0.75 эВ ниже дна зоны проводимости.

3. Вероятность (коэффициент  $\alpha$ ) и, следовательно, скорость перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости (см. рисунок 2.9, случай 2) или через фазовую границу в полупроводник  $n$ -типа при обратном (анодном) смещении (случай 1):  $e^- + D^{z+} \rightarrow D^{(z-1)+}$  определяется зарядом и приповерхностной концентрацией акцепторных уровней, т. е. катионов донорной примеси. Отсюда ясен физический смысл приведенного выше эмпирического уравнения (2.49) для  $\alpha$ , его прямая зависимость от  $n$ , пропорциональная приповерхностной концентрации ионизированных атомов донорной примеси.

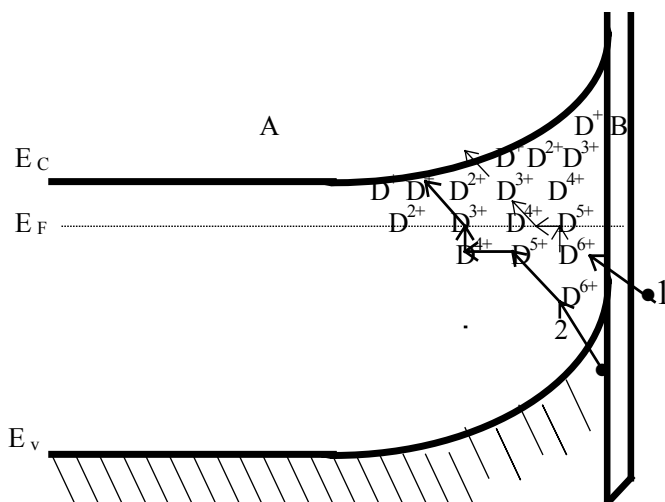


Рис. 2.9. Схема переноса электронов (•) в зону проводимости через катионы донорной примеси из внешней фазы (1) и из валентной зоны (2).

А – полупроводник,  
В – тонкий оксид

4. Процессы ионизации атомов донорной примеси, разряда катионов электронами происходят ступенчато и требуют невысокой энергии активации. Таким образом, катионы легирующей донорной примеси являются катализатором процесса переноса электрона в запрещенной зоне полупроводника из валентной зоны или через фазовую границу: эстафетного – при малой концентрации донорной примеси, безактивационного (туннельного) – при высокой (энергия активации близка к тепловой энергии 0.03 эВ). В арсениде галлия  $n$ -типа последний процесс частично начинается с концентрации носителей  $n = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

Вместо уравнения (2.46), используя выражения (2.47b) – (2.51), для полупроводника  $n$ -типа можно получить общее, теоретическое уравнение анодного тока как функции перенапряжения  $\eta_a$  и концентрации носителей  $n$ :

$$i_a = [n_i (\epsilon_0 \epsilon_f kT / n_d)^{1/2} / \tau_{p,d}] \{ \exp[2.3 \eta_a / (kT/e) + (n_d / n)^{2/3}] - 1 \}, \quad (2.53)$$

Кроме  $\eta_a$  и  $n$  оно включает лишь известные постоянные. Так,  $n_d = 1.5(2\pi m^* kT / h^2)^{3/2}$ .

Представления, развиваемые здесь, очевидно, применимы при изучении коррозионных процессов на металлах и полупроводниках, при использовании анодных процессов для обработки не только полупроводников, но и металлов, так как пленки продуктов окисления (оксиды) на поверхности металлических анодов являются полупроводниками.

## 2.6. АНОДИРОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

### 2.6.1. Введение

#### Понятия, термины.

**Анодирование** – это образование на поверхности анодно поляризуемого электрода пленки продуктов его анодного окисления. Чаще всего эти пленки представляют собой оксиды материала анода, и процесс их образования называют **оксидированием** или анодным окислением. Последнее не всегда верно, так как, если скорость растворения продуктов анодного окисления электрода будет больше, чем скорость их получения, то на аноде фазовая

пленка не формируется. Также не всегда верен термин “анодная пассивация”, поскольку пассивация анода возможна, во-первых, без образования на аноде заметного фазового слоя продуктов его анодного окисления (адсорбционная пассивация); во-вторых, при образовании достаточно толстых слоев анодных пленок тонкий пассивирующий слой может быть, а может и не быть, в-третьих, пассивация может быть связана с осаждением на аноде малорастворимых соединений частиц раствора, а не только материала электрода.

### **Значение и применение анодирования.**

Анодирование полупроводников и анодные оксидные пленки (АОП) используются в прикладных и научных целях, например: для прецизионного удаления полупроводника путем анодирования и последующего растворения его ультратонких слоев (сотые доли микрометра) с целью утоньшения эпитаксиальных слоев, послойного анализа полупроводников или определения профиля легирования; для очистки поверхности полупроводниковых подложек перед эпитаксией, контактных окон перед металлизацией; как диэлектрические и как защитные слои в МОП-структурах; в качестве маски при диффузии и травлении, защитного и просветляющего покрытия в солнечных фотоэлементах.

Интерес к анодированию возрос в 70-х годах в связи с разработкой приборов ночного видения и высокочастотных полевых транзисторов на основе полупроводниковых соединений типа  $\text{IbSb}$ ,  $\text{InAs}$ ,  $\text{GaSb}$  и др. Причина: в отличие от кремния использование термического окисления для создания защитных и диэлектрических слоев на таких соединениях невозможно из-за их разложения. Для этих целей наиболее пригодно анодирование.

### **Историческая справка.**

Первые опыты по анодированию алюминия относятся к 1857 и 1869 годам, в России – к 1878 году. Применение окисленного алюминия в электролитических конденсаторах первым, по-видимому, запатентовал С. Поллак (1897). В начале XX века авторами научных работ по анодированию металлов, в основном алюминия, в России был В.Ф. Миткевич (1901), в Германии – А. Гюнтершульце (1907). Заметный вклад в познание теории и практики анодирования внесли в СССР В.П. Ильинский и Н.П. Лапин (1929), Б.М. Тараев (1931), Н.В. Александров (1932), С.С. Гутин (1933), В.Т. Ренис (1934), Л.Н. Закгейм (1935), А.А. Петровский (1937); за рубежом В.Е. Мезерве (1927), Ш. Сетох и А. Мята (1929), В.И. Мюллер (1929), Д.Е. Лиленфельд (1930), Х. Шмитт (1930), Ф. Вёхр (1932).

В 1933 г. С. Вагнер предложил объяснение процессу окисления (потускнения) металлов: рост беспористых пассивирующих слоев обусловлен движением ионов в слое вследствие градиента их концентрации и потенциала поля. А. Гюнтершульце, изучая окислирование  $\text{Al}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ti}$  (1907-1934 г), экспериментально показал, что рост анодных пленок на вентильных металлах идет при высоких напряженностях поля в них,  $10^6 \dots 10^7$  В/см, и что в сильных полях проводимость слоев не подчиняется закону Ома, а ионный ток  $i_f$  ( $f$  – film, плёнка) через АОП экспоненциально зависит от напряжения в ней:

$$i_f = A \exp(B\xi), \quad (2.54)$$

где  $A$  и  $B$  константы, а  $\xi$  – напряжённость электрического поля.

Е. Вервей (1935) и позднее Н. Мотт (1947) и Н. Кабрера (1948) теоретически обосновали это эмпирическое уравнение. Е. Вервей предположил, что постоянная  $B$  определяется расстоянием  $a$ , на которое происходит перенос иона (единичный акт), причем  $B = \alpha a e / kT$  (при заряде иона  $+1$  и  $\alpha = 0,5$ ). Н. Мотт и Н. Кабрера рассмотрели влияние на кинетику роста АОП границы раздела металл – оксид и получили уравнение для ионного тока через АОП в форме, близкой к уравнениям анодного тока, контролируемого электрохимической стадией.

В 50-ые годы детальное экспериментальное изучение процессов анодирования тантала выполнил Д. Вермилья (1953) и Л. Юнг (1954), который также проводил анодирование ниобия и обобщил работы по анодированию металлов в книге [66]. Дж. Девальд (1954) связал теории, в которых скорость анодирования контролируется процессами на границах раздела, с теориями, в которых эта скорость определяется процессами в объеме АОП.

В нашей стране анодирование алюминия переменным током исследовали, начиная с конца 50-х годов, М.М. Лернер (1957) и Л.Л. Одынец (1958). Последним изданы курсы лекций по кинетике анодирования, строению АОП и их электрическим свойствам [67].

Анодирование полупроводников первыми изучали: Дж. Девальд (1957) – антимонида индия, К.П. Шмитт с В. Мичелем (1957) – кремния. У нас в стране заметный вклад в исследование процессов анодирования полупроводников лично и совместно с сотрудниками внесли С.О. Изидинов (1962, кремний), Л.Л. Одынец и С.П. Маликова (1966, кремний), Л.Н. Возмилова (арсенид галлия), И.Н. Сорокин (соединения  $A^{III}B^V$ ), И.Р. Щелпакова (механизм переноса ионов в АОП), а за рубежом В. Шварц (анодирование GaAs и GaP, 1971), Х. Хазегаева (GaAs, AGW-электролит, 1975), С. Шпак (1977) и другие. Обзор работ по анодированию полупроводников сделан Л.Н. Возмиловой (1977) [68].

## 2.6.2. Общие закономерности анодирования

### Общий вид анодной кривой, ее анализ.

Для исследования процессов анодирования используют метод потенциодинамической поляризации анода. На рисунке 2.10 приведен общий вид типичной анодной кривой  $I, E$  (трех-электродная ячейка), которая может быть записана самописцем при потенциодинамической поляризации анода, способного покрываться пленкой продуктов анодной реакции. Показано четыре участка, соответствующие различным контролирующим стадиям анодного процесса.

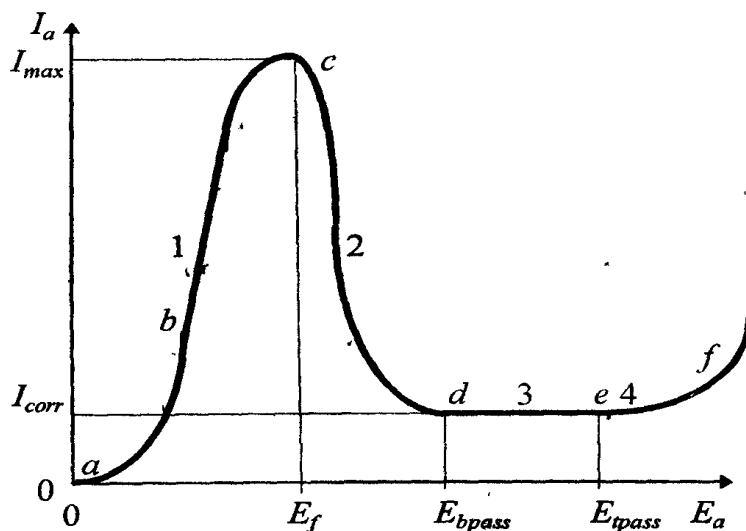


Рис. 2.10. Кривая  $I, E$ , отражающая явления пассивации анода.

1, 2, 3, 4 – участки анодной кривой

**Участок 1** – активное состояние анода. Сначала (участок  $ab$ ) ток с напряжением растет по экспоненте, идет анодное растворение материала электрода, процесс контролирует электрохимическая стадия, связанная с ионизацией атомов анода:

$$i_a = i^0 \exp(\alpha \eta_a n F / RT), \quad (2.55)$$

а перенапряжение описывается уравнением Тафеля:

$$\eta_a = E_a - E = a + b \lg i_a. \quad (2.56)$$

Точка  $b$  на кривой соответствует началу образования на поверхности анода плёнки продуктов анодной реакции, которые не успевают растворяться и переходить в объем электролита. Следовательно, на участке  $bc$  падение напряжения между анодом и электродом сравнения  $\Delta E_a$  (трёхэлектродная ячейка) будет складываться из активационного перенапряжения  $\eta_a$  и падения напряжения в анодной пленке  $\Delta U_f$ :  $\Delta E_a = \eta_a + \Delta U_f$  ( $f$  – film). Оно немного, но отличается от общего напряжения  $U$  на ячейке, так как часть последнего падает в объеме электролита  $IR_{el}$  и на границе катод – электролит  $\eta_k$ :

$$U = \eta_a + \Delta U_f + IR_{el} + \eta_k. \quad (2.57)$$

**Участок 2** – переход анода из активного в пассивное состояние. В точке *c* при очень тонкой толщине анодной пленки скорость электрохимического окисления анода (ионизации его атомов)  $v_{ox}$  максимальна и равна скорости растворения  $v_{dis}$  продуктов окисления анода, которые образуются на поверхности при взаимодействии ионизированных атомов анода с частицами раствора:  $v_{ox} = v_{dis}$ . Точке *c* отвечают максимальный ток  $I_{max}$  и потенциал начала перехода анода из активного в пассивное состояние  $E_f$ , который по имени ученого называется Фладе-потенциал. При увеличении напряжения далее точки *c* скорость образования на поверхности продуктов его анодного окисления становится больше скорости их растворения:  $v_{ox} > v_{dis}$ . Это приводит к формированию на поверхности анода сплошной пленки, обладающей обычно диэлектрическими свойствами и большим омическим сопротивлением, и, следовательно, к быстрому росту омической поляризации  $\Delta U_f$ . Кроме того, эта пленка препятствует участию частиц раствора в контролирующей стадии анодной ионизации атомов электрода, и поэтому, увеличивая перенапряжение этой стадии, уменьшает скорость ее протекания. Таким образом, формирование мало проводящей пленки приводит к пассивации анода, что проявляется в быстром уменьшении анодного тока на участке *cd*, несмотря на возрастание прикладываемого напряжения.

В работе [69] для выяснения механизма роста анодного оксида на полупроводниках, а именно для определения природы движущихся частиц использовали радиоактивную воду  $H_2^{18}O$ . В согласии с литературными данными было найдено, что рост анодного оксида на кремнии, арсениде галлия и антимониде индия происходит на границе оксид/электролит, вследствие движения в оксиде ионов анода, а не ионов кислорода.

**Участок 3** – пассивное состояние, когда скорость окисления атомов анода, значительно упавшая из-за возникновения на аноде мало проводящей пленки, снова становится равной скорости ее растворения. Последняя,  $v_{dis}$ , не зависит от падения потенциала на границе анод – электролит, а является функцией концентрации в электролите частиц, способствующих растворению продуктов окисления анода, скорости их подвода к поверхности анода и скорости отвода от нее растворённых частиц. Она определяет остаточный  $I_r$  (*r* – remanent, остаточный) или коррозионный ток  $I_{corr}$ . На участке 3 точкам *d* и *e* отвечает начальный  $E_{bpass}$  и конечный потенциал пассивного состояния  $E_{tpass}$ . Последний соответствует потенциалу начала транспассивации анода.

**Участок 4** – новое возрастание анодного тока (транспассивация анода). Рост тока может быть связан с ионизацией атомов анода до более высокой степени окисления и образованием ими хорошо растворимых соединений, с электрическим пробоем анодной пленки в сильных электрических полях и ускорением анодного окисления электрода, с возрастанием электронной проводимости пленки.

### 2.6.3. Кинетика и механизм роста анодных пленок

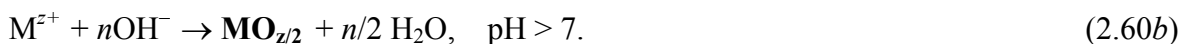
**Слагаемые анодного тока.** В общем случае рост пассивирующей анодной пленки (рис. 2.10, участок 3), связанный с протеканием через нее ионного тока, складывается из двух стадий: ионизации атомов анода (**жирный шрифт** – твёрдое состояние)



и образования продуктов окисления анода:



При формировании анодных оксидных пленок возможны реакции (для  $z = n$ ):



Следует отметить, что ионизация атомов анода может идти ступенчато до  $M^+$ ,  $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$ ... с образованием, например, оксидов:  $M_2O$ ,  $MO$ ,  $M_2O_3$ ... и не всегда  $z$  равно  $n$ .

На кинетику роста анодных пленок влияет частичное растворение продуктов окисления, которое обуславливает остаточный  $I_r$  или коррозионный ток  $I_{corr}$ :

$$\mathbf{M}_y\mathbf{X}_z + \text{sol} = y\mathbf{M}^{z+} \cdot \text{sol} + z\mathbf{X}^{y-} \cdot \text{sol}, \quad (2.61)$$

$$\mathbf{MO}_{z/2} + \text{aq} = \mathbf{M}^{z+} \cdot \text{aq} + n/2 \text{O}^{2-} \cdot \text{aq}. \quad (2.62)$$

Кроме того, при не ионной, а при **электронной** проводимости анодной пленки ток электронов  $I_e$  окисляет частицы раствора, а не атомы анода. Таким образом, суммарный анодный ток  $I_a$  расходуется не только на формирование пленки  $I_f$  ( $f$  – film), но и на образование растворяющихся продуктов окисления анода  $I_{\text{corr}}$  и на окисление частиц раствора  $I_e$ :

$$I_a = I_f + I_{\text{corr}} + I_e. \quad (2.63)$$

**Слагаемые напряжения ячейки** приведены в уравнении (2.57).

**Взаимосвязь анодного тока с напряженностью поля** [66, 67].

Как отмечалось выше, рост анодных пленок, связанный с движением ионов в ней, идет при высокой напряженности электрического поля (рис. 2.10, участок 3) и зависимость плотности ионного тока от напряжения поля не линейная (не омическая), а экспоненциальная:

$$i_f = A \exp B \xi = \nu N V \exp[(-E^0 + \alpha z a \Delta U / \delta) F / RT] = i^0 \exp(\alpha z F a \Delta U / \delta RT), \quad (2.64)$$

где  $\xi$  – напряженность электрического поля в пленке,  $\xi \approx \Delta U / \delta$ ;  $\Delta U$  – падение напряжения в пленке;  $\delta$  – толщина пленки;  $a$  – расстояние перехода иона за один акт его движения;  $\alpha$  – коэффициент перехода иона ( $\alpha = 0,5$ );  $z$  – его заряд.

Постоянная  $A$  в обозначениях Мотта равна:

$$A = \nu N V \exp[(-W_d + W_a) N_A / RT] \text{ или } A = i^0 = \nu N V \exp(-E^0 F / RT), \quad (2.65)$$

где  $\nu$  – частота колебаний атомов или молекул (около  $10^{12}$  Гц);  $N$  – число ионов, приходящихся на единицу поверхности анода;  $V$  – объем анодной пленки, образованный каждым ионом;  $W_d$  – разность между энергиями иона металла в двух положениях;  $W_a$  – дополнительная энергия активации, необходимая для перемещения иона из одного положения в другое на расстояние  $a$ ;  $E^0$  – стандартный потенциал электрода;  $N_A$  – число Авогадро.

**Скорость роста анодных пленок.**

Для данного материала электрода скорость роста анодной пленки зависит как от напряженности поля в ней и, следовательно, от анодного тока, так и от состава электролита, который определяет скорость растворения соединений анодной пленки. Выбирают электролиты, часто неводные, в которых растворимость пленки минимальна.

Анодирование можно проводить **при постоянном токе, постоянном напряжении и в комбинированном режиме**. Во всех случаях согласно закону Фарадея количество образующейся анодной пленки и ее толщина, если скорость её растворения пренебрежимо мала, прямо пропорциональны количеству пропущенного электричества:

$$m = Q M \eta / (n F); \quad \delta = m / (\rho S) = m / (\rho \cdot 1) = i t M \eta / (n F \rho). \quad (2.66)$$

Здесь  $m$  – масса пленки, г;  $Q$  – количество пропущенного электричества, Кл;  $n$  – число электронов, теряемых атомом анода;  $M$  – молекулярная масса оксида в пленке;  $\eta$  – выход по току (эффективность тока);  $F$  – число Фарадея, Кл/моль;  $\delta$  – толщина пленки, см;  $\rho$  – плотность пленки, г/см<sup>3</sup>;  $i$  – плотность анодного тока, А/см<sup>2</sup>;  $t$  – время, с.

**Гальваностатический режим.** При поляризации электрода **постоянным током** в условиях пассивации анода (участок 3 на рис. 2.10) скорость роста толщины пленки по уравнению (2.66) линейно зависит от плотности анодного ионного тока:

$$\Delta \delta / \Delta t = i M \eta / n F \rho. \quad (2.67)$$

В этих условиях приращение толщины пленки  $\Delta \delta$  требует увеличения напряжения  $\Delta U$ . Скорость этого увеличения равна:

$$\Delta U / \Delta t = (\Delta U / \Delta \delta) (\Delta \delta / \Delta t) = \xi_{\text{dif}} \Delta \delta / \Delta t = \xi_{\text{dif}} i M \eta / n F \rho. \quad (2.68)$$



Отсюда, при постоянном значении дифференциальной напряженности поля  $\xi_{dif} = \Delta U / \Delta \delta$  следует линейная зависимость скорости роста падения напряжения в пленке от её толщины или, что эквивалентно, – от времени поляризации анода постоянным током. Отклонения от такой линейности свидетельствуют об изменении или состава пленки (изменяются  $M$ ,  $n$ ,  $\xi_{dif}$ ,  $\rho$ ), или ее электронной проводимости (изменяются  $\xi_{dif}$ ,  $\eta$ ), или растворимости соединений пленки.

Из уравнения (2.68) для дифференциальной напряженности поля получаем:

$$\xi_{dif} = (nF\rho / iM\eta)(\Delta U / \Delta t). \quad (2.69)$$

При анодировании постоянным током согласно уравнению (2.54) должна наблюдаться линейная зависимость логарифма ионного тока от падения напряжения в пленке

$$\lg i_f = \lg A + 2.3B\xi_{dif} = \lg A + 2.3B(nF\rho / M\eta)(1/i)(dU / dt), \quad (2.70)$$

что позволяет в координатах  $\lg i_f - (1/i)(dU / dt)$  определить величины:  $A = i^0$  и  $B = \alpha F / RT$ .

В гальваностатическом режиме рост напряжения с ростом толщины пленки ограничивается потенциалом начала транспассивации (см. п. 2.6.2).

**Потенциостатический режим.** Это нестационарный режим анодирования. В начальный момент при приложении к неанодированному электроду повышенного напряжения начальная плотность тока  $i_b$ , ограничиваемая лишь сопротивлением ячейки (электролита, электродов), достигает больших значений. Затем она сначала очень быстро, а потом всё медленнее, по экспоненте уменьшается, пока не станет равной остаточному току  $i_r$ :

$$i = i_b \exp(-\beta t) + i_r, \quad (2.71)$$

где коэффициент  $\beta$  зависит от условий анодирования: приложенного напряжения, природы электрода и образующейся анодной пленки, состава электролита, температуры, размеров ячейки, электродов и т. п. Его размерность:  $s^{-1}$ .

При **постоянном напряжении**  $U$  на аноде увеличение толщины анодной пленки приводит к постепенному уменьшению напряженности поля  $\xi_f$  в ней:

$$\xi_f = U / (\delta + \Delta \delta), \quad (2.72)$$

где  $\delta$  и  $\Delta \delta$  – толщина анодной пленки в момент  $t$  и её приращение за время  $\Delta t$ .

Дифференцируя уравнение (2.72) по времени и учитывая, что  $\Delta \delta \ll \delta$ , получим:

$$d\xi_f / dt = [U / (\delta + \Delta \delta)^2] (d\Delta \delta / dt) = (U / \delta^2) (d\Delta \delta / dt) = (U / \delta^2) (i M \eta / nF\rho), \quad (2.73)$$

где изменение скорости роста толщины пленки подчиняется закону Фарадея:

$$(d\Delta \delta / dt) = i M \eta / nF\rho = [i_b \exp(-\beta t) + i_r] (M \eta / nF\rho). \quad (2.74)$$

**Комбинированный режим.** Он складывается из анодирования электрода при постоянном токе до напряжения, которое на 15...30 % меньше напряжения пробоя плёнки. Затем это напряжение поддерживается постоянным, а ток уменьшается до  $I_r$ . Такой режим позволяет получать пленки более совершенной структуры и с улучшенными диэлектрическими свойствами.

#### 2.6.4. Анодирование антимонида индия

В качестве примера будет рассмотрено анодирование InSb. Во-первых, потому что при комнатной температуре этот узкозонный полупроводник вырожден и, следовательно, полупроводниковые свойства не должны влиять на кинетику его анодирования. Во-вторых, начиная с 70-х годов, анодирование InSb активно изучалось многими исследователями с целью разработки технологии изготовления приборов ночного видения.

Долгое время единственной работой по формированию анодных оксидных пленок на антимониде индия в 0.1 моль/л растворе КОН была статья Дж. Девольда, опубликованная ещё в 1957 году [70]. Им было установлено, что напряженность электрического поля в оксидной пленке не зависит от её толщины, отношение содержания Sb:In в объёме плёнки составляет единицу, но на её поверхности с электролитом снижается до нуля из-за растворимости оксида сурьмы в электролите. Отмечено, что в плёнке, сформированной на плоскости

(332) при малых плотностях тока, напряжённость поля меньше, чем на плоскости (110). При больших плотностях тока она была одинакова.

На рисунке 2.11 приведена потенциодинамическая кривая  $i, E$ , полученная на модернизированном потенциостате П-5827М при поляризации антимонида индия в этиленгликолевом растворе щёлочи с хлорсеребряным электродом сравнения [71].

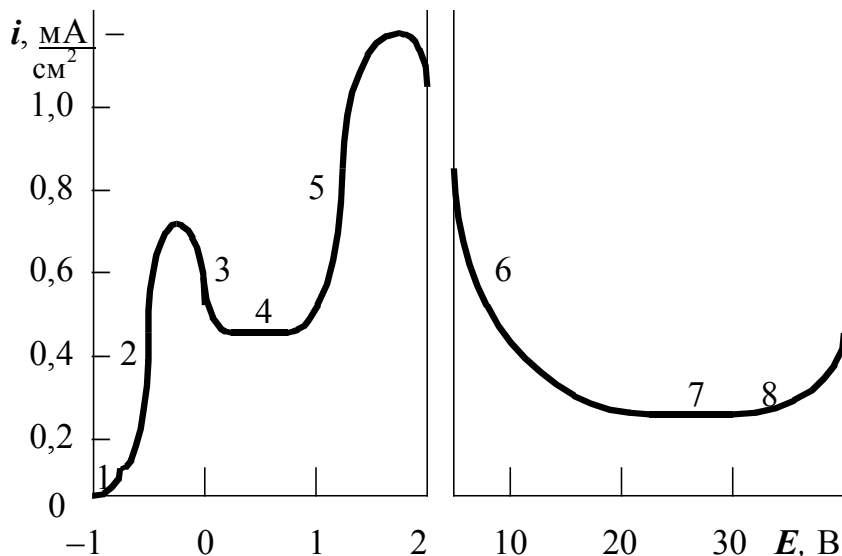


Рис. 2.11. Зависимость  $i, E$  при анодной потенциодинамической поляризации InSb в 0.7 моль/л растворе KOH в этиленгликоле. 22 °С. InSb марки ИСД, ориентация (211)

На кривой, начиная с потенциала  $-0,98$  В (ХСЭ), выделяются 8 участков.

На участке 1, который слабо, но проявляется в этиленгликоле и отсутствует в водном растворе начальная стадия анодного окисления, очевидно, связана с окислением InSb до In (I) + Sb (0). Участок 2 соответствует следующей стадии анодного окисления InSb до In (II) + Sb (0). Он переходит в участок 3, где формируется пленка **InO + Sb**, пассивирующая поверхность InSb (участок 4). Участок 5 отвечает оптимальному процессу анодирования InSb с окислением его до In (III) + Sb (0, III) с образованием на аноде плёнки стабильных соединений **In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sb)** (участок 6) и второй пассивацией InSb на участке 7. Здесь состав твёрдой фазы соединений сурьмы зависит от состава электролита, условий анодирования и достаточно сложен: **Sb (0), SbO, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** (разные модификации). При высоком напряжении на участке 8 происходит новый рост тока с увеличением напряжения. Он может быть связан с анодным окислением сурьмы до Sb (V), оксид которого растворим в щелочной среде, с электрическим пробоем плёнки при высокой напряжённости поля в ней и ростом её электронной проводимости.

Указанные объяснения согласуются со следующими экспериментальными данными. При добавлении в электролит окислителя (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) в количестве 0.1...1 моль/л исчезают участки 1, 2, 3, 4 (порядок реакции по окислителю равен 1), т. е. анодное окисление сразу идёт до In (III) + Sb (III). Аналогичный результат ранее был получен в работе [72]. В присутствии 0.5...1 моль/л окислителя добавление в электролит 0.03...1 моль/л кислоты (серной, щавелевой, винной, лимонной) ведет к **уменьшению** максимального тока участка 5 (рис. 2.11) с  $n = \Delta \lg i / \Delta C = -(0.1...0.3)$ . Это, очевидно, связано с уменьшением скорости растворения **кислотного** оксида Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Рост электронной проводимости пленки на участке 8 подтверждает выделение кислорода при  $E$  больше 35 В.

## 2.7. ПРАКТИКА АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ И АНОДИРОВАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

### 2.7.1. Анодное полирование и локальное растворение полупроводников

**Виды растворения. Полирующее растворение** – равномерное растворение, сглаживающее неровности поверхности твёрдого тела. Характеризуется высотой микро- (нанометры) и макронеровностей; последние для зеркальной поверхности составляют 20...60 нм/см.

**Селективное растворение** – это растворение разных участков поверхности с различной скоростью. **Анизотропное растворение** – разновидность селективного растворения, обусловленная разной скоростью травления различных граней монокристаллов.

Анодное полирование применяют для удаления слоя полупроводника, остающегося нарушенным после механического полирования, с целью получения гладкой поверхности и для контролируемого удаления ультратонких слоев полупроводника. Селективное (избирательное) растворение используется для получения фигур травления с целью определения ориентации поверхности полупроводника, выявления её дефектов, *p-n*-переходов, неравномерности легирования, а также для вытравливания нужных структур, отверстий, колодцев.

**Выбор условий полирования.** Анодное, как и химическое, полирование осуществляется, когда процесс растворения полупроводника контролируется стадией диффузии, т. е. скоростью доставки к аноду частиц растворителя продуктов анодного окисления и отвода последних в объём раствора.

Для перевода кинетики растворения анода в диффузионную область необходимо: а) облегчить гетерогенные реакции окисления атомов анода и растворения твёрдых продуктов окисления; б) затруднить отвод растворённых продуктов реакции в объём раствора и доставку частиц растворителя к поверхности анода. Эти условия можно выполнить выбором невысокой концентрации соответствующих окислителей (по значению стандартного потенциала  $E^0$ ) и растворителей (по значениям произведения растворимости, константам диссоциации, комплексообразования), а также увеличив сопротивление и вязкость электролита и понизив его температуру. Увеличение сопротивления раствора способствует растворению выступов, плотность тока к которым будет наибольшей.

При электрополировании широко используются этиленгликолевые растворы кислот и щелочей, добавки комплексообразователей (HF, оксикислоты и др.) и комнатная температура. Для повышения вязкости водных растворов часто добавляют глицерин.

**Выбор условий селективного (избирательного) травления.** Эта задача противоположна полированию, так как требуется неравномерное локальное растворение поверхности анода. Для этого необходимо, наоборот, облегчить диффузионные процессы, чтобы растворение анода контролировалось гетерогенными реакциями на его поверхности. В таком случае скорость растворения слабых участков поверхности (дефекты, трещины, ориентация (100), инородные атомы) будет больше, чем участков с совершенной кристаллической структурой и высокой плотностью связи поверхностных атомов с объёмными, т. е. будет наблюдаться избирательное травление. При анодной резке для получения узкой ширины пропила нужно применять электролит с большим удельным сопротивлением и обеспечивать равномерную непрерывную подачу катода на минимальное расстояние от поверхности анода.

#### **Техника электрополирования и анодной резки полупроводников.**

Для **прецизионного электрополирования** пластин полупроводников большой площади обычно используют катод в виде вращающегося полировального круга – диска, обтянутого специальной тканью и расположенного под острым углом к вертикали [22,72,73]. Пластины полупроводника с омическими контактами на стороне, противоположной обрабатываемой, наклеиваются на пластмассовые диски с выводами через них токопроводов к аноду. Диски с образцами эксцентрично ставятся на ткань катода, они вращаются при электрополировании, удерживаясь с помощью шарниров. На ткань катода сверху капает электролит.

**Примеры электрополирования. Германий и кремний** [22]. Электролит: для германия – 0,1 % водный раствор KOH с добавкой 25 % глицерина, для кремния – 0,5...3 % раствор HF с добавкой 30 % глицерина. Плотность тока 1,6 А/см<sup>2</sup>, скорость подачи электролита 10...30 мл/мин. Высота микронеровностей 1...3 нм, макронеровностей 40 нм/см.

**Арсенид галлия** [73]. Катодный диск диаметром 200 мм с 60...120 радиальными прорезями шириной 1...5 мм, обтянутый нейлоном. Скорость его вращения 70, а образцов ~ 24 оборота/мин, давление на них 50...100 г/см<sup>2</sup>. Электролит – 0,25 % KOH, скорость его подачи 15...30 мл/мин. Температура 22...26 °C. Напряжение 40...45 В, плотность тока 85...100 мА/см<sup>2</sup>. Скорость раство-

рения  $\sim 3$  мкм/мин. Время полирования 30 мин. Микронеровности на *p*-GaAs 22...28 нм, на *n*-GaAs (ориентация (100),  $n \approx 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) –  $\approx 0.1$  мкм при освещении 8000...30000 люкс.

**Антимонид индия** [72]. Скорость вращения катодного диска 20...80 оборотов/мин. Толщина покрытия диска 80 мкм. Электролит: 0.02...0.06 моль/л  $\text{HNO}_3$  или нитратов в этиленгликоле, его расход 10...20 мл/мин. Плотность тока 30...60  $\text{мА/см}^2$ . Микронеровности 10 нм, макронеровности (плоскостность)  $< 1$  мкм/см.

**Анодная резка** полупроводниковых слитков, в отличие от механической, позволяет получать диски, не имеющие механических напряжений. Это особо важно при резке хрупких полупроводниковых материалов, таких как антимонид индия. В статье [74] описан способ анодной резки *германия* на пластинки толщиной 25 мкм с помощью катода из тонкой вольфрамовой проволоки диаметром 84 мкм в 0.002 % водном растворе КОН при расходе электролита 10 мл/мин и токе 28 мА. В [75] разработан способ анодной резки *антимонида индия* на пластины с помощью набора вращающихся дисковых катодов в этиленгликолевом растворе, содержащем нитрат аммония и глицерин, при напряжении 20...60 В.

### 2.7.2. Анодирование полупроводников

**Цель анодирования** полупроводников – получение тонких ( $\sim 0.5$  мкм) диэлектрических слоёв с удельным сопротивлением  $10^{12} \dots 10^{16} \text{ Ом}\cdot\text{см}$  и малым встроенным зарядом.

**Выбор условий анодирования.** Особенно важен **выбор электролита**, который должен удовлетворять следующим требованиям: содержать малые количества воды (полностью её исключить нельзя, она – источник кислорода оксидов), иметь достаточно высокую электропроводность и диэлектрическую проницаемость, плохо растворять продукты окисления анода, быть стабильным при прохождении электрического тока. Этими требованиями в определенной степени обладают электролиты, приготовленные на основе органических растворителей, таких как этиленгликоль, изопропиловый спирт, диметилформамид, диметилсульфоксид, тетрагидрофуруриловый спирт и другие. Они содержат электропроводящие добавки слабых кислот (борная, пирофосфорная, уксусная, винная, сульфосалициловая и т.д.) или оснований (гидроксид аммония, гуанидин), их солей, окислителей (нитраты, феррицианид). Нежелательно присутствие в электролите ионов металлов, особенно щелочных, которые способны внедряться в диэлектрик и ухудшать его электрофизические параметры. Наоборот, невысокие концентрации окислителя в электролите способствуют доокислению атомов полупроводника низших валентных состояний ( $\text{Ga}^+$ ,  $\text{In}^{2+}$ ) и особенно неокисленных атомов элемента В в соединениях  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ . Однако, заметные концентрации сильного окислителя, способного окислять элемент В до В (V), обычно не допустимы, так как будет увеличиваться растворимость оксида и изменяться его состав.

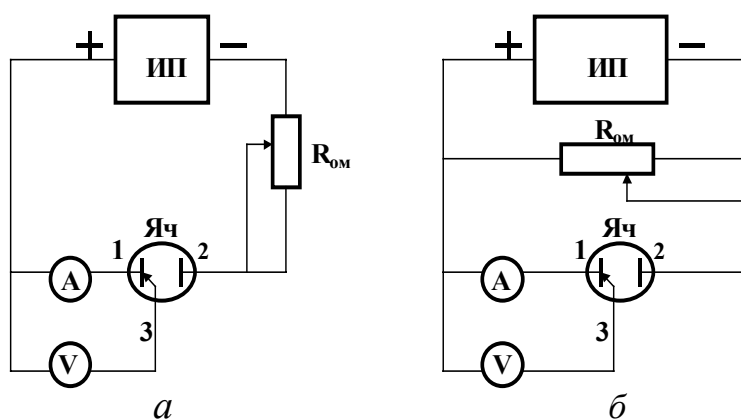
Для гальваностатического анодирования **плотность тока** выбирается по её значениям на участке 2 потенциодинамической анодной кривой (рис. 2.10), экспериментально полученной для данной системы электрод – электролит. Обычно она составляет 0.3...3  $\text{мА/см}^2$ . Напряжение для потенциостатического анодирования определяется из кинетических кривых  $U$ ,  $t$ , полученных при постоянных плотностях анодного тока. Чтобы предотвратить электрический пробой формируемой плёнки, оно должно быть на 15...30% меньше напряжения, при котором начинается отклонение зависимости  $U$ ,  $t$  от линейной, т. е. напряжения начала транспассивации  $E_{\text{tpass}}$  (см. рис. 2.10). Заниженные значения напряжения приводят к внедрению в пленку оксидов материала электрода низших степеней окисления, что ухудшает их диэлектрические свойства.

**Техника анодирования.** Для получения поляризационных кривых и проведения анодирования используют специальные источники постоянного тока и потенциостаты. Так, потенциостат П-5827М позволяет применять трёхэлектродную ячейку и проводить поляризацию в гальвано- и потенциостатическом и динамическом режиме, с разной скоростью развёртки потенциала в пределах до 4 В. Этот предел легко расширяется до 40 В. Простейшие установки, схемы которых приведены на рисунке 2.12, должны удовлетворять следующим требованиям.

Для **гальваностатического режима** анодирования необходим источник постоянного тока высокого напряжения (500...1000 В), так как для стабилизации тока с точностью 2...3 % регулирующее последовательное сопротивление цепи  $R_{ом}$  (рис. 2.12, а) должно быть в 30...50 раз больше сопротивления ячейки  $R_{яч}$ , чтобы изменения последнего практически не влияли на общее сопротивление цепи.

**Пример:** при задании постоянного тока через ячейку до напряжения на ней в  $U_{яч} = 20$  В на сопротивлении  $R_{ом}$  должно падать напряжение  $U_{ом} = 600...1000$  В. Решение. Так как  $I = U_{яч}/R_{яч} = U_{ом}/R_{ом} = U_{ом}/(30...50)R_{яч}$ , то отсюда:  $U_{ом} = (30...50)U_{яч}$ .

Для стабилизации напряжения в **потенциостатическом режиме** необходимо, наоборот, чтобы параллельное сопротивление реостата  $R_{ом}$  (рис. 2.12, б) с номиналом обычно 500...2000 Ом было в 30...50 раз меньше, чем сопротивление ячейки  $R_{яч}$ . В таком случае изменения сопротивления ячейки и тока через неё не будут заметно влиять на напряжение, приложенное к омическому сопротивлению:  $U = IR = IR_{ом}$ , так как при  $R_{яч} \gg R_{ом}$  сопротивление  $R = (R_{ом} \cdot R_{яч}) / (R_{ом} + R_{яч}) = R_{ом}$ .



**Рис. 2.12. Схемы установок для гальваностатической (а) и потенциостатической (б) поляризации электрода.**

ИП – источник питания,  
 $R_{ом}$  – сопротивление,  
 А – миллиамперметр,  
 В – вольтметр,  
 Яч – ячейка. Её электроды:  
 1 – рабочий,  
 2 – вспомогательный,  
 3 – сравнения

**Примеры анодирования. Кремний.** Электролит: 0.04 моль/л  $KNO_3$  в этиленгликоле. Скорость роста плёнки при плотности тока  $5 \text{ мА/см}^2$  0.2 мкм/мин (30 нм/В) [76].

**Арсенид галлия** [77]. Электролит AGW (acid-glycol-water): смесь этиленгликоля (или пропиленгликоля) с 3 % водным раствором винной или иной оксикислоты с pH 6.2 (добавляется  $NH_4OH$ ) в соотношении от двух до четырёх. Средняя плотность тока  $1 \text{ мА/см}^2$ . Температура 21...26 °С. Эффективность тока около 90 %. Скорость роста анодной плёнки 20 нм/мин (~2 нм/В). Нет зависимости от концентрации носителей и ориентации. Для анодирования малолегированного  $n$ -GaAs требуется интенсивное освещение. Толщина плёнки 300...400 нм, удельное сопротивление  $10^{14}...10^{16} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , напряжение пробоя  $(4...5)10^6 \text{ В/см}$ . Почти нет гистерезиса ёмкости после отжига в атмосфере водорода при 300 °С.

**Антимонид индия** [78]. Электролит AGW (см. выше для GaAs). Комбинированный режим: начальный постоянный ток  $0,5 \text{ мА/см}^2$ , возрастание напряжения до 10 В (около 75 с); постоянное напряжение 10 В, уменьшение тока до  $1...2 \text{ мкА/см}^2$ . Температура 22 °С. Толщина оксида 35 нм. Можно получать гладкие, ровные оксиды до 50 нм.

### 2.7.3. Методы измерения толщины анодной плёнки [66]

**Гравиметрический метод:** а) по увеличению массы электрода; б) по изменению массы электрода после химического растворения только плёнки оксида или наоборот – только полупроводника; в) путем снятия пленки с поверхности электрода и взвешивания её. Необходимо знать плотность плёнки и её состав (метод а). Требуются аноды большой площади.

**Электрохимический** метод: масса полученного оксида рассчитывается по закону Фарадея:  $m = QM\eta/Fn$ , а толщина плёнки  $\delta$  из уравнения:  $m = \rho V = \rho\delta S$ . Необходимо знать состав и плотность формируемой пленки  $\rho$ , а также эффективность тока  $\eta$ .

**Ёмкостный** метод: по значению ёмкости, измеренной на переменном токе:  $C = \epsilon_0\epsilon_1 S/\delta$ , т. е.  $\delta = \epsilon_0\epsilon_1 S/C$ . Пригоден для тонких пленок с хорошими диэлектрическими свойствами. Надо знать эффективное значение диэлектрической проницаемости оксида.

**По сопротивлению** пленки, которое рассчитывается по значениям силы тока  $I$  и напряжения  $U$  в конце анодирования:  $R = U/I = \rho\delta/S$ . Надо знать удельное сопротивление плёнки  $\rho$ .

**Оптические** методы. **Эллипсометрический** метод, основанный на способности пленки отражать поляризованный свет. Необходимо знание коэффициентов преломления плёнки. Есть специальные приборы. Довольно сложный, но популярный метод.

**Метод ступеньки**: по интерференционной картине, наблюдаемой в специальный интерференционный микроскоп. Определяется высота ступеньки между поверхностью анода, покрытой плёнкой оксида и свободной от неё (участок был защищён или оксид удалён).

**Метод потускнения** или **окраски** оксида. Требуются специальные таблицы для оценки  $\delta$ .

## Вопросы

1. Каково значение анодных процессов в электрохимии полупроводников?
2. Кто и когда впервые детально изучал анодное и катодное поведение германия  $n$ - и  $p$ -типа?
3. Почему процесс анодного растворения германия  $p$ -типа не зависит от концентрации акцепторной примеси?
4. Каково влияние на кинетику анодного растворения германия  $p$ -типа концентрации  $\text{OH}^-$ -ионов и концентрации  $\text{HF}$ ?
5. Как определяется порядок электрохимической реакции по частицам раствора?
6. Какова зависимость анодного перенапряжения от кристаллографической ориентации поверхности германиевого электрода? С чем она связана?
7. Почему освещение практически не влияет на анодное растворение германия  $p$ -типа?
8. Почему выход по току при анодном растворении германия может быть более 100 %?
9. Каково состояние поверхности анодно поляризованного германия?
10. Какие реакции контролируют процесс анодного растворения германия  $p$ -типа при разных концентрациях  $\text{HF}$  и перенапряжениях?
11. Чем обусловлено торможение процесса анодного растворения германия  $n$ -типа?  
Чем обусловлен предельный анодный ток у полупроводников  $n$ -типа? От чего это зависит?
12. Какие факторы и как влияют на предельный анодный ток германия  $n$ -типа?
13. Какие эксперименты показывают участие дырок при анодном растворении германия?
14. Влияет ли освещение на кинетику анодного растворения германия  $n$ -типа и почему?
15. Почему увеличение температуры сильно влияет на предельный ток анодного растворения германия  $n$ -типа и мало влияет на скорость анодного растворения германия  $p$ -типа?
16. Чем обусловлено умножение анодного тока при анодном растворении германия  $n$ -типа?
17. Как коэффициент умножения анодного тока для германия  $n$ -типа зависит от плотности анодного тока? Как экспериментально определяют этот коэффициент?
18. Какова природа умножения анодного тока для германия?
19. Каким уравнением можно описать предельный ток для германия  $n$ -типа?
20. Что такое напряжение пробоя и какова его взаимосвязь с концентрацией носителей в германии  $n$ -типа?
21. Каков выход по току при анодном растворении германия? Как он рассчитывается?
22. Какие кислородные соединения германия могут образовываться при анодной поляризации германия? Какова их растворимость, кислотные свойства?
23. Какова схема анодного растворения германия: а) по Тарнеру, б) по Геришеру, в) до германия (II)? Каковы достоинства и недостатки этих схем?

24. Какая стадия и почему контролирует процесс анодного растворения германия по Геришеру?
25. Что нового в механизме анодного растворения германия до двухвалентного состояния?
26. Дайте характеристику стадий процесса анодного окисления германия до германия (II).  
Какие из этих стадий наиболее затруднены и почему?
27. Какова роль ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{O}^{2-}$  в механизме анодного разрушения германия?
28. Приведите общую схему анодного растворения германия до двух- и четырехвалентного состояния? Какие могут быть варианты?
29. Каков механизм анодного растворения германия в растворах HF?
30. Кто и когда проводил первые исследования анодного растворения кремния *n*- и *p*-типа?
31. Почему анодное растворение кремния ведут в растворах HF?
32. Изобразите и поясните ход кривой для анодной поляризации кремния *p*-типа.
33. Почему при анодной поляризации кремния *p*-типа в растворах HF кривые  $I - E$  имеют N-образную форму (или S-образную в координатах  $E - I$ )?
34. Каков наклон тафелевских участков анодных кривых при анодной поляризации кремния *p*-типа? Зависит ли он от концентрации HF?
35. Каковы причины образования на кремниевом аноде коричневой пленки? Каков ее состав?
36. Каковы причины выделения водорода при анодной поляризации кремния по Тарнеру, Меммингу и Швандту, по гидридному механизму?
37. Что такое максимальный (критический) анодный ток растворения кремния и как он зависит от концентрации HF?
38. Почему после максимального (критического) анодного тока на кремниевом аноде перестает образовываться коричневая пленка и перестает выделяться водород?
39. Каковы условия электрополирования кремния?
40. Изобразите и объясните ход кривых  $E - I$  для анодной поляризации кремния *n*-типа с разной концентрацией электронов.
41. Как зависит предельный анодный ток кремния *n*-типа от концентрации носителей тока, освещения и других факторов?
42. Как объясняют завышенные значения предельного анодного тока для кремния *n*-типа, особенно при повышенных концентрациях электронов (донорной примеси)?
43. Приведите схему и объясните стадии механизма анодного растворения кремния по Тарнеру, по Меммингу и Швандту, с участием гидридов.
44. Каковы схемы анодного растворения кремния до двухвалентного состояния? Дайте характеристику отдельных стадий.
45. Каков механизм анодного растворения кремния в разбавленных растворах HF до двух- и четырехвалентного состояния?
46. В чем особенности электрохимии полупроводниковых соединений?
47. Кто и когда проводил первые исследования анодного растворения арсенида галлия *n*- и *p*-типа?
48. Как влияют на наклон тафелевских участков анодных кривых концентрация  $\text{OH}^-$ -ионов и кристаллографическая ориентация поверхности анода из арсенида галлия *p*-типа?
49. Каков выход по току и порядок реакции по  $\text{OH}^-$ -ионам при анодном растворении арсенида галлия?
50. Объясните механизм анодного растворения *p*-GaAs.
51. В чем причина торможения анодного растворения *n*-GaAs?
52. Какова зависимость торможения анодного растворения арсенида галлия *n*-типа от концентрации донорной примеси, ориентации анода, освещения, состава раствора?
53. Какова для арсенида галлия *n*-типа эмпирическая взаимосвязь анодного тока с перенапряжением, наклона анодных кривых и тока обмена с концентрацией носителей?
54. Какова природа предельного анодного тока для полупроводников *n*-типа? Какие есть объяснения этому явлению?
55. Каковы основные положения эстафетной теории переноса анодного тока электронами?
56. Что позволяет объяснить эстафетная теория переноса анодного тока электронами?
57. Каково согласие эстафетной теории переноса анодного тока (уравнения) с экспериментом?

58. Что такое анодирование? Где оно используется?
59. В чем аналогия и различие анодирования, оксидирования, анодного окисления, пассивации?
60. Кто и когда изучал анодирование полупроводников?
61. Почему для изучения пассивации анода удобнее использовать потенциостатический режим поляризации?
62. Дайте характеристику отдельным участкам анодной кривой  $I-E$ , отражающей стадии активации и пассивации анода?
63. Что такое анодная пассивация и транспассивация? Чем они обусловлены?
64. Какова эмпирическая зависимость ионного тока через анодную плёнку от напряжённости в ней электрического поля?
65. Напишите теоретическое уравнение ионного тока и разъясните смысл его сомножителей.
66. Какие факторы определяют скорость роста толщины анодной плёнки? Каким уравнением она описывается?
67. Какова зависимость толщины анодной пленки от плотности анодного тока, от времени при постоянном токе и при постоянном напряжении?
68. Какова взаимосвязь потенциала пассивации и напряженности поля в анодной пленке?
69. Как по данным анодной поляризации можно оценить толщину анодной пленки?
70. Приведите общий вид анодной потенциодинамической кривой для анодной поляризации антимолибдита индия и дайте характеристику ее отдельным участкам?
71. Каким процессам (реакциям) соответствуют различные участки анодной кривой при анодной поляризации антимолибдита индия?
72. Какова зависимость кинетики анодирования антимолибдита индия от состава раствора?
73. Чем обусловлен выбор условий анодного полирования полупроводников, их селективного анодного растворения?
74. Какие условия процесса необходимо обеспечить при анодной резке полупроводника?
75. Какие устройства используют для электрополирования и анодной резки полупроводников?
76. Каковы составы растворов, устройства, режимы, которые используют для анодного растворения германия и арсенида галлия?
77. Каким образом выбираются условия анодирования?
78. В чем преимущества комбинированного режима анодирования?
79. Каковы составы растворов, режимы, устройства, которые используют при анодировании антимолибдита индия, арсенида индия, арсенида галлия.

## Задачи

1. Используя значения концентрации  $\text{OH}^-$ -ионов и тока, приведенные в таблице в виде дроби  $C_{\text{он}}$  (моль/л) /  $I$  (мА) (три точки), постройте график  $\lg I - \lg C_{\text{он}}$  и определите порядок реакции анодного растворения германия по  $\text{OH}^-$ -ионам.

| Вариант                              | а      | б      | в      | г       | д      | е      | ж      | з      | и       | к      | л      | м      |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| $C_{\text{он}}/I$ ,<br>(моль/л) / мА | 0.2/5  | 0.1/1  | 0.3/9  | 0.2/1.6 | 0.1/4  | 0.3/4  | 0.2/6  | 0.1/2  | 0.1/3.2 | 0.2/8  | 0.3/6  | 0.2/2  |
|                                      | 0.5/13 | 0.4/15 | 0.7/21 | 0.4/6.3 | 0.3/12 | 0.5/10 | 0.4/12 | 0.2/9  | 0.5/16  | 0.7/28 | 0.6/12 | 0.4/10 |
|                                      | 1.0/25 | 0.8/63 | 1.1/33 | 1.0/40  | 0.9/36 | 1.0/40 | 0.9/27 | 0.5/50 | 1.8/58  | 0.9/36 | 1.1/22 | 1.0/44 |

2. По приведенным в таблице данным для перенапряжения  $\eta$  (В) и анодного тока  $i$  (мкА/см<sup>2</sup>) растворения арсенида галлия  $n$ -типа постройте в координатах  $\eta - \lg i$  график, определите экстраполяцией  $\lg i^0$ , рассчитайте для 25°C коэффициент наклона прямой  $b$  и коэффициент переноса  $\alpha$  ( $n = 1$ ), по уравнению (2.47б) из взаимосвязи " $b$ " с " $n$ ", используя значение  $n_{bd} = 3.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , оцените концентрацию электронов  $n$  (в см<sup>-3</sup>), напишите эмпирическое уравнение для зависимости перенапряжения от анодного тока, описывающее имеющиеся данные для токов от  $0.01i^0$  до  $1000i^0$ , изобразите данные графически через  $0.5 \lg i$ .



| Вариант       | а       | б       | в      | г     | д      | е       | ж       | з       | и       | к      | л      | м      |
|---------------|---------|---------|--------|-------|--------|---------|---------|---------|---------|--------|--------|--------|
| $\eta/i$      | 3.0/32  | 1.0/50  | 4.4/25 | 9.0/4 | 5.4/10 | 0.9/18  | 2.6/100 | 3.8/32  | 0.8/100 | 6.0/10 | 10/2.0 | 20/1.0 |
| $B/(mA/cm^2)$ | 4.0/100 | 1.6/250 | 5.2/50 | 12/10 | 6.4/16 | 1.2/100 | 3.4/20  | 4.8/80  | 1.0/220 | 8.0/50 | 17/16  | 28/4.0 |
|               | 5.0/320 | 2.0/800 | 5.8/80 | 16/63 | 8.0/32 | 1.5/560 | 5.0/80  | 5.8/200 | 1.2/500 | 11/180 | 20/80  | 35/10  |

3. Какова будет скорость электрополирования антимонида индия в мкм/мин для плотности анодного тока ( $mA/cm^2$ ) и выходу по току  $B_T$ , которые приведены в таблице, если окисление полупроводника идет до индия (III) и сурьмы (III). Плотность  $InSb \rho_{InSb} = 5.78 \text{ г/см}^3$ .

| Вариант      | а   | б   | в   | г   | д   | е   | ж   | з   | и   | к   | л   | м   |
|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $i, mA/cm^2$ | 90  | 100 | 80  | 90  | 70  | 120 | 110 | 60  | 140 | 100 | 125 | 130 |
| $B_T, \%$    | 90  | 95  | 80  | 80  | 100 | 90  | 90  | 95  | 80  | 80  | 95  | 85  |
| Ответ        | 3.4 | 4.0 | 2.7 | 3.1 | 3.0 | 4.6 | 4.2 | 2.4 | 4.8 | 3.4 | 5.0 | 4.7 |

Указание. Для решение задачи используйте основное уравнение электрохимии.

4. Вычислите толщину диэлектрической пленки ( $\rho = 4 \cdot 10^{12} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ), если при напряжении 120 В остаточный ток при анодировании составил следующие значения:

| Вариант      | а   | б  | в  | г   | д  | е  | ж  | з   | и  | к  | л  | м  |
|--------------|-----|----|----|-----|----|----|----|-----|----|----|----|----|
| $i, mA/cm^2$ | 3   | 10 | 6  | 2   | 5  | 4  | 12 | 1   | 7  | 11 | 8  | 9  |
| Ответ, нм    | 100 | 30 | 50 | 150 | 60 | 75 | 25 | 300 | 43 | 27 | 38 | 33 |

5. Какова будет толщина оксидной пленки, полученной анодированием на поверхности арсенида индия, если выход по току в пленку составляет для  $In_2O_3 - 90 \%$ , для  $As_2O_3 - 60 \%$ , а плотность тока и время анодирования соответствуют данным таблицы.  $\rho (As_2O_3) = 3.8 \text{ г/см}^3$ . Плотность  $In_2O_3$  необходимо найти в справочнике.

| Вариант      | а   | б  | в   | г   | д   | е   | ж   | з  | и   | к   | л  | м  |
|--------------|-----|----|-----|-----|-----|-----|-----|----|-----|-----|----|----|
| $i, mA/cm^2$ | 4   | 1  | 7   | 10  | 2   | 9   | 3   | 5  | 8   | 6   | 5  | 3  |
| Время, с     | 30  | 40 | 10  | 20  | 30  | 6   | 15  | 7  | 8   | 18  | 6  | 8  |
| Ответ, нм    | 273 | 91 | 160 | 456 | 137 | 123 | 102 | 80 | 146 | 246 | 68 | 55 |

6. Какое напряжение будет падать в анодной пленке при анодировании арсенида галлия до оксидов  $\beta-Ga_2O_3$  и  $As_2O_3$  ( $B_T = 100 \%$ ), если константа скорости роста пленки  $K$  и количество электричества  $Q$ , затраченного на формирование пленки, соответствуют значениям, приведенным в таблице.  $\rho (As_2O_3) = 3.8 \text{ г/см}^3$ . Плотность  $\beta-Ga_2O_3$  необходимо найти в справочнике.

| Вариант              | а   | б   | в   | г   | д   | е   | ж   | з   | и   | к   | л   | м   |
|----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $Q, mA \cdot c/cm^2$ | 350 | 205 | 460 | 340 | 280 | 220 | 400 | 310 | 480 | 360 | 305 | 300 |
| $K, нм/В$            | 2.0 | 1.8 | 2.3 | 2.1 | 1.9 | 2.0 | 2.3 | 1.7 | 2.2 | 1.8 | 2.1 | 1.9 |
| Ответ, В             | 90  | 58  | 102 | 83  | 75  | 56  | 89  | 93  | 112 | 108 | 74  | 81  |

## Литература

1. Ефимов Е.А., Ерусалимчик И.Г. Электрохимия германия и кремния. –М.:Госхимиздат, 1963. –182 с.
2. Мямлин В.А., Плесков Ю.В. Электрохимия полупроводников. –М.:Наука, 1965. –338 с.
3. Батенков В.А. Электрохимия полупроводников. –Барнаул :Изд-во Алт. ун-та, 1998. – 128 с.; О механизме анодного растворения германия // Электрохимия. 1984. Т. 20. № 6. – С. 816.
4. Giber J., Vajasy-Perczel I. Study of the rest and polarization Potentials of chemically treated Germanium Single Cristal Surface // Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1972. V. 72. – P. 33.
5. Boddy P.J. Kinetics of anodic Dissolution of Germanium // J. Electrochem. Soc. 1964. V.111. – P. 1136.
6. Gerischer H., Beck F. Die Einfluß der Oxydirmittel das Anodslösen des Germanium // Z. phys. Chem., N.F. 1957. Bd. 13. – S. 389.
7. Beck F., Gerischer H. Über den Mechanismus der anodischen Auflösung von Germanium // Z. Elektrochem. 1959. Bd. 63. – S. 500.
8. Палеолог Е.Н., Федотова А.З. Электрохимическое полирование германия // Электрохимия. 1966. Т. 2. № 5. – С. 547.
9. Gereth R., Cowher M.E. Anodic Dissolution of heavily Doped N-Type Ge in aqueous Solutions // J. Electrochem. Soc. 1968. V. 115. – P. 645.
10. Mehl W., Lohmann F. The Effect of hydrofluoric Acid on the electrical and chemical surface Properties of Germanium Electrodes during anodic Dissolution // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1967. Bd. 71. – S. 1055.
11. Ефимов Е.А., Ерусалимчик И.Г. Влияние электрофизических свойств германия на процесс его анодного растворения // ЖФХ. 1958. Т. 32. – С. 1103.
12. Brattain W.H., Garrett C.G.B. Investigation of Germanium – Electrolyte Interface // Bell. System. Techn., J. 1955. V. 34. N 1. – P. 129.
13. Яковлева А.А., Борисова Т.И., Веселовский В.И. Действие оптического излучения на анодно поляризованный германий // Докл. АН СССР. 1960. Т. 133. – С. 889.
14. Плесков В.А. Роль неосновных носителей тока в процессе анодного растворения германия *n*-типа // Докл. АН СССР. 1960. Т. 132. – С. 1360.
15. Плесков В.А. Инжекция и экстракция неосновных носителей тока на поверхности Ge в результате электрохимических процессов // Докл. АН СССР. 1959. Т. 126. – С. 111; Реакции восстановления на германиевом аноде // Докл. АН СССР. 1960. Т.130. – С. 363.
16. Ефимов Е.А., Ерусалимчик И.Г. Анодное растворение германия в присутствии восстановителей // ЖФХ. 1961. Т. 35. – С. 543.
17. Flynn J.B. Saturation Currents in Germanium and Silicon Electrodes // Electrochem. Soc. 1958. V. 105. N12. – P. 715.
18. Ефимов Е.А., Ерусалимчик И.Г. Явления пробоя на границе германия *n*-типа – электролит // Электрохимия. 1971. Т.7. – С. 1318.
19. Turner D.R. The Anodic Behavior of Ge in Aqueous Solutions // J. Electrochem. Soc. 1956. V. 103. N 4. – P. 252.
20. Кочегаров В.М., Зяблова Е.А., Забурдаева Ф.И. Исследование электрохимического травления германия в растворах NaOH // ЖПХ. 1964. Т. 37. – С. 1494.
21. Reid W.E. Some electrochemical Aspects of Germanium Dissolution. Valence States and electrode Potential // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. N 9. – P. 3168.
22. Sullivan M.V., Klein D.L., Finne R.M., Pompliano L.A., Kolb G.A. An electropolishing Technique for Ge and Si // J. Electrochem. Soc. 1963. V. 110. N 8. – P. 412.
23. Ерусалимчик И.Г., Ефимов Е.А. Электрохимические реакции в ацетамидных электролитах. IV. Германий // Электрохимия. 1969. Т. 5. – С. 15.
24. Тананаев И.В., Шпирт М.Я. Химия германия. –М.:Химия, 1967. – 452 с.
25. Jager K.H., Zajicek O.T. Dissolubility  $\text{GeO}_2$  in aqueous Solutions NaOH at 25 °C // J. Inorg. Nucl. Chem. 1964. V. 26. – P. 2123.
26. Князев Е.А., Каковский И.А. и др. Взаимодействие двуокиси германия с водными растворами кислот и оснований // ЖНХ. 1970. Т.10. – С. 2698.

27. Вехов В.А., Денисова Л.В., Сорокин И.П., Стремиллова Н.И. Растворимость двуокиси германия в минеральных кислотах // Изв. вузов, химия и хим. технол. 1964. Т.12. – С. 236.
28. Тананаев И.В., Авдеевская К.А. Растворимость двуокиси германия в плавиковой кислоте // ЖНХ. 1958. Т. 3. – С. 2165.
29. Изидинов С.О. Исследование свойств поверхности кремния в процессе анодной пассивации в щелочных растворах // Электрохимия. 1968. Т. 4. – С. 1157.
30. Turner D.R. On Mechanism of chemical Etching of the Germanium and Silicon // J. Electrochem. Soc. 1960. V. 107. N 10. P. 810; 1958. V. 105. – P. 402.
31. Turner D.R. Experimental Information on Electrochemical Reaction at Germanium and Silicon Surface // The Electrochemistry of Semiconductors. Ed by P.J. Holmes. New York : Academic Press. 1962. – P. 155.
32. Memming R., Schwandt G. Anodic Dissolution of Silicon in hydrofluoric Acid Solutions // Surface Sci. 1966. V. 4. – P. 109.
33. Изидинов С.О. Фотоактивация и фотопассивация кремния // Итоги науки. Электрохимия. Т. 14. – М.: Изд. ВИНТИ, 1979. – 208 с.
34. Ефимов Е.А., Ерусалимчик И.Г. Анодное растворение кремния в плавиковой кислоте // ЖФХ. 1961. Т. 35. – С. 384.
35. Meck R.L. Anodic Dissolution of  $N^+$ -Silicon // J.Electrochem. Soc. 1971. V.118. N 3. – P. 437.
36. Uhlig A. Anodic Dissolution of Ge and Si // Bell. System. Techn., J. 1956. V. 35. – P.333.
37. Beckmann K.H. Investigation of chemical Property of Films over corrosive Silicon by Method of infrared Spectroscopy // Surface Sci. 1965. V. 3. N 4. – P. 314.
38. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 1. – М.: Химия, 1974. – 656 с.
39. Blakemore J.S. Semiconducting and other major Properties of Gallium Arsenide // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. №10. – P. 123.
40. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. Кн. 2. – М.: Мир, 1984. – 447 с.
41. Плесков Ю. В. Электрохимическое поведение арсенида галлия // Докл. АН СССР. 1962. Т. 143. № 16. – С. 1399.
42. Ефимов Е.А., Ерусалимчик И. Г. Анодное растворение арсенида галлия // Электрохимия. 1965. Т. 1. № 7. – С. 818.
43. Gerischer H. Über den Mechanismus der Anodischen Auflösung von Galliumarsenid // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1965. Bd. 69. N 7. – S. 578.
44. Gerischer H. Electrochemical Behavior of Semiconductors under Illumination // J. Electrochem. Soc. 1966. V. 113. N 11. – P. 1174.
45. Harvey W.W. Gallium Arsenide electrode Behavior // J. Electrochem. Soc. 1967. V.114. N 5. – P. 473.
46. Катаев Г.А., Санников В.А., Батенков В.А. Поведение арсенида галлия в азотнокислых растворах в присутствии комплексообразователей и состояние его поверхности // Вопр. химии. Тр. ТГУ. Сер. хим. – Томск :Изд-во Том. ун-та. 1968. Т. 192. Вып. 4. – С. 201.
47. Возмилова Л.Н., Буц Э.В., Каплун Г. Б. Электрохимические процессы на арсениде галлия // Электрохимия. 1968. Т. 4. № 6. – С. 704.
48. Straumanis M.E., Krumme J.P., James W.J. Current Density – anodic Potential Curves of Single Crystal GaAs at low Currents in KOH // J. Electrochem.Soc. 1968. V. 115. N 10. – P. 1050.
49. Gerischer H., Wallem-Mattes I. Zum Mechanismus der Auflösung von Galliumarsenid durch Oxydationsmittel // Z. Phys. Chem. N.F. 1969. Bd. 64. – S. 187.
50. Батенков В.А. Исследование электрохимических свойств арсенида галлия и германия и состояние их поверхности. /Дис. ... канд. хим. наук. Том. гос. ун-т, 1969. – 316 с.
51. Батенков В.А., Катаев Г.А., Ксиландер Н.Я. Анодное поведение арсенида галлия *n*-типа в растворах винной, лимонной и азотной кислот // Вопр. химии. Тр. ТГУ. Сер. хим. – Томск : Изд-во Том. ун-та. 1971. Т. 204. – С. 180.
52. Молчанова С.А., Ерусалимчик И.Г. Анодное поведение GaAs в растворах плавиковой кислоты при низких плотностях тока // Электрохимия. 1971. Т. 7. № 7. – С. 1025.
53. Молчанова С.А., Ерусалимчик И.Г. Об участии легирующих примесей в электродных процессах на границе арсенид галлия – электролит // Электрохимия. 1973. Т. 9. № 8. – С. 1147.

54. Губарев А.В. Кинетика электрохимических процессов на электродах из арсенида галлия // Исследование растворения металлов и минералов в кислых средах. – Омск. :Изд-во Омск. пед. ин-та. 1973. Вып. 74. – С. 116.
55. Кузмак А.Е., Тимашев С.Ф., Молчанова С.А. О токах генерации неосновных носителей заряда при анодном растворении *n*-GaAs // Электрохимия. 1975. Т. 11. – С. 234.
56. Ambrige T., Elliott C.R., Faktor M.M. The Electrochemical Characterization of N-Type GaAs // J. Appl. Electrochem. 1973. V. 3. N 1. – P. 1.
57. Yamamoto A., Yano S. Anodic Dissolution of N-Type Gallium Arsenide under Illumination // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122. N 2. – P. 260.
58. Tranchart J.C., Hollan L., Memming R. Localized Avalanche Breakdown on GaAs Electrodes in Aqueous Electrolytes // J. Electrochem. Soc. 1978. V. 125. N 7. – P. 1185.
59. Aegerter C., Lorenz W. Electronic non-equilibrium charge transfer Kinetics in anodic Dark and Photocurrents on N-III-V-semiconductor Electrodes // J. Electroanal. Chem. 1986. V.209. N 2. – P. 259.
60. Lingier S., Gomes W.P., Cardon F. A Comparative Study of Anodic Charge-Transfer Kinetics at Dark *p*-Type GaAs... // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1989. Bd. 93. – S. 2.
61. Батенков В.А. О природе предельного анодного тока полупроводников *n*-типа // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по электрохимии. – Черновцы :АН СССР. 1988. Т. 2. – С. 217.
62. А.с.762656 СССР, МКИ<sup>2</sup> Н 01 L 29/48. Диод с барьером Шоттки. / В.А.Батенков, В.Г. Божков, В.М.Тевелевич. Заявлено 12.06.74 г.
63. Вяткин А.П., Максимова Н.К., Катаев Г.А., Батенков В.А. Электрические характеристики поверхностно-барьерных диодов никель – арсенид галлия. Изв. вузов. Физика. 1967. № 11. – С. 86.
64. Шалимова К.В. Физика полупроводников. 2-е изд. – М. :Энергия, 1976. – 416 с.
65. Chang C.Y., Sze S.M. Carrier Transport across Metall – Semiconductor Barriers // Solid State Electron. 1970. V. 13. – P.727.
66. Young L. Anodic Oxid Films. – London-New York: Academic Press, 1961. Перевод: Юнг Л. Анодные оксидные пленки. – Л. :Энергия, 1967. – 232 с.
67. Одынец Л.Л., Ханина Е.Я. Физика окисных пленок. Петрозаводск, 1981. 74 с.; Одынец Л.Л., Орлов В.М. Анодные оксидные плёнки. – Л. :Наука, 1990. – 200 с.
68. Возмилова Л.Н.. Анодное окисление полупроводников. Препринт 23-78. – Новосибирск :Сиб. отд. АН СССР, 1978. – 12 с.
69. Шелпакова И.Р., Аюпов Б.М., Орлов П.Б., Щербакова О.И., Юделевич И.Г. О механизме роста анодного оксида на полупроводниках // Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук. 1982. № 7. Вып. 3. – С. 40.
70. Dewald J.F. Anodic Oxidation of InSb // J. Electrochem. Soc. 1957. V. 104. – P.244.
71. Бабинский О.В. Анодное растворение и полирование InSb :Дипл. работа. – Барнаул. :Алт. гос. ун-т. 1979.– 69 с.
72. Мацас Е.П., Чайкин В.И., Малютенко В.К., Снитко О.В. Электрополирование антимонида индия // Электрохимия. 1975, Т. 11. № 12. – С. 1873.
73. Ida I., Iiyama Sh., Furumoto Sh. Electropolishing of GaAs with a Rotating Disc // Annals of the C.I.R.P. 1971. V. 19. – P. 331.
74. Панков Дж. И. Практическое применение электрохимических процессов в полупроводниковой технике // Травление полупроводников: Пер. с англ. –М.: Мир. 1965. – С. 62.
75. А.с. 1395043 СССР, МКИ<sup>2</sup> Н 01 L 21/302. Способ электрохимической резки слитков антимонида индия на пластины / В.А. Батенков, С.В. Темедев. Заявлено 18.06.86 г.
76. Radovici O., Boncioca N., Popescu-Tucsek V. Some kinetic Aspects of the anodic Oxidation of Silicon in Ethylene Glycol //Rev. Roum. Chim.1972. N 1, 2. – P. 253.
77. Hasegawa H., Hartnagel H. L. Anodic Oxidation of GaAs in mixed Solutions of Glycol and Water // J. Electrochem. Soc. 1976. V. 123. N 5. – P. 713.
78. Fujisada H., Nakagawa T., Sasase T. Formation of very thin anodic Oxide of InSb // Jap. J. Appl. Phys. 1983. V.22. N 8. – P. L525.

## ГЛАВА 3. КАТОДНЫЕ РЕАКЦИИ НА ПОЛУПРОВОДНИКАХ

### 3.1. ВВЕДЕНИЕ

#### 3.1.1. Значение катодных процессов, первые работы

Изучение катодных процессов на полупроводниках необходимо как в научных, так и в прикладных целях. Без знания кинетики катодных реакций нельзя судить о механизме коррозии и травления полупроводников, о природе потенциала и фотопотенциала электрода, о процессах электроосаждения металлов и анодного растворения полупроводников, особенно при наличии окислителей в электролите, об униполярной проводимости контакта полупроводник – электролит и т. д. Выяснение закономерностей протекания катодных реакций на полупроводниках также позволяет грамотно решать практические задачи, такие как: создание омических и выпрямляющих контактов металл – полупроводник, химическое и электрохимическое профилирование и полирование полупроводников и т. п.

В нашей стране катодные реакции на монокристаллических полупроводниках (германий, кремний) впервые изучали Е.А. Ефимов и И.Г. Ерусалимчик (1958), Ю.В. Плесков (1959), Е.Н. Палеолог с сотрудниками (1960), Р.М. Лазаренко-Маневич (1960); за рубежом – В. Браттейн и К. Гарретт (1955), Х. Геришер (1957), Дж. Флинн (1958), М. Грин (1958) и другие. Этими и последующими исследователями было показано, что в отличие от анодных процессов катодные реакции на полупроводниках не столь специфичны.

С позиций зонной теории полупроводников катодная поляризация должна приводить к изгибу энергетических зон на поверхности полупроводника вниз и сближению зоны проводимости с энергетическими уровнями частиц раствора (окислителя) (см. рис. 1.7, б). По этой причине следовало бы ожидать преимущественного участия в катодных реакциях электронов зоны проводимости (их перехода к окислителю раствора) и торможения катодных процессов на полупроводниках *p*-типа, у которых зона проводимости бедна электронами. Однако такое торможение, скорее исключение, чем правило. Оно не соответствует количественным оценкам и наблюдается, когда поверхность полупроводника покрыта пленкой оксидов (есть гетеропереход) и скорость развертки катодного потенциала достаточно велика, чтобы оксид не успел восстановиться [1-6].

#### 3.1.2. Общие схемы катодных реакций

##### Реакции катодного восстановления частиц раствора.

Суммарные уравнения реакций катодного восстановления ионов водорода, других окислителей, в частности, катионов металлов, а также пленок продуктов окисления полупроводника обычно записывают в следующем общем виде:

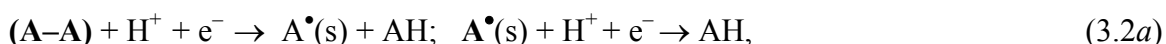


где R – частица восстановителя с зарядом  $y = (z - n)$ .

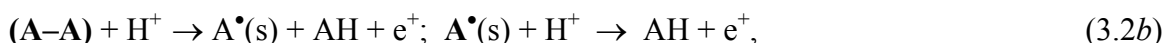
Как правило, реакции типа (3.1) протекают через ряд стадий. Их механизм не всегда прост, но он обычно такой же, как и для металлических электродов. Конкретные примеры подобных реакций рассматриваются ниже.

##### Реакции катодного разрушения полупроводников [7].

В случае элементарного полупроводника с ковалентной связью его катодное разрушение с участием  $\text{H}^+$ -ионов и электронов зоны проводимости можно записать в виде схемы:



а с участием электронов валентной зоны (пазонов = дырок  $e^+$ ):



где **жирный** шрифт обозначает твердую фазу, кристаллическую решетку полупроводника;  $\text{A}^\bullet(\text{s})$  – поверхностный радикал полупроводника.

Для полупроводникового соединения, например  $A^{III}B^V$ , с частично поляризованной связью типа  $A^{\delta+}-B^{\delta-}$  при достаточно высоком катодном перенапряжении в восстановительной атмосфере выделяющегося водорода вероятна следующая суммарная реакция, сопровождающаяся образованием гидрида элемента В и фазы элемента А:



где **жирный** шрифт – твёрдая фаза, подчёркнутое – жидкая фаза (для Ga).

Реакцию (3.3), как и реакцию (3.2b), можно записать с участием пазонов (дырок). Молекулы гидридов АН, ВН символизируют гидридную связь. Реальное число атомов водорода в них равно четырём для полупроводников IV группы и трём для элементов В.

## 3.2. ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА, ГИДРИДОВ

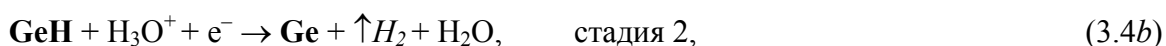
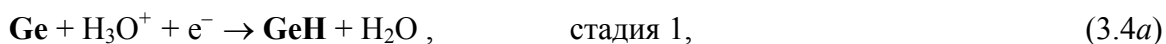
В водных растворах, не содержащих иных окислителей кроме гидратированных ионов водорода, катодная поляризация полупроводника сопровождается выделением водорода, а при высоких потенциалах происходит разрушение полупроводника и выделение его гидридов. Рассмотрим эти явления на примере типичных представителей полупроводников – германия и арсенида галлия.

### 3.2.1. Германий

В литературе отсутствие зависимости катодного поведения германия и других полупроводников от типа проводимости и степени легирования обычно объясняют образованием большого числа ионизированных центров генерации – рекомбинации при наводораживании поверхности полупроводника [2, 5]. Торможение катодной реакции на германии *p*-типа отмечается, если он окислен. Освещение уменьшает это торможение. Окислители типа  $KMnO_4$ ,  $H_2O_2$  сглаживают различие в катодном поведении германия *n*- и *p*-типа [1, 2].

Взаимосвязь катодного тока и перенапряжения при катодной поляризации германия существенно зависит от скорости развертки потенциала, состояния поверхности полупроводника и состава раствора. При медленной катодной поляризации германия, после его предварительной катодной обработки с целью удаления поверхностных оксидов Е.А.Ефимов и И.Г. Ерусалимчик [1] обнаружили на катодных кривых  $E$ ,  $\lg i$  три линейных участка (рис. 3.1). На участках 1 и 2 наклон кривых  $b = \Delta E / \Delta \lg i$  не зависит от типа проводимости и составляет 0.12 и 0.37 В, соответственно. На участке 3, в области высоких плотностей тока, отмечается влияние удельного сопротивления образцов германия и типа проводимости, которое, однако, связано скорее с омическим сопротивлением образцов.

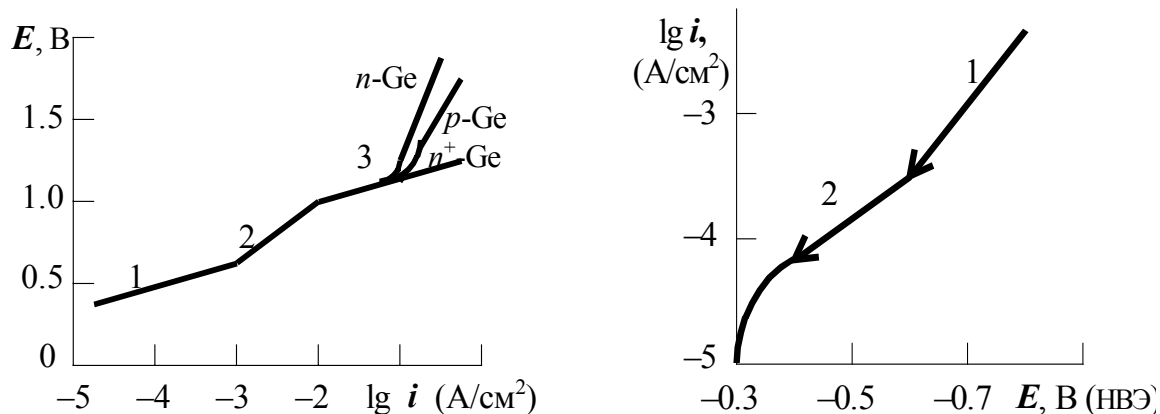
М. Грин [4] предложил двухстадийный механизм катодного выделения водорода на германии:



полагая стадию 2 электрохимической десорбции водорода контролирующей. В этом случае  $b = 0.06/(\beta n) = 0.12$  В для  $\beta = 0.5$ , что отвечает наклону кривой на участке 1 (рис. 3.1).

Более быстрое возрастание катодного потенциала на втором участке авторы работы [1] объясняют перезарядкой поверхности германия и изменением строения двойного слоя, хотя другие [2] сомневаются в корректности такого объяснения. Возможно, в этой области тока и потенциала (0,5...1 В) или происходит окончательное восстановление оксидов германия и меняется механизм восстановления водорода на "чистой" поверхности полупроводника или наблюдается плохо выраженный предельный ток восстановления  $H^+$ -ионов.

На третьем участке, по-видимому, достигается напряжение выделения водорода за счет разложения молекул воды и (или) образования летучих гидридов германия. В растворе тяжелой воды при больших плотностях тока идет разрушение германия с образованием  $GeH_4$ , сопровождающееся искрением германиевого катода [2].



**Рис. 3.1. Катодные кривые  $\eta$ ,  $\lg i$  при поляризации германия в 1.35 моль/л растворе КОН [2]**

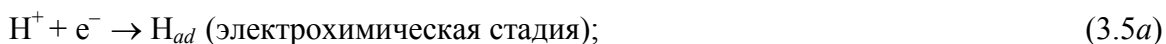
**Рис. 3.2. Потенциостатическая катодная (обратная) кривая при поляризации GaAs ориентации (111)А в 0.1 моль/л растворе HClO<sub>4</sub>. Атмосфера H<sub>2</sub>. 23 ± 2 °С [11]**

При катодной поляризации кремния, другого элементного полупроводника, зависимости катодного тока от типа проводимости и степени легирования не обнаружено [1, 6].

### 3.2.2. Арсенид галлия

Катодное поведение арсенида галлия первыми исследовали Ю.В. Плесков [8], Е.А. Ефимов и И.Г. Ерусалимчик [9], Х. Геришер [10], а более детально – К. Браммер [11]. Как и для кремния, какой-либо существенной зависимости катодного тока от типа проводимости арсенида галлия и концентрации легирующей примеси в нем ими не найдено. Отмечено влияние ориентации арсенида галлия (111)А и (111)В [11].

К. Браммером [11] проводилась потенциостатическая катодная поляризация арсенида галлия в 0.1 моль/л растворе HClO<sub>4</sub> (атмосфера H<sub>2</sub>, 23 ± 2 °С). Для GaAs ориентации (111)А при **увеличении** значений потенциала, начиная с –1.2 В (НВЭ), примерно до –0.6 В наблюдается воспроизводимая линейная зависимость  $\eta$ ,  $\lg i$  с наклоном кривой 0.18...0.2 В (см. рис. 3.2. участок 1). На участке 2, положительнее –0.6 В наклон кривой  $b = 0.35...0.42$  В. Из анодных кривых заряжения сделано заключение, что на участке 1 поверхность арсенида галлия покрыта адсорбированным водородом и идёт выделение H<sub>2</sub>, а на участке 2 происходит окисление полупроводника. Предложен механизм выделения водорода на арсениде галлия, объясняющий указанный наклон кривой участка 1 [11]:



По уравнению электрохимической адсорбции Темкина:  $b = [(2\gamma + \beta) / (2\beta\gamma)] \cdot (2.3RT / F) = 0.18$  В при  $T = 298$  К и  $\beta = \gamma = 0.5$ . Здесь  $\beta$  – коэффициент переноса стадии разряда катодной реакции (3.5a),  $\gamma$  – коэффициент переноса стадии рекомбинации ад-атомов водорода (3.5b).

Катодная поляризация арсенида галлия при потенциалах больше –1.2 В, а затем в обратном направлении приводит к существенному гистерезису кривых. Этот гистерезис объясняется катодным разрушением арсенида галлия при высоких катодных потенциалах с выделением арсина и металлического галлия [11]:



### 3.3. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

#### 3.3.1. Восстановление окислителей без внешнего тока

Окислители раствора могут восстанавливаться на полупроводнике при его катодной поляризации и химически, т. е. без протекания внешнего тока.

Химическое восстановление окислителей раствора на поверхности полупроводника сопровождается эквивалентным окислением его атомов. Процесс окисления и саморастворения полупроводника называют так: **растворение** – общее название, широкий спектр скоростей окисления и саморастворения; **коррозия** – низкая, в естественных условиях, скорость окисления (от долей до сотен мкм/год или нА/см<sup>2</sup>); **травление** (в коррозионных растворах) – высокая скорость растворения полупроводника (от долей до сотен мкм/мин или мА/см<sup>2</sup>).

Возможность и скорость восстановления окислителя на полупроводнике зависит: а) от ширины запрещенной полупроводника; б) от окислительной способности частиц раствора и их концентрации; в) от скорости растворения продуктов окисления.

Увеличение ширины запрещенной зоны полупроводника  $\Delta E_g$  связано с ростом прочности связей атомов в кристаллической решетке полупроводника. Это, как следствие, ведёт к большим затруднениям в реакциях окисления атомов полупроводника и восстановления окислителей. Например, InSb ( $\Delta E_g = 0.17$  эВ) способен окисляться ионами водорода ( $E^0 = 0.0$  В), т. е. восстанавливать их. Он заметно растворяется в растворе HCl. Напротив, для растворения GaP ( $\Delta E_g = 2.26$  эВ) требуется энергичный травитель, например, типа царской водки, с концентрированной азотной кислотой в качестве окислителя ( $E^0 \approx 1.0$  В).

Основное препятствие при восстановлении окислителей на полупроводнике – это пленка малорастворимых продуктов его окисления, обычно оксидов. Для ее растворения используют кислые или щелочные среды или в раствор вводят комплексообразующие агенты типа HF, оксикислот и т. п. В технике такие растворы, содержащие энергичные окислители и хорошие растворители продуктов окисления полупроводника, растворяющие полупроводник с большой скоростью (0.01...100 мкм/мин), называются **травителями**.

Восстановление окислителя на полупроводнике может сопровождаться потреблением свободного электрона из междоузлия его кристаллической решетки (через зону проводимости) или валентного электрона из парной ковалентной связи полупроводника (через валентную зону) с генерацией пазона (дырки) и последующим разрывом связи. Последнее было впервые отмечено Х. Геришером и Ф. Беком [12] по увеличению анодного тока растворения германия *n*-типа при добавлении в щелочной раствор  $K_3Fe(CN)_6$ , который, по объяснению авторов, восстанавливаясь с потреблением валентных электронов, генерировал пазоны, необходимые для анодного растворения германия.

Механизм **химического** восстановления окислителей на полупроводнике, т. е. их восстановление без протекания внешнего тока, и сопряженного процесса окисления полупроводника на самом деле чаще всего имеет электрохимическую природу, поскольку обычно стадии восстановления окислителя и стадии окисления полупроводника пространственно и во времени разделены. Об этом свидетельствует, например, преимущественное растворение области *n*-типа при травлении *p-n* переходов. Подробнее этот механизм рассматривается в работах по травлению полупроводников. Здесь приведём два практически важных примера химического восстановления металлов.

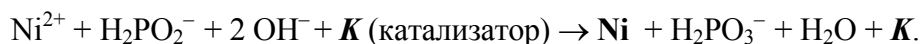
**Химическое золочение кремния** (L. Cinamon, 1937). Метод основан на окислении поверхностных атомов кремния ионами золота  $Au^+$  при 75 °С в щелочном растворе состава:  $KAu(CN)_2$  (67 % Au) – 10 г/л, KOH – 200 г/л по следующей суммарной реакции:



Сильнощелочной состав раствора позволяет удалять оксиды кремния с поверхности кремния. Скорость осаждения золота – 0.08...0.03 мкм/мин. Максимальная толщина покрытия достигает 5 мкм. Недостаток метода – осадок золота пористый. Лишь при наличии пор происходит окисление кремния и восстановление ионов золота.



**Химическое никелирование.** В этом случае поверхностные атомы полупроводника и осадка никеля являются катализаторами **K** процесса восстановления никеля сильным восстановителем, например, типа гипофосфита натрия:



Первый электролит для химического никелирования (*A. Brenner*, 1946) имел состав (г/л): никель сернокислый ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) – 30, аммоний лимоннокислый ( $(\text{NH})_4\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) – 65, аммоний хлористый ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) – 50, гипофосфит натрия ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) – 10. В полученный раствор зелёного цвета добавляется аммиак до перехода цвета раствора в синий (pH 8-9). Раствор подогревается до 95 °С. Скорость никелирования – 0.7...0.03 мкм/мин.

На кафедре физической химии АГУ для формирования омического контакта к арсениду галлия никелированием широко использовался электролит состава (г/л): никель сернокислый ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) – 20-30, натрий лимоннокислый (1- или 2-замещенный) – 40-50, аммоний хлористый – 30-40, аммиак (25 %-ный раствор) – до pH 8-9. Раствор подогревается до 80-90 °С, затем вносится гипофосфит натрия в количестве 15-30 г/л.

### 3.3.2. Катодное восстановление окислителей

При катодной поляризации полупроводника восстановление окислителей в общем случае может происходить как с участием свободных, так и валентных электронов полупроводника. Ю.В. Плесков [13], используя тонкий германиевый электрод с *p-n* переходом (см. рис. 2.3), показал, что доля валентных электронов в реакциях восстановления азотной кислоты составляет почти 1 (100%), для 0.12 моль/л  $\text{KMnO}_4$  (кислая среда) – 0.8...0.9; для 0.3...0.6 моль/л  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  (щелочная среда) – 0.7...0.8; для иода – (0.1... 0.3 моль/л  $\text{KI}_3$  в растворе  $\text{KI}$ ) и 0.4 моль/л хинона (кислая среда) – около 0.4. Для растворов 0.1 моль/л бихромата калия и 0.4 моль/л  $\text{H}_2\text{O}_2$  в сернокислой среде доля их восстановления с участием валентных электронов, как и ионов водорода, близка к нулю. Отсюда сделан вывод: их восстановление идет с участием свободных электронов, т. е. через зону проводимости. Аналогичные результаты получены для арсенида галлия [10].

По нашим представлениям, восстановление достаточно сильных окислителей с участием валентных электронов полупроводника происходит на относительно чистой от оксидов (или частично чистой) поверхности полупроводника, т. е. когда создаются условия для растворения продуктов окисления. При наличии на поверхности полупроводника сплошной тонкой пленки продуктов его окисления, обычно оксидов, восстановление окислителей идет с участием свободных электронов.

Кинетика катодного восстановления ионов металлов, стадии этого процесса аналогичны восстановлению окислителей, кроме стадии кристаллизации. Ниже более подробно рассмотрено электроосаждение металлов на полупроводник.

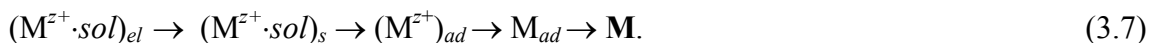
## 3.4. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ (ТЕОРИЯ)

### 3.4.1. Стадии катодного выделения металлов

Электрохимические методы нанесения металлов на германий и кремний с целью создания омических и выпрямляющих контактов применялись уже четыре десятилетия назад [14]. Для квалифицированного выбора металла и условий его электроосаждения на полупроводник необходимо знать основы теории этого процесса.

Основная цель любого электроосаждения металлов и их сплавов в виде покрытий или для электрических контактов – получение тонкозернистого, ровного (блестящего), беспористого, хорошо сцепленного с основой осадка, обладающего нужными физико-механическими, коррозионными, электрическими свойствами. Закономерности катодного выделения металлов были предметом многочисленных исследований и изложены в целом ряде монографий, обзорных статей, учебников. Поэтому они будут рассмотрены кратко.

**Стадии процесса электроосаждения металлов.** В общем случае процесс электроосаждения металлов можно представить в виде следующих стадий:



**Стадии:**      1                      2                      3                      4

**Стадия 1** – подвод из объема электролита (индекс  $el$ ) к поверхности катода (индекс  $s$ ) за счет диффузии, конвекции или миграции: 1) свободных мало сольватированных (в водном растворе – гидратированных) ионов металла  $M^{z+}.sol$ ; 2) ионов, частично или полностью связанных с анионом  $X^-$ :  $MX_n^{(z-n)+}$ ; 3) ионов, координированных с лигандом  $L^-$  в комплекс  $ML^{(z-m)+}.sol$ .

Скорость диффузии ионов металлов к плоской поверхности электрода в единицах тока  $i_d$  описывается уравнением (1.55) (см. п. 1.4.1):  $i_d = nF(D/\delta)10^{-3}(C_{M^{z+}} - C_{M^{z+},d})$ , а *диффузионное* перенапряжение  $\eta_d$ , которое зависит от градиента концентраций ионов металла в объеме раствора  $C_{M^{z+}}$  и у поверхности катода  $C_{M^{z+},d}$ , – уравнениями (1.62) и (1.65) (см. п.1.42):

$$\eta_d = (RT/nF)\ln(C_{M^{z+},d}/C_{M^{z+}}) = (RT/nF)\ln(1 - i_d/i_{d,lim}). \quad (3.8)$$

Заметим здесь, что катодное перенапряжение имеет отрицательный знак.

**Стадия 2** – частичная или полная десольватация, т. е. высвобождение ионов металла  $M^{z+}$  за счет диссоциации, ионизации сложных частиц (в комплексах часто неполное), адсорбция их на поверхности катода (индекс  $ad$ ). Стадия 2 состоит из ряда элементарных актов. В зависимости от условий электролиза десольватация, ионизация и адсорбция сложного иона металла могут происходить последовательно или параллельно. Эти химические реакции, не связанные с процессами окисления-восстановления, могут тормозить катодный процесс, если скорость высвобождения ионов будет сопоставима со скоростью их разряда на катоде. Возникающее при этом *химическое* перенапряжение  $\eta_x$  описывается уравнениями (1.76) и (1.77) (см. п. 1.51):

$$\eta_x = (\nu/p)(RT/nF)\ln(C_{M^{z+}}/C_{M^{z+},i}) = (\nu/p)(RT/nF)\ln(1 - i_x/i_{x,lim}), \quad (3.9)$$

где  $\nu$  – стехиометрический коэффициент в химической реакции для частиц с ионом металла;  $p$  – порядок этой реакции по ионам металла;  $C_{M^{z+}}$  и  $C_{M^{z+},i}$  – концентрация ионов металла у катода без и при протекании тока;  $i_x$  и  $i_{x,lim}$  – внешняя и предельная плотности тока, обусловленные скоростью протекания химической реакции. Химическое перенапряжение, в отличие от диффузионного, не зависит от интенсивности перемешивания раствора.

**Стадия 3** – *электрохимическая* стадия разряда ионов металла на катоде:



При  $z > 1$  разряд обычно идет ступенчато. В отсутствии диффузионных ограничений и побочных реакций скорость восстановления ионов металла зависит от их концентрации в растворе  $C_{M^{z+}}$  и перенапряжения стадии разряда  $\eta$ , обусловленного переносом зарядов через границу электрод – электролит (см. уравнения (1.28b) и (1.33b), п. 1.3.3):

$$i = nFkC_{M^{z+}}e^{-\beta\eta nF/RT} = i_0e^{-\beta\eta nF/RT}. \quad (3.11)$$

Решив уравнение (3.11) относительно  $\eta$ , получим уравнение Тафеля (1.35):

$$-\eta = (RT/\beta nF) \ln(i/i_0) = a + b \lg i. \quad (3.12)$$

Здесь  $\beta$  – коэффициент переноса;  $a = -(RT/\beta nF) \ln i_0 = -(b/\beta n) \lg i_0$ .

**Стадия 4** – миграция восстановленных ад-атомов металла  $(M^0)_{ad}$  по поверхности катода и их кристаллизация. Фазовое перенапряжение  $\eta_f$ , связанное с затруднениями при построении кристаллической решетки, можно записать как уравнение (1.79) (см. п. 1.5.2):

$$\eta_f = (RT/nF) \ln(C_{ad,i}/C_{ad}), \quad (3.13)$$

где  $C_{ad}$  и  $C_{ad,i}$  – концентрация ад-атомов металла без и при протекании тока.

Элементарными актами, контролирующими стадию 4 и весь процесс получения компактного покрытия, могут быть следующие: миграция ад-атомов; вхождение их в кристаллическую решетку на плоскости, ребре, выступе; образование зародышей и т.п. Часто взаимосвязь между фазовым перенапряжением и током аналогична уравнению Тафеля.

### 3.4.2. Факторы, влияющие на катодное выделение металлов

Действительный путь процесса электровосстановления ионов металла и вид контролирующей стадии (акта) зависят от состава электролита и условий электролиза. Влияние различных факторов на стадии 1-3 изучают, используя, как правило, метод поляризации катода при различных значениях тока или потенциала с последующим построением кривых перенапряжения – ток (логарифм тока) или, наоборот (в полярографии). Их общий вид соответствует кривой рисунка 1.7, б (п. 1.5.4). Обычно они состоят из пяти участков.

Участок **1** – состояние близкое к равновесному, плотность тока поляризации  $i$  меньше или близка к плотности тока обмена  $i_0$ , перенапряжение близко к нулю. Участок **2** – близкий к линейному в полулогарифмических координатах  $\eta(E_i) - \lg i$  и связанный с восстановлением микропримесей раствора, в основном растворённого кислорода. При восстановлении оксидов на поверхности катода из полупроводника потенциал может смещаться в положительную сторону. Участок **3** – быстрое возрастание перенапряжения в отрицательную сторону, обусловленное предельным диффузионным током примесей. Восстановление ионов металла происходит на участке **4**, где взаимосвязь перенапряжения и тока описывается уравнением электрохимической кинетики (3.12). Новое быстрое возрастание перенапряжения на участке **5** связано с предельным диффузионным током ионов металла (уравнение (3.8)) или предельным током химической реакции (уравнение (3.9)).

**Плотность катодного тока.** Это основной фактор. Оптимальная плотность катодного тока определяется из анализа катодных поляризационных кривых и значений эффективности тока (выхода по току), полученных экспериментально путём электроосаждения металла при нескольких плотностях катодного тока. Последние выбираются обычно в логарифмическом масштабе, вблизи полярографического потенциала полувольты восстановления ионов металла до  $(M^0)_{ad}$ , когда контролирующей стадией является стадия разряда. Электроосаждение металла при плотности катодного тока меньшей оптимальной приводит к понижению эффективности тока и ухудшению качества осадка металла: плохая адгезия, пятна, темные осадки и т. п. При завышенных плотностях тока начинают проявляться диффузионные и другие ограничения, побочные реакции, что сопровождается снижением эффективности тока, разрыхлением осадков с образованием порошков, дендритов.

Потенциал полувольты и область оптимальных плотностей катодного тока электроосаждения металла существенно зависят от вида (природы) осаждаемого металла и концентрации его соединений и других компонентов в растворе, его чистоты, температуры.

**Природа металла.** Металлы в зависимости от тока обмена и перенапряжения стадии разряда их ионов из растворов простых солей делятся на 3 группы [15].

**Первая группа:** золото, серебро, ртуть, теллур, таллий, индий, свинец, кадмий, олово, медь, висмут, цинк, сурьма: малое перенапряжение выделения (единицы и десятки милливольт), большой ток обмена ( $0.1 \dots 500 \text{ мА/см}^2$ ), крупный размер зерен осадка ( $1 \dots 10 \text{ мкм}$  и больше).

**Вторая группа:** железо, никель, кобальт, хром, платина, родий и другие металлы: большое перенапряжение выделения (сотни милливольт), малый ток обмена ( $0.1 \dots 10 \text{ мкА/см}^2$ ), мелкие зерна (меньше  $0.1 \text{ мкм}$ ).

**Третья группа:** – молибден, вольфрам, титан, германий, цирконий, тантал и другие металлы, которые из водных растворов в чистом виде не выделяются.

Выделение металлов первой группы из растворов их простых солей на жидком ртутном катоде обычно определяется скоростью доставки катионов к поверхности катода (стадия 1), так как перенапряжение разряда и кристаллизации при растворении осадка металла в ртути очень мало. При осаждении их на твердом электроде относительные затруднения в миграции ад-атомов металла по поверхности катода и при построении ими кристаллической решетки приводят к образованию грубых, рыхлых, разрастающихся осадков. Напротив, выделение металлов второй группы, образующих прочные аквосоединения, контролируется стадиями 2 (десольватации) и 3 (разряда). Основной причиной, почему металлы третьей группы не выделяются из водных растворов, по видимому, является, образование ими прочных аква- и иных комплексов, а также большие затруднения в построении прочной кристаллической решетки тугоплавких металлов (стадия 4).

**Состав раствора.** Зависимость перенапряжения выделения и свойств образующихся осадков металла от вида солеобразующих анионов наиболее сильно проявляется для металлов второй группы. Так, их перенапряжение выделения из водных растворов обычно уменьшается в зависимости от аниона раствора в следующем порядке:



**Влияние pH.** Существенное влияние на кинетику катодного восстановления, на качество осадка металла и эффективность тока оказывает pH раствора. В кислых средах, при малых pH выделению металла, особенно второй группы, сопутствует выделение водорода, что уменьшает, иногда сильно, эффективность тока и ухудшает качество осадка. В нем возникают механические перенапряжения, трещины, рыхлость. С увеличением pH раствора и плотности катодного тока (последняя увеличивает pH в прикатодной области вследствие разряда  $H^+$ -ионов) растет вероятность образования гидроксидов и включения их в металлический осадок, что обычно недопустимо. Отсюда понятно, что оптимальное значение pH электролита задается в узком диапазоне как видом электроосаждаемого металла и составом раствора, так и плотностью катодного тока выделения металла. Для поддержания постоянного значения pH в процессе электролиза в электролит вводят вещества, буферирующие изменения pH. Например, в известный сульфатный электролит никелирования вводят 30 г/л борной кислоты для сохранения pH в диапазоне 5.0... 5.5.

**Комплексообразование.** Характер катодного выделения металла может быть существенно изменен при переводе его гидратированных ионов в комплексные соединения и тем больше, чем прочнее и растворимее будет образующееся комплексное соединение. При этом, во-первых, увеличение растворимости комплексных ионов  $M^{z+}$  позволяет увеличить их концентрацию, особенно при pH 5...9, где наиболее затруднено, из-за высокого перенапряжения, выделение водорода. Во-вторых, возрастает перенапряжение разряда ионов металла по уравнению:

$$\eta_{\text{компл}} = \frac{b}{\nu n} \lg \frac{[M^{z+}]}{C_M} = \frac{b}{\nu n} \lg \beta_{M^{z+}} = -\frac{b}{\nu n} \lg (1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots), \quad (3.14)$$

где  $\eta_{\text{компл}}$  – перенапряжение комплексообразования, обусловленное связыванием иона  $M^{z+}$  в комплекс;  $C_M$  – общая (аналитическая) концентрация всех частиц, содержащих ион  $M^{z+}$ ,  $C_M = [M^{z+}] + [ML^{(z-1)+}] + [ML_2^{(z-2)+}] + \dots$ ;  $[M^{z+}]$  – концентрация свободных ионов  $M^{z+}$ , причём  $[M^{z+}] = C_{M^{z+}} = \alpha_{M^{z+}} \cdot C_M$ ;  $\alpha_{M^{z+}}$  – коэффициент побочной реакции связывания ионов металла в комплексы;  $\beta_1, \beta_2, \dots$  – суммарные константы устойчивости мооядерных комплексных соединений иона  $M^{z+}$ ;  $[L]$  – концентрация свободных частиц лиганда  $L^-$ .

Из уравнения (3.14) ясно, что перенапряжение  $\eta_{\text{компл}}$  (его отрицательное значение) будет возрастать с увеличением прочности комплексов иона  $M^{z+}$  и концентрации лиганда. Однако это увеличение должно быть оптимальным, меньше, чем перенапряжение разряда иных ионов и молекул. Перенапряжение  $\eta_{\text{компл}}$  нельзя путать с перенапряжением химической стадии  $\eta_x$ , поскольку для  $\eta_{\text{компл}}$  предполагается, что начальные концентрации  $C_M$  и  $[M^{z+}]$  не изменяются при электролизе. Это реализуется тогда, когда общая концентрация  $C_M$  столь высока, что её изменение в течение электролиза будет незначительно, и когда комплексы иона  $M^{z+}$  будут достаточно лабильны, чтобы исходная концентрация свободных ионов быстро восстанавливалась.

**Чистота растворов** оказывает существенное влияние на процесс электроосаждения металлов и свойства покрытий и их контакт с полупроводником. Поверхностно-активные и высокомолекулярные органические вещества, такие как лаурилсульфат,  $\alpha$ -нафтол, трибензиламин, тетрабутил-аммоний и его гомологи, паратолуидинсульфокислота, желатин, клей столярный и другие, адсорбируясь на активных участках поверхности катода, уже в малых количествах (меньше 0.01 моль/л) уменьшают скорость выделения металла и позволяют получить гладкие, блестящие покрытия. Эти примеси и другие загрязнения воды, реагентов, аппаратуры, внедряясь в осадок металла, могут существенно ухудшить свойства металла и контакта.

### 3.4.3. Электроосаждение сплавов [16]

Сплавы, сочетая свойства разных металлов, приобретают новые, иногда неожиданные свойства. Это во много раз расширяет круг специфических электрохимических покрытий и области их использования. Так, сплавы позволяют получать покрытия с высокой электропроводностью, большой твердостью и износостойкостью, с хорошими магнитными и коррозионностойкими свойствами. Весьма важно и то, что в виде сплавов из водных растворов можно соосаждать металлы 3 группы (вольфрам, молибден, титан, германий), которые индивидуально выделить в компактном виде из водных растворов не удастся.

**Первое основное условие** получения сплавов катодным восстановлением нескольких металлов – это близость их потенциалов разряда (полуволны):

$$E_{M,1} + \eta_{M,1} \approx E_{M,2} + \eta_{M,2} \approx \dots \quad (3.15)$$

где  $E_{M,1}$ ,  $E_{M,2}$ , ... – электродные потенциалы металлов  $M_1$ ,  $M_2$ , ... в отсутствие поляризации внешним током;  $\eta_{M,1}$ ,  $\eta_{M,2}$ , ... – перенапряжение катодного выделения металла  $M_1$ ,  $M_2$ , ... из данного раствора. Различие между суммами должно быть **не более 0.1...0.3 В**.

**Второе условие.** Для получения качественного, механически прочного сплава соосаждаемые металлы должны иметь однотипные кристаллические решетки и образовывать непрерывный ряд твердых растворов или нужные интерметаллические соединения.

На состав сплава также влияют плотность катодного тока, состав электролита, его температура и перемешивание. Свойства сплавов существенно, иногда неаддитивно, например, при образовании интерметаллидов, зависят от соотношения концентраций соосаждаемых металлов. Поэтому для электроосаждения сплава заданного состава надо создавать нужные условия.

**Состав электролита.** В растворах простых солей, когда  $[M^{Z+}] \approx C_M$ , первое условие выполняется для металлов, которые расположены в одной подгруппе или одном ряду периодической системы элементов и имеют близкие значения электродного потенциала. Это, например, свинец – олово, никель – кобальт, олово – висмут. Для сплавов типа никель – кобальт, медь – олово, кадмий – цинк и т. п. наблюдается близкая к прямой зависимость между соотношением атомных долей металлов в сплаве и соотношением их молярных концентраций в растворе. У других сплавов типа свинец – олово, медь – цинк, медь – никель и т. п. содержание металлов в сплаве, например  $M_1$ , линейно зависит от логарифма отношения молярных концентраций металлов в растворе:  $C_{M,1}(\text{сплав}) = A \lg [C_{M,1}/(C_{M,1} + C_{M,2})]$ .

Однако таких систем мало. Чаше электродные потенциалы металлов в растворе их простых солей и потенциалы разряда их ионов различаются больше, чем допустимое отклонение в 0.1...0.3 В. Чтобы сблизить потенциалы соосаждаемых металлов и, следовательно, потенциалы их разряда, необходимо увеличить на поверхности катода концентрацию свободных ионов более электроотрицательного металла  $(M^{z+})_{1,ad}$  и уменьшить на ней, насколько надо, концентрацию свободных ионов более благородного металла  $(M^{y+})_{2,ad}$ . Это можно достигнуть следующими способами: 1) изменением общей концентрации в растворе солей соосаждаемых металлов; 2) увеличением плотности катодного тока до значений, когда поверхностная концентрация ионов более благородного металла из-за транспортных (диффузионных) ограничений будет значительно меньше объемной; 3) связыванием свободных ионов более благородного металла в комплексные соединения.

Первый способ пригоден для сближения потенциалов металлов с близкими стандартными потенциалами, поскольку создание различия в концентрации ионов металлов на 2-4 порядка позволяет сблизить их потенциалы лишь на 0.1...0.25 В, когда заряды ионов металлов  $z = y = 1$  и на 0.06...0.1 В при  $z = y = 2$ .

Примером совместного осаждения сплава **в режиме предельного тока** (для кадмия) является совместное соосаждение цинка ( $E^0 = -0.76$  В) и кадмия ( $E^0 = -0.4$  В) из сернокислого раствора. Однако качество получаемого покрытия неудовлетворительное.

Наиболее универсальным и плодотворным способом является **комплексобразование** (см. уравнение (3.14)), которое широко используется в практике электроосаждения сплавов.

**Пример.** Стандартный потенциал для системы  $\text{Au}^+/\text{Au}$   $E^\circ = 1,68$  В значительно больше, чем для системы  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ :  $E^\circ = 0,8$  В. Однако при электролизе раствора, содержащего по 1 моль/л золота (I) и серебра (I) при избытке 1 моль/л цианид-ионов, на катоде при потенциале до  $-0.50$  В и перенапряжении, меньшем 60 мВ, будет в основном выделяться серебро. Это обусловлено большей прочностью цианистого комплекса золота (I) ( $\beta_2 = 10^{38}$ ), чем серебра (I) ( $\beta_4 = 10^{21}$ ), что сильно понижает концентрацию свободных ионов золота (I) и, как следствие, его равновесный электродный потенциал до  $-0.57$  В, а у серебра лишь до  $-0.44$  В. При увеличении перенапряжения (плотности катодного тока) в сплаве будет возрастать содержание золота. Таким образом, изменяя плотность катодного тока, можно получать сплав с различным содержанием серебра и золота.

Изучая зависимость состава сплавов от **плотности катодного тока**  $i$ , С.М. Кочергин и Г.Р. Победимский получили следующее уравнение [16]:

$$\lg ([M_1] / [M_2]) = A + B \lg i, \quad (3.16)$$

где  $M_1$  и  $M_2$  – содержание электроотрицательного и благородного компонента в сплаве;  $A$  и  $B$  – константы. Эта зависимость не всегда соответствует экспериментальным данным.

Ими же предложена следующая зависимость состава сплава от **температуры** электролита:

$$\lg ([M_1] / [M_2]) = B - (A/T). \quad (3.17)$$

Уравнение (3.17) справедливо, если изменение температуры не вызывает изменения состава комплексных соединений в электролите и энергии активации реакций разряда.

### 3.5. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ НА ПОЛУПРОВОДНИК

#### 3.5.1. Значение электроосаждения металлов на полупроводник

Планарная технология вакуумного нанесения на кремний металлов и диэлектриков потеснила в 60-е годы электрохимические методы получения активных полупроводниковых гетероструктур. Однако в последние два десятилетия электроосаждение металлов, как и анодирование, снова начинает все больше привлекать внимание исследователей и технологов для изготовления СВЧ-приборов, интегральных схем, приборов ночного видения и иных устройств на основе соединений типа  $A^{III}B^V$ . Эти соединения разлагаются при высокотемпературных операциях, таких, например, как диффузия примесей, термическое выращивание пленок, которые широко используются в "кремниевой" технологии.

Первые систематические исследования электроосаждения металлов на полупроводники и анализ электрофизических свойств получаемых контактов были выполнены Е. Борнеманном (1955), Д. Тарнером (1959), В.М. Кочегаровым с сотрудниками (1965). В таблице 3.1 приведены примеры электроосаждения металлов и сплавов на полупроводники.

#### 3.5.2. Особенности электроосаждения металлов на полупроводник

В общих чертах кинетика электроосаждения металлов и сплавов мало зависит от свойств полупроводникового катода. Тем не менее, в катодных процессах на полупроводниках и в свойствах образующихся контактов наблюдаются следующие **особенности**: меньшая плотность тока электроосаждения качественных осадков металлов [23, 24], меньшая прочность сцепления (адгезия) пленки металла, особенно с малолегированным полупроводником  $n$ -типа [27], зависимость катодного перенапряжения от кристаллографической ориентации полупроводника и степени легирования его донорной примесью [28, 29], униполярная проводимость контактов металл-полупроводник [23, 29, 30].

Рассмотрим эти особенности на конкретных примерах.

Таблица 3.1

**Составы электролитов и условия электроосаждения  
металлов и сплавов на полупроводники**

| Металл,<br>сплав | Состав электролита, г/л   | pH  | Катод  | Ток,<br>мА/см <sup>2</sup> | Темп.,<br>°С | Время,<br>мин | Лите-<br>ратура |
|------------------|---|-----|--------|----------------------------|--------------|---------------|-----------------|
| <b>Ni</b>        | 1. NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O - 11.8, HCl - 2.5   |     | Ge     | 20                         |              |               | [17]            |
|                  | 2. NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O - 105 в этиленгликоле   |     | Si     |                            |              |               | [18]            |
|                  | 3. Ni(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - 130, HF(48 %) - 80, H <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> - 66  |     | Si     | 40                         |              |               | [19]            |
|                  | 4. Ni(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> - 300, H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> - 30   | 3.0 | Ge, Si | 20                         | 20           | 20-30         | [20-22]         |
|                  | 5. NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O - 250, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 100, H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> - 30,<br>H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> - 2.7                   | 5.5 | GaAs   | 2                          | 22           | 10-20         | [23]            |
| <b>In</b>        | 1. In <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> - 17.3, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 4.5   |     | Si     | 50-90                      |              |               | [18]            |
|                  | 2. In <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> - 100,   | 2.5 | Ge     | 30                         | 20           | 20-30         | [21]            |
|                  | 3. In <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> - 100, KF - 30   | 2.0 | Si     | 20                         | 20           | 20-30         | [20]            |
| <b>Sb</b>        | 1. SbF <sub>3</sub> - 6, HBF <sub>4</sub> - 10  |     | Ge     |                            |              |               | [19]            |
|                  | 2. SbF <sub>3</sub> - 60, HBF <sub>4</sub> - 100  |     | Ge     | 30                         | 20           | 20-30         | [21]            |
|                  | 3. SbF <sub>3</sub> - 60, HBF <sub>4</sub> - 100, HF - 30, AlF <sub>3</sub> - 30  |     | Si     | 20                         | 20           | 20-30         | [20]            |
| <b>Sn</b>        | Sn(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> - 146, HBF <sub>4</sub> - 60...100  |     | Si, Ge | 20                         | 20           | 20-30         | [20, 21]        |
| <b>Pb</b>        | PbCO <sub>3</sub> - 129, HF(48%) - 120, H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> - 106  |     | Si, Ge | 20                         | 20           | 20-30         | [20, 21]        |
| <b>Ag</b>        | Ag[BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> - 11, NaF - 0.07  |     | Si     | 50-90                      |              |               | [18]            |
| <b>Rh</b>        | RhCl <sub>3</sub> - 4, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 35  |     | Si     | 50-90                      |              |               | [18]            |
| <b>Au</b>        | AuCl <sub>3</sub> - 10, NaCl - 2.9  |     | Si     | 50-90                      |              |               | [18]            |
| <b>Cr</b>        | CrO <sub>3</sub> - 250, Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> - 3, NH <sub>4</sub> F - 1.5  | 1.5 | GaAs   | 75-90                      | 25-30        | 3-5           | [24]            |
| <b>Re</b>        | NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub> - 13.4, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 132, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> →  | 1.0 | GaAs   | 60-65                      | 65-70        | 10            | [24]            |
| <b>Ni + Cr</b>   | NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O - 250, NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O - 20,<br>Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> - 160, H <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> - 10 | 1.5 | GaAs   | 400                        | 40           | 3             | [24]            |
| <b>Ni + Re</b>   | NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O - 6, NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub> - 13.4, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 50   | 2.5 | GaAs   | 20                         | 70           | 10            | [24]            |
| <b>Ni + W</b>    | Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> - 50, NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O - 20, H <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> - 66   | 8   | GaAs   | 15                         | 70           | 30            | [25]            |
| <b>Ni + Mo</b>   | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> - 25, NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O - 20, NH <sub>4</sub> OH<br>→ KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O - 200                | 10  | GaAs   | 100                        | 30           | 5             | [24]            |
| <b>Pd</b>        | Соль палладия - 32...35 (по металлу)  | 8-9 | GaP    | 1                          | 20-30        | 10            | [26]            |

Температура электроосаждения большинства металлов – 20...30 °С, рения и сплавов Ni + Re, Ni + W – 65...70 °С. Время электроосаждения никеля, индия, свинца, олова, сурьмы толщиной около 1 мкм составляет около 20...30 мин.

### 3.5.3. Центры кристаллизации металла на полупроводнике

Методом электрохимического декорирования, используя короткие импульсы катодного тока, показано, что при электроосаждении свинца или кадмия на арсенид галлия *n*-типа число микроучастков (центров) электрокристаллизации металла возрастает с увеличением степени легирования полупроводника донорной примесью [27]. Электроосаждение свинца велось при 22 °С из щелочного, а кадмия – из сернокислого электролита с помощью полярографа ПУ-1 при потенциале –0.50 и –0.45 В (насыщенный каломельный электрод) в импульсном режиме с длительностью импульсов 1.1, 2.2 и 3.3 с. Металлы осаждались на арсенид галлия *n*-типа ориента-

ции (111)А и (111)В с концентрацией носителей  $(0.05, 0.2, 0.5, 2, 6, 20, 40) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Фотографии реплик с поверхности декорированного полупроводника выполнялись на растровом электронном микроскопе РЭМ-200. Полученные данные описываются уравнением:

$$N_M = A \lg [1 + (n/B)] = (N_{bd})^{2/3} \lg [1 + (N_d/N^{2/3})] = (4 \dots 6) \cdot 10^{11} \lg [1 + n/(1.3 \cdot 10^{15})], \quad (3.18)$$

где  $N_M$  – число микроучастков электроосажденного металла на катоде,  $\text{см}^{-2}$ ;  $n$  – концентрация электронов в арсениде галлия  $n$ -типа,  $\text{см}^{-3}$  ( $n \approx N_d$ );  $N^{2/3}$  – общее число атомов галлия и мышьяка на  $1 \text{ см}^2$  поверхности арсенида галлия,  $N = 4.42 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ;  $(N_{bd})^{2/3}$  – число атомов донорной примеси на  $1 \text{ см}^2$  поверхности арсенида галлия  $n$ -типа в начале его вырождения,  $N_{bd} \approx n_{bd} = 3.3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  (см. п. 6, уравнение (13)).

В уравнении (3.18) первое равенство – эмпирическое с постоянными  $A$  и  $B$ , второе – теоретическое, третье предназначено для расчётов. В последнем равенстве множители 4 и 6 отражают влияние ориентации полупроводника на число микроучастков: они мельче и их несколько больше на поверхности (111)В и для неё справедлив множитель 6, а для (111)А – 4. В работе [29] сообщаются аналогичные результаты по числу микроостровков, полученных при осаждении никеля на  $n$ -GaAs с концентрацией носителей  $3 \cdot 10^{15}$  и  $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  ориентации (111)А, (111)В, (110).

На основании приведённых данных нами сделано заключение, что первоначальными электрически активными центрами кристаллизации металла, электроосаждаемого на полупроводник  $n$ -типа, являются поверхностные и приповерхностные атомы донорной примеси. Эти атомы, во-первых, вызывают возмущения в кристаллической решетке, во-вторых, как атомы более электроположительных элементов они в меньшей степени покрыты хемосорбированным кислородом, чем остальные атомы, и поэтому обладают повышенной электропроводностью. Электроосаждение металлов лишь на наиболее электроактивных участках катода объясняет меньшие плотности тока осаждения качественных осадков и их слабую адгезию на поверхности малолегированных полупроводников  $n$ -типа с повышенной шириной запрещенной зоны (арсенид галлия, фосфиды индия и галлия и т. п.).

#### 3.5.4. Выбор электролитов и условий электроосаждения металлов

На качество осадков электроосаждаемого металла (сплава) и на вольтамперные характеристики (ВАХ) выпрямляющих контактов электроосажденный металл (сплав) – полупроводник, особенно на их обратные токи, существенное влияние оказывают тип проводимости и концентрация носителей (степень легирования полупроводника донорной примесью), толщина и состав поверхностной пленки продуктов окисления, состав электролита, его чистота, условия электролиза, последующая термообработка.

Особенно мешают электроосаждению металлов и сплавов на полупроводник и ухудшают ВАХ контактов оксидные поверхностные пленки толщиной более  $10 \dots 100 \text{ нм}$ .

**Выбор электролитов** при электроосаждении металлов и сплавов на полупроводники зависит как от условий, необходимых для получения качественных покрытий, так и от возможности хотя бы частичного растворения в нем, без или при катодном потенциале осаждения металла, оксидных слоев на поверхности полупроводника, возникающих при его травлении и промывании. Поэтому предпочтение отдается электролитам, содержащим фторид-ионы (для германия и кремния) или комплексные ионы осаждаемого металла. Комплексообразование, увеличивая катодное перенапряжение выделения металла или сплава, способствует восстановлению оксидов на поверхности полупроводника.

Для получения оптимальных результатов необходима высокая **чистота** исходных реактивов, растворителей и некорродирующий анод (лучший анод – спектрально чистый, угольный). Поэтому при электроосаждении металлов на полупроводники обычно избегают большого числа компонентов электролита, а также употребления выравнивающих и блескообразующих добавок, которые могут сорбироваться на катоде и внедряться в осадок. Особенно вредна в электролите примесь ионов меди. При повышенной температуре она весьма активна, подвижна в осадке металла и нарушает выпрямляющие контакты.



**Выбор металла или сплава**, электроосаждаемого на полупроводник зависит от требований, предъявляемых к получаемой структуре. Природа металла (сплава), наносимого на такие полупроводники как германий, кремний, арсенид галлия и т. п., не оказывает того определяющего влияния на ВАХ, в частности, на высоту барьера, которое следует из существующих в физике полупроводников теорий униполярной проводимости.

При изготовлении **омических** контактов предпочтение отдают, во-первых, пластичным металлам, чтобы избежать механических напряжений и нарушений, во-вторых, элементам легирующей примеси полупроводника или элементам, находящимся с ней в одной группе периодической системы. Для *p*-типа это обычно индий, цинк, кадмий, олово, свинец и их сплавы, для *n*-типа – сурьма, висмут, теллур без или в сплаве с оловом, серебром, золотом.

При создании **выпрямляющих** контактов на полупроводниках (германий, кремний, арсенид галлия и т.п.), в основном *n*-типа, предпочитают электроосаждение тугоплавких металлов и сплавов, устойчивых к токовым перегрузкам и имеющих невысокий коэффициент линейного расширения, близкий к таковому у полупроводника. Прежде всего, это никель, хром, платиновые металлы, сплавы никеля с вольфрамом, рением и т. п.

Критерии **выбора условий электроосаждения** приведены в п. 3.4.2. Следует отметить влияние кристаллографической ориентации монокристаллов на оптимальное значение плотности катодного тока и связанное с ней перенапряжение выделения металла. Для элементных полупроводников это обусловлено разной плотностью связей атомов на различных гранях, а для полупроводниковых соединений – ещё и разным видом его атомов.

В [29, 30] при электроосаждении никеля на арсенид галлия *n*-типа из электролита 5, приведённого в таблице 3.1, найдено, что перенапряжение выделения никеля больше: на поверхности (111)В, в темноте, при меньшей концентрации носителей. То же наблюдается в случае прямых ветвей вольтамперных характеристик контактов металл – арсенид галлия *n*-типа. Объяснение – наличие ОПЗ в полупроводнике, сопротивление которой уменьшается с увеличением концентрации носителей и при освещении полупроводника.

### **3.6. ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНТАКТОВ ПОЛУПРОВОДНИКА С ЭЛЕКТРООСАЖДЁННЫМ МЕТАЛЛОМ**

#### **3.6.1. О физической теории выпрямления на контакте МП**

В п. 10 раздела «**Элементы физики полупроводников**» уже отмечалось, что теории и практике контактов металл – полупроводник (МП) посвящена обширная литература, например [31-33]. В п. 10 также приведены исходные положения физической теории униполярной проводимости: 1) при непосредственном контакте металла с полупроводником высоту его барьера  $\Phi_b$  (эВ) определяет контактная разность потенциалов, которая возникает из-за различий в работе выхода электрона из полупроводника и металла; 2) вследствие низкой концентрации носителей в полупроводнике, например *n*-типа, вблизи его поверхности при обмене зарядами с металлом образуется область пространственного заряда (ОПЗ), истощённая носителями зарядов (барьер Шоттки), особенно при обратном смещении напряжения на диоде ([31], гл. 5).

В физике полупроводников различают два типа переноса носителей заряда через контакт МП: 1) для невырожденного полупроводника – обычный надбарьерный перенос (термоэлектронная эмиссия), преобладающий при температуре около 300 К; 2) для вырожденного полупроводника – туннелирование электронов сквозь энергетический барьер [31]. Для описания вольтамперных характеристик (ВАХ) контактов металла с полупроводниками *n*-типа, имеющими высокую подвижность электронов (Ge, Si, GaAs и др.) и умеренную концентрацию донорной примеси используют уравнение (61), соответствующее диодной теории Бете. Экстраполяцией участка прямой ветви ВАХ, линейной в координатах  $\lg i - U$ , до  $U = 0$  можно определить ток насыщения (запорный ток, предельный обратный ток)  $I_t^0$  или его плотность  $i_t^0$ , а используя уравнение (64) (см. п. 10) – высоту барьера  $\Phi_b$ . Из наклона этого участка  $b = \Delta U / \Delta \lg I$  определяется коэффициент неидеальности  $\beta = b/b_0$ , где  $b_0 = 0.0592$  В при  $T = 298$  К.

### 3.6.2. Влияние различных факторов на параметры ВАХ контактов МП

#### Природа полупроводника.

Униполярные свойства проявляют контакты металлов с невырожденным полупроводником и скорее с  $n$ -, чем  $p$ -типом: больше высота барьера, меньше склонность к деградации после температурной обработки;  $p$ -тип часто образует невыпрямляющие контакты.

Высота барьера контактов МП равна примерно половине ширины запрещённой зоны полупроводника. Так, для  $n$ -Si ( $\Delta E_g = 1.1$  эВ),  $n$ -GaAs (1.42 эВ),  $n$ -GaP (2.25 эВ) высота барьера  $\Phi_b$  соответственно равна 0.55...0.80, 0.70...0.95, 1.1...1.3 эВ [31]. Она больше для грани (111), а у соединений  $A^{III}B^V$  она больше для ориентации (111)В, чем для (111)А [23].

Изменения концентрации донорной примеси до  $N_D \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$  не влияют заметно на предельный (обратный) ток  $I_l^0$  и высоту барьера контакта, но при  $N_D > 10^{17} \text{ см}^{-3}$  предельный ток начинает быстро возрастать, а высота барьера – быстро падать [23, 30, 31] (см. рис. 2.4, а и рис. 3.3). При  $n \approx N_D > (3...8) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  выпрямление на контакте металл – GaAs  $n$ -типа исчезает. Это объясняют туннелированием электронов через ОПЗ, которая становится всё тоньше с ростом концентрации носителей (см. уравнение (1.9), п. 1.1.2).

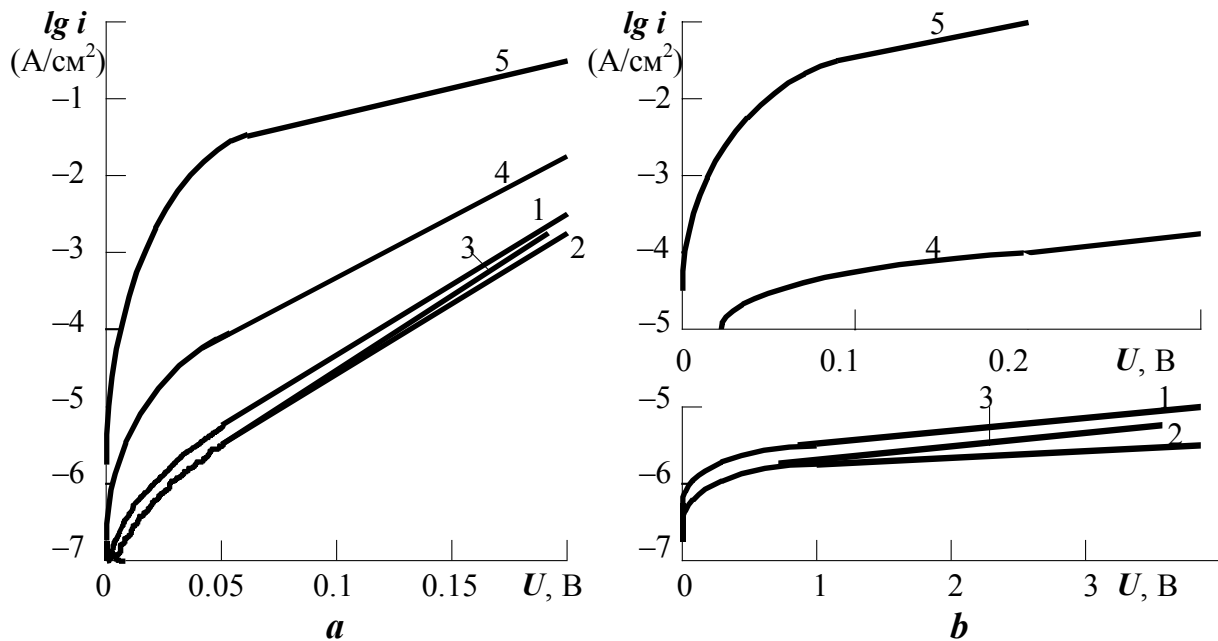


Рис. 3.3. Зависимость прямых (а) и обратных (б) ветвей ВАХ контактов электроосаждённого Ni – GaAs  $n$ -типа ориентации (111)А от концентрации носителей ( $\text{см}^{-3}$ ) [30]:

1 -  $8 \cdot 10^{14}$ , 2 -  $2 \cdot 10^{15}$ , 3 -  $1.5 \cdot 10^{16}$ , 4 -  $6 \cdot 10^{17}$ , 5 -  $2.5 \cdot 10^{18}$

#### Природа металла.

Как отмечалось выше, природа металла не оказывает существенного влияния на высоту барьера контакта металлов с Ge, Si, соединениями  $A^{III}B^V$ , хотя она несколько больше, примерно на 0.1 эВ, для благородных металлов, чем, например, для Ni, и несколько меньше для щелочно-земельных элементов. Лишь для ионных, в частности, оксидных полупроводников высота барьера чётко зависит от работы выхода заряда из металла [31].

#### Предварительная обработка полупроводника, условия нанесения металла.

Это наиболее важные факторы, которые в сильной степени влияют на основные параметры ВАХ: высоту барьера  $\Phi_b$  и коэффициент неидеальности  $\beta$ .

В физике полупроводников считается, что если создать непосредственный (тесный) контакт металла с полупроводником (без промежуточного слоя оксида), то можно получить идеальный диод с барьером Шоттки. Однако, попытки изготовить такие контакты успеха не

имели. Так, контакты сколов германия и *p*-, и *n*-типа со ртутью были омическими, хотя после окислительной обработки скол германия *n*-типа имел со ртутью выпрямляющий контакт [34]. Предварительная обработка арсенида галлия *n*-типа в неводных средах (травление в бром-метанольном травителе, промывка в обезвоженном этаноле) и электроосаждение никеля из неводного электролита или химическое никелирование в восстановительной среде давали неудовлетворительные контакты ( $\beta = 1.8$ ) никеля с *n*-GaAs ( $n = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) [35]. Использование водных электролитов и предварительной окислительной обработки тех же образцов арсенида галлия (в растворах  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ , анодная) приводило к уменьшению коэффициента неидеальности до 1.1...1.2 [23, 35].

Обширные экспериментальные данные показывают, что параметры ВАХ, близкие к идеальным ( $\beta \approx 1$ ), имеют контакты, полученные при нанесении металла на малолегированный полупроводник *n*-типа ( $n = 10^{15} \dots 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ), покрытый **тонким** слоем оксида (2...5 нм). Для арсенида галлия такая поверхность формируется после его двух-трёхкратной промывки в горячем бидистилляте по 10...30 с [35, 36], практически вне зависимости от предыдущей химической обработки травленого полупроводника. Это схематично показано на рисунках 3.4 и 3.5, случай *b*. Лишь обработка в 30 % растворе  $\text{H}_2\text{O}_2$  с последующей сушкой на воздухе, которая позволяет получать **толстый** оксид, приводит к значительному ухудшению параметров ВАХ: коэффициент неидеальности возрастает до 1.5, увеличивается барьер [35] (рис. 3.4 и 3.5, случай *c*).

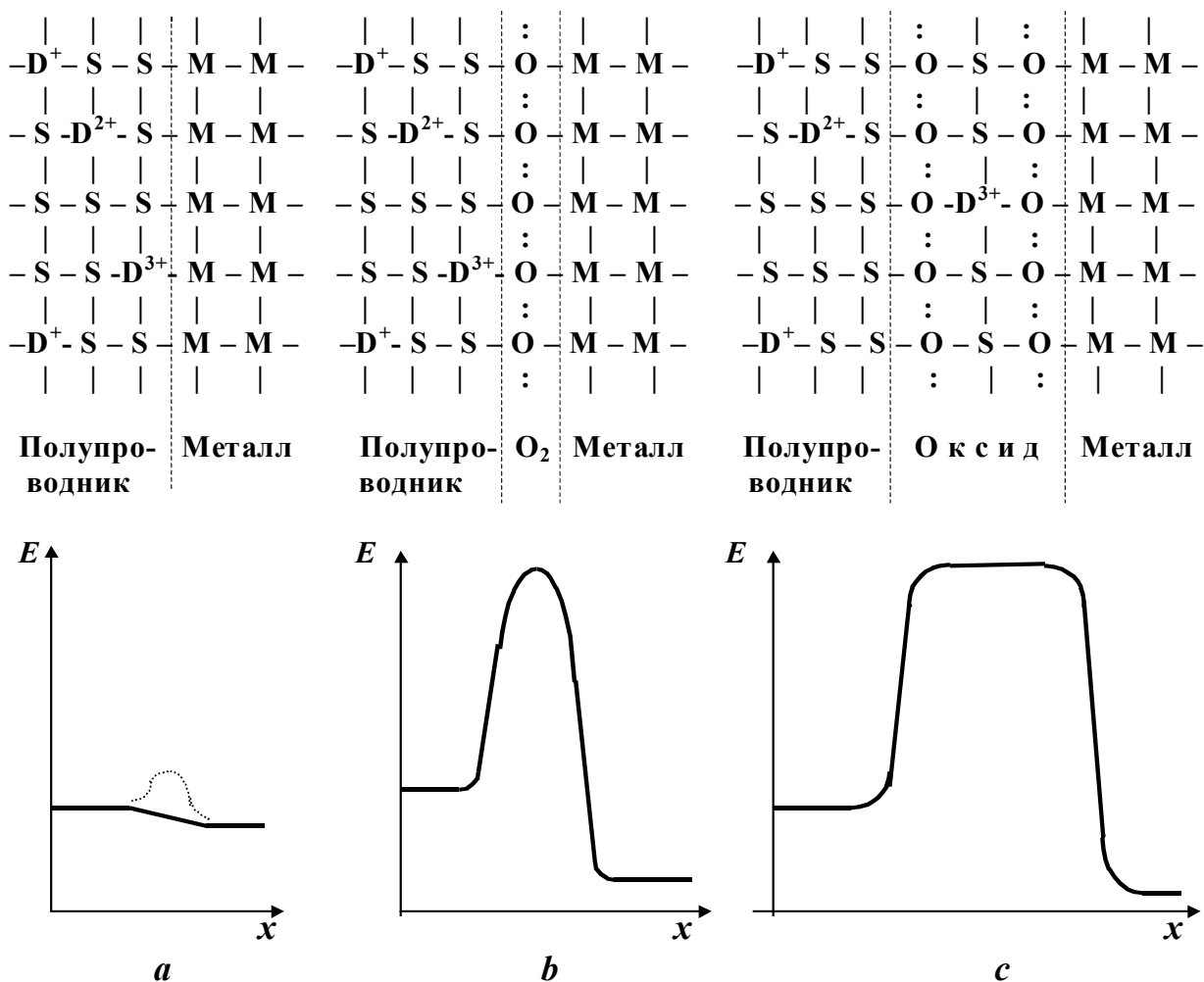
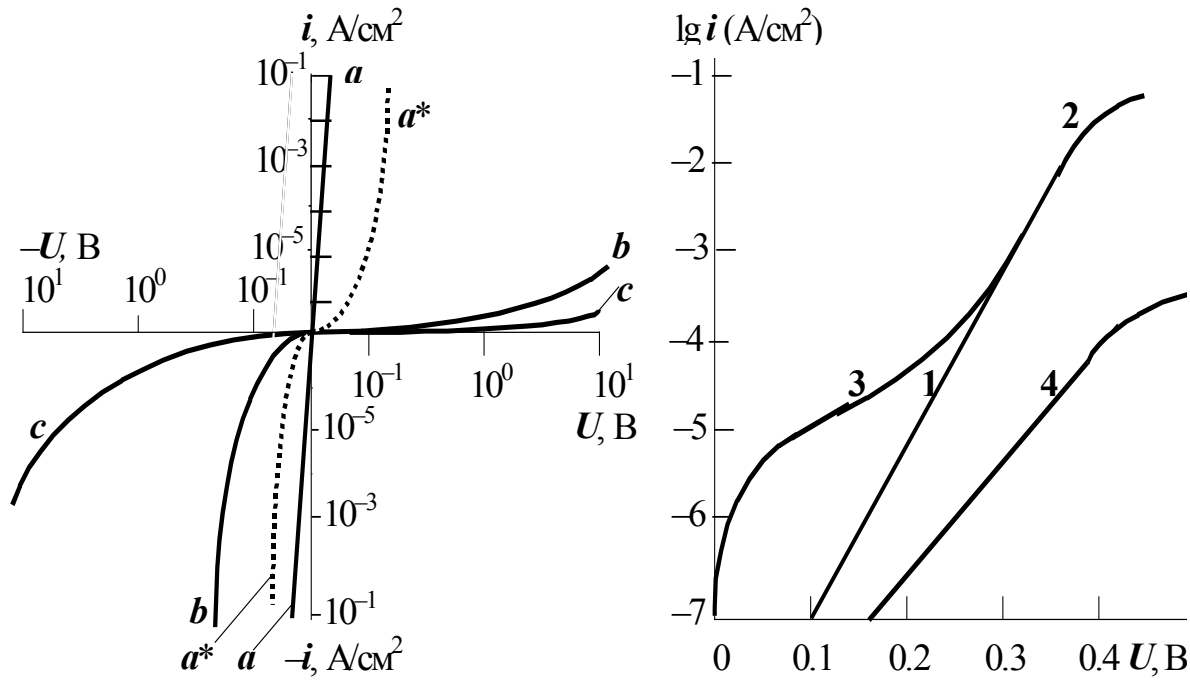


Рис. 3.4. Схемы структур контактов М-П и формы их барьеров.

S, M и O – атомы полупроводника, металла и  $\text{O}_2$ .  $\text{D}^{z+}$  – ионы донора.

*a* – омический контакт МП; *b* – выпрямляющий контакт полупроводник – сорбированный кислород – металл; *c* – полупроводник – оксид – металл.

В структуре *a* возможен небольшой энергетический барьер (тонкая линия)



**Рис. 3.5. Вид ВАХ для разных структур контактов и форм его барьера.**

Обозначения кривых *a*, *b*, *c* соответствуют структурам и барьерам *a*, *b*, *c* рисунка 3.4.

Вид контакта: *a* - *a* – омический, *a\** - *a\** – плохой омический, *b* - *b* – выпрямляющий, *c* - *c* – плохой выпрямляющий контакт (большое сопротивление оксида).

Численные значения ВАХ *b* - *b* отвечают контакту Ni – GaAs *n*-типа ( $n \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) [30]

**Рис. 3.6. Влияние термообработки на прямые ветви ВАХ контакта Ni – *n*-GaAs.**

1, 2 – до термообработки; 3 – после термообработки (610 К, 5 мин); 4 – толстый оксид

Наоборот, непосредственный контакт металла с полупроводником ведёт к его омизации, например, после термообработки контактов, когда металл восстанавливает слой оксида [22] (рис 3.4 и 3.5, случай *a*, а также рис. 3.6 (наши данные)). Это же демонстрирует способ изготовления омического контакта с малым сопротивлением к малолегированному фосфиду галлия *n*-типа ( $n = 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ): шлифование полупроводника под слоем жидкого металла, который взаимодействует с поверхностью GaP в процессе снятия поверхностного оксида [37]. Попытки получить хороший омический контакт к малолегированному *n*-GaP, используя другие методы (химическое осаждение, наплавление, отжиг), были неудачны.

В физике для объяснения такой трансформации параметров контактов МП оперируют поверхностными электронными состояниями, хотя их природа остаётся неясной.

### 3.6.3. Природа униполярной проводимости контакта МП

Анализ и обобщение литературных и наших экспериментальных данных по ВАХ контактов МП приводит к выводу: определяющую роль в механизме униполярной проводимости играет вероятность перехода электрона **через фазовую границу** из металла в полупроводник *n*-типа. Это также характерно для электродных процессов, контролируемых электрохимической стадией. Сопоставление зависимости тока от напряжения *U* в обоих направлениях для лучших диодов, полученных электроосаждением металла (никеля) на травленный и промытый горячим бидистиллятом невырожденный арсенид галлия *n*-типа, показывает, что она описывается уравнением *электрохимической* кинетики [30]:

$$i = i_i^0 (e^{\alpha U_F / RT} - e^{-(1-\alpha)U / RT}) = i_i^0 e^{\alpha U_F / RT} (1 - e^{-U / RT}), \quad (3.19)$$

где  $\alpha$  – коэффициент (вероятность) перехода электрона из металла в полупроводник при анодной поляризации (для *n*-типа – это обратное направление).

Он давно известен в электрохимии и определяется из наклона тафелевских участков обратной  $b_a = \Delta U / \Delta \lg i_a$  или прямой  $b_k = \Delta U / \Delta \lg i_k$  ветвей вольтамперной зависимости  $\lg i$ ,  $U$  (см. уравнение (2.47) п. 2.4.6):

$$\alpha = 2.3RT/Fb_a = 1 - 2.3RT/Fb_k. \quad (3.20)$$

Как было показано в главе 2 (п. 2.5), при обратном (анодном) смещении вероятность (коэффициент  $\alpha$ ) и, следовательно, скорость перехода электрона через фазовую границу в зону проводимости полупроводника  $n$ -типа:  $e^- + D^{z+} \rightarrow D^{(z-1)+}$  (см. рис. 2.9) определяется зарядом и приповерхностной концентрацией акцепторных уровней, т. е. катионов донорной примеси. Отсюда понятна природа новых, разрешённых энергетических уровней в запрещённой зоне полупроводника, и прямая зависимость наклона ВАХ  $b_a$  и коэффициента  $\alpha$  от  $n$ , пропорциональная концентрации ионизированных атомов донорной примеси. Эмпирический коэффициент неидеальности  $\beta$  по сути является обратной величиной коэффициента переноса заряда в катодной реакции  $(1 - \alpha)$  (см. уравнение (3.20)):

$$\beta = 1/(1 - \alpha) = 1/(1 - 2.3RT/Fb_a) = 1/(2.3RT/Fb_k) = (\Delta U / \Delta \lg i_k) / (2.3RT/F). \quad (3.21)$$

Для  $n$ -GaAs, используя уравнение (2.49a) (см. п. 2.4.6), получим зависимость  $\beta$  от  $n$ :

$$\beta = 1/(1 - \alpha) = 1/[1 - 1/(2 + 7 \cdot 10^{12}/n^{2/3})] = (2 + 7 \cdot 10^{12}/n^{2/3}) / (1 + 7 \cdot 10^{12}/n^{2/3}) \quad (3.22)$$

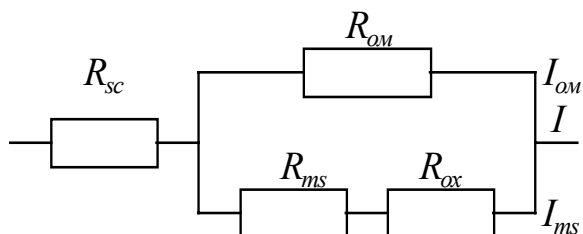
Из этой формулы следует рост значений коэффициента  $\beta$  с увеличением концентрации носителей, особенно быстрый, начиная с  $n > 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

Так для  $n$ :  $10^{15}$ ,  $10^{16}$ ,  $10^{17}$ ,  $3 \cdot 10^{17}$ ,  $10^{18}$ ,  $3 \cdot 10^{18}$ ,  $10^{19}$ ,  $3 \cdot 10^{19}$ ,  $10^{20}$ ,  $10^{21} \text{ см}^{-3}$

$\beta$  равно: 1.00, 1.01, 1.03, 1.06, 1.13, 1.24, 1.40, 1.59, 1.75, 1.93.

### 3.6.4. Электрическая схема контакта металл – полупроводник

В общем случае сопротивление контакта металл – полупроводник можно представить в виде электрической резистивной схемы, приведённой на рисунке 3.7.



**Рис. 3.7. Электрическая схема контакта МП.**

$R_{sc}$  – объёмное сопротивление полупроводника,  $R_{om}$  – омическое сопротивление контакта,  $R_{ms}$  – его нелинейное сопротивление,  $I_{ms} = I^0 e^{AU}$ ,  $R_{ox}$  – сопротивление оксида.  $I$  – общий ток

У нормального выпрямляющего контакта МП, когда промежуточный оксид тонок и его сопротивление  $R_{ox}$  мало (рис. 3.4, случай  $b$ ), а омическая проводимость отсутствует ( $R_{om}$  велико), основной вклад в суммарное сопротивление вносит нелинейное сопротивление контакта МП  $R_{ms}$  (рис. 3.7). Для диода Ni – арсенид галлия  $n$ -типа в прямом направлении (рис. 3.6, линия 1) оно изменяется от десятков мегаомов ( $S = 1 \text{ см}^2$ ) при малых смещениях ( $< 0.1 \text{ В}$ ) до долей Ома при напряжении более 0.4...0.6 В. При высоких смещениях (рис. 3.6, кривая 2) начинает сказываться сопротивление полупроводника  $R_{sc}$  включающее в основном объёмное сопротивление полупроводника, а также сопротивление омического контакта и проводников (см. уравнение (1.81).

Нарушения в тонкой пассивирующей пленке промежуточного оксида, которые создают каналы омической проводимости, приводят к появлению шунтирующего омического сопротивления  $R_{om}$  (рис. 3.7). Оно может сильно снижать нелинейное сопротивление  $R_{ms}$  диода при малых смещениях, увеличивая общий ток  $I \approx I_{om}$  на порядки (рис. 3.6, кривая 3).

Формирование толстого промежуточного оксидного слоя с высоким омическим сопротивлением (рис. 3.4, случай  $c$ ) ведет к росту коэффициента нелинейности  $\beta$  и высоты барьера (рис. 3.6, линия 4). Прямые ветви ВАХ таких контактов обычно нелинейны в полулогарифмических координатах  $\lg i-U$ .

## Вопросы

1. Зачем необходимо знать механизм катодных реакций на полупроводниках?
2. Кто и когда изучал катодные реакции на полупроводниках?
3. В чем отличие катодных процессов на полупроводниках от анодных процессов?
4. Какие катодные процессы возможны на полупроводниках?
5. Каково катодное поведение германия *n*- и *p*-типа? Какие факторы его определяют?
6. Изобразите кривую катодной поляризации германия и дайте характеристику ее участкам.
7. Каков механизм катодного выделения водорода на германии?
8. Каково катодное поведение арсенида галлия?
9. Чем обусловлен гистерезис на кривых  $I - E$  при катодной поляризации арсенида галлия?
10. Какие стадии контролируют процесс выделения водорода на арсениде галлия?
11. Что такое коррозия, растворение и травление полупроводника? В чем их различие?
12. Какие факторы и почему определяют скорость саморастворения полупроводников?
13. Почему процесс саморастворения полупроводников зависит от ширины запрещенной зоны?
14. Что такое травитель? Почему одни травители полируют, а другие селективно травят твердое тело?
15. Каков механизм химического восстановления окислителей на полупроводниках?
16. Возможна ли генерация дырок в полупроводнике при восстановлении окислителей?
17. Что такое химическое осаждение металлов?
18. Каков механизм химического выделения золота, никеля на полупроводниках?
19. В чем различие химического и катодного восстановления окислителей на полупроводниках?
20. Каким образом зависит доля генерируемых дырок от природы окислителя при его катодном восстановлении с участием валентных электронов полупроводника?
21. Какое значение имеет электроосаждение металлов на полупроводники?
22. Каковы основные стадии процесса электроосаждения металлов?
23. Какими уравнениями описывается скорость доставки и (или) отвода от катода электроактивных частиц?
24. Как химическое перенапряжение может проявляться в катодных процессах?
25. Какие уравнения описывают скорость электрохимической стадии разряда ионов металла?
26. Как фазовое перенапряжение может влиять на качество электроосаждаемого металла?
27. Каков общий вид имеет кривая катодного восстановления металлов? Из каких участков она состоит? Дайте им характеристику.
28. Какие факторы влияют на катодное выделение металлов и качество их осадков?
29. Как и почему влияют на электроосаждение и на качество электровыделяемых осадков металла: плотность катодного тока, природа электроосаждаемого металла, состав раствора, его pH, комплексообразование, поверхностно-активные вещества и загрязнения?
30. Когда возможно совместное электроосаждение двух и более металлов?
31. Что такое сплав? Какие достоинства имеют электроосаждаемые сплавы?
32. Какие факторы влияют на состав и свойства электроосаждаемого сплава?
33. Какие металлы нетрудно электроосаждают в виде сплавов и отчего зависит их состав?
34. Как можно сблизить потенциалы электроосаждаемых металлов с целью получения сплава?
35. Какое уравнение и как описывает увеличение перенапряжения катодного выделения металла вследствие комплексообразования его катионов?
36. Какова зависимость состава сплава от комплексообразования, от плотности катодного тока и температуры?
37. Каковы особенности электроосаждения металлов и сплавов на полупроводники?
38. Почему адгезия и качество осадков металла на арсениде галлия *p*-типа и высоколегированного *n*-типа лучше, чем на малолегированном *n*-типе?
39. Какие факторы влияют на качество осадков электроосаждаемого металла (сплава) и на вольтамперные характеристики (ВАХ) его контакта с полупроводником?
40. Как влияет природа электроосаждаемого металла на ВАХ его контакта с полупроводником?

41. От чего зависит выбор состава электролита для электроосаждения металла на полупроводники?
42. Какие металлы и сплавы наиболее часто электроосаждаются на полупроводники? Почему?
43. Каковы критерии выбора металлов, электролита и условий электролиза при электроосаждении металлов на полупроводники?
44. Как экспериментально определяется оптимальная плотность катодного тока при электроосаждении металла, сплава?
45. Как влияют на качество осадка металла и ВАХ контактов электроосажденный металл – полупроводник: предварительная обработка поверхности полупроводника, концентрация донорной примеси, природа металла, состав электролита, условия электроосаждения?
46. Каков механизм переноса тока на контакте металл – полупроводник?
47. Какое уравнение количественно описывает ВАХ контактов металл – полупроводник?
48. Какие рекомендации следуют для технологии изготовления выпрямляющих контактов металл – полупроводник из электрохимической теории униполярной проводимости.

## З а д а ч и

1. Какую концентрацию свободного лиганда  $[L]$  в ммоль/л надо создать в электролите при  $25^\circ\text{C}$  для электроосаждения сплава из металлов 1 и 2, чтобы их исходные потенциалы  $E_1$  и  $E_2$  (при  $[L] = 0$ ) после добавления реагента, образующего комплексные соединения только с ионами более благородного металла  $2\text{M}^{z+}$ , сблизились при  $\beta = 0,5$  до разности в 0,15 В? Исходные значения  $E_1$  и  $E_2$ , а также константы устойчивости  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  комплексов металла 2 и число зарядов  $n = z$  приведены в таблице.

| Вариант          | а                 | б              | в                 | г              | д                 | е              | ж                 | з              | и                 | к                 | л                 | м                 |
|------------------|-------------------|----------------|-------------------|----------------|-------------------|----------------|-------------------|----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $-E_1, \text{В}$ | 0.76              | 1.00           | 0.60              | 0.80           | 1.21              | 0.90           | 0.78              | 1.15           | 0.85              | 1.10              | 0.95              | 0.65              |
| $-E_2, \text{В}$ | 0.21              | 0.30           | 0.00              | 0.08           | 0.60              | 0.08           | 0.15              | 0.37           | 0.14              | 0.46              | 0.27              | 0.05              |
| $\beta_1$        | $1 \cdot 10^{14}$ | $6 \cdot 10^6$ | $2 \cdot 10^8$    | $5 \cdot 10^5$ | $9 \cdot 10^{10}$ | $4 \cdot 10^6$ | $3 \cdot 10^7$    | $8 \cdot 10^5$ | $2 \cdot 10^{13}$ | $9 \cdot 10^9$    | $7 \cdot 10^{12}$ | $1 \cdot 10^8$    |
| $\beta_2$        | $3 \cdot 10^{16}$ | $2 \cdot 10^8$ | $4 \cdot 10^{11}$ | $3 \cdot 10^7$ | $7 \cdot 10^{13}$ | $1 \cdot 10^9$ | $5 \cdot 10^{10}$ | $9 \cdot 10^8$ | $5 \cdot 10^{16}$ | $5 \cdot 10^{10}$ | $6 \cdot 10^{15}$ | $3 \cdot 10^{10}$ |
| $n = z$          | 4                 | 1              | 2                 | 1              | 3                 | 1              | 2                 | 1              | 3                 | 2                 | 3                 | 2                 |
| Ответ            | 33                | 6              | 10                | 40             | 83                | 20             | 52                | 15             | 59                | 20                | 70                | 36                |

Указание. Для расчёта  $[L]$  используется уравнение п. 3.4.2 после вычисления перенапряжения комплексообразования для металла 2 с учётом заданной разности сближения 0,15 В.

2. Вычислите плотность электроактивных участков  $N_M$  на поверхности арсенида галлия  $n$ -типа (она равна числу микроосадков электроосажденного металла на  $1\text{ см}^2$  полупроводника) для концентрации донорной примеси  $N_D$ , приведённой в таблице. В арсениде галлия  $n$ -типа концентрация донорной примеси, которая соответствует началу его вырождения  $N_{bd} \approx n_{bd} = 3.2 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$ . Плотность арсенида галлия  $5.32\text{ г/см}^3$ .

| Вариант                         | а                 | б                 | в                 | г                 | д                 | е                 | ж                 | з                 | и                 | к                 | л                 | м                 |
|---------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $N_D \approx n, \text{см}^{-3}$ | $2 \cdot 10^{16}$ | $5 \cdot 10^{14}$ | $1 \cdot 10^{18}$ | $3 \cdot 10^{15}$ | $6 \cdot 10^{18}$ | $1 \cdot 10^{14}$ | $5 \cdot 10^{17}$ | $7 \cdot 10^{15}$ | $4 \cdot 10^{19}$ | $8 \cdot 10^{16}$ | $1 \cdot 10^{15}$ | $2 \cdot 10^{17}$ |
| Ответ:<br>$a \cdot 10^{11}$     | 13                | 5.6               | 21                | 9.2               | 23                | 2.3               | 19                | 11                | 24                | 16                | 7.0               | 18                |

Указание.  $N$  – число атомов галлия и мышьяка в  $1\text{ см}^3$  арсенида галлия определяются из значений его плотности и молекулярной массы. Затем используется нужная формула п. 3.5.

## Литература

1. Ефимов Е.А., Ерусалимчик И. Г. Электрохимия германия и кремния. – М.: Госхимиздат, 1963. – 182 с.
2. Мямлин В.А., Плесков Ю.В. Электрохимия полупроводников. – М.: Наука, 1965. – 338 с.
3. Батенков В.А. Электрохимия полупроводников. – Барнаул. :Изд-во Алт. ун-та, 1998. – 128 с.
4. Грин М. Электрохимические явления на границе раздела полупроводник – электролит. // Новые проблемы современной электрохимии. Т. 2. – М. :ИЛ, 1962. – С. 377.
5. Gerischer H. Semiconductor electrode Reactions // Advances in Electrochemistry and electrochemical Engineering. V.1 / Ed. by P. Delahay. – London; New York: J.Wiley, 1961. – P.139.
6. Turner D.K. Experimental Information on electrochemical Reactios at Germanium and Silicon Surface // The Electrochemistry of Semiconductors / Ed. by P.J. Holmes. – London; New York. :Acad. Press, 1962. – P. 155.
7. Gerischer H., Mindt W. The mechanism of the Decomposition of Semiconductors by electrochemical Oxidation and Reduction // Electrochim. Acta. 1968. V. 13. – P. 1329.
8. Плесков В.А. Электрохимическое поведение арсенида галлия // Докл. АН СССР. 1962. Т. 143. № 6. – С. 1399.
9. Ефимов Е.А., Ерусалимчик И.Г. Электрохимическое растворение арсенида галлия // Электрохимия. 1965. Т. 1. № 7. – С. 818.
10. Gerischer H., Mattes I. Выделение водорода и протекание окислительно-восстановительных реакций на арсениде галлия // Z. Phys. Chem., N.F. 1966. Bd. 49 (1/2). – S. 112.
11. Brummer K. Hydrogen Evolution on Single Crystal GaAs Electrodes // J. Electrochem. Soc. 1967. V. 114. № 12. – P. 1274.
12. Gerischer H., Beck F. Die Einfluß der Oxydirmiettel das Anodslössen des Germanium // Z. Phys. Chem., N.F. 1957. Bd. 13. – S. 389.
13. Плесков Ю.В. Реакции восстановления на германиевом катоде // Докл. АН СССР. 1960. Т. 130 (2). – С. 363.
14. Торрей Х., Витмер К. Кристаллические детекторы. – М. :Сов. радио, 1949.
15. Ваграмян А.Т., Соловьёва З.А. Методы исследования электроосаждения металлов. 2-е изд. – М. :АН СССР, 1960. – 446 с.
16. Вячеславов П.М. Электролитическое осаждение сплавов. 5-е изд. – Л. :Машиностроение, 1986. – 112 с.
17. Bornemann E.H., Schwarz R.F., Stickler J.J. Electrophysical Properties electroplating Metal – Germanium of Contacs // J. Appl. Phys. 1955. V. 26. – P. 1021.
18. Wurst E.C., Bornemann E.H. Electrophysical Properties electroplating Metal – Silicon of Contacs // J. Appl. Phys. 1957. V. 28. – P. 235.
19. Turner D.R. Electroplating Metal Contacts on Ge and Si // J. Electrochem. Soc. 1959. V. 106. N 9. – P. 786.
20. Кочегаров В.М., Понамарева В.М. Электрохимическое осаждение металлов на кремний // Изв. вузов. Цвет. мет. 1965. № 1. – С. 142.
21. Кочегаров В.М., Самуйленкова В.Д., Семячко Г.Я. Электрохимическое осаждение электрических контактов на поверхности германия *n* и *p*-типа // ЖПХ. 1965. Т. 38. – С. 1300.
22. Кочегаров В.М., Фомичева А.И. Исследование влияния термообработки на электрические свойства контактов, полученных электрохимическим путём // ЖПХ. 1966. Т. 39. № 2. – С. 344.
23. Вяткин А.П., Максимова Н.К., Катаев Г.А., Батенков В.А. Электрические характеристики поверхностно-барьерных диодов никель – арсенид галлия // Изв. вузов. Физика. 1967. № 11. – С. 86.



24. Сысоева Л.Н., Батенков В.А., Катаев Г.А. Электроосаждение металлов на *n*-арсенид галлия // Вопр. химии. Труды ТГУ. Сер. хим. –Томск: Изд-во Том. ун-та, 1973. Т. 249. Вып. 9. – С. 99.
25. А.с. 762656 СССР. МКИ<sup>2</sup>. Н 01 L 29/48. Диод с барьером Шоттки / В.А. Батенков, В.Г. Божков, В.М. Тевелевич. Заявлено 12.06.74 г.
26. Бахтадзе М.В., Лаперашвили Т.А. Электрохимический метод создания диодов Шоттки на основе GaP // Изв. АН Груз. ССР. Сер. хим. 1985. Т. 11. № 4. – С. 306.
27. Шипунов Б.П., Батенков В.А., Черноморова Л.И. Влияние степени легирования полупроводникового катода на электрокристаллизацию металла // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по электрохимии. –М.: АН СССР. 1982. Т. 1. – С. 329.
28. Лаврищева И.Т., Максимова Н.К., Катаев Г.А. Электроосаждение никеля на *n*-GaAs // Вопр. химии. Труды ТГУ. Сер. хим. –Томск.: Изд-во Том. ун-та. 1977. Вып. 12. – С. 101.
29. Степанов В.Е., Максимова Н.К. и др. Роль поверхностных состояний в процессе электроосаждения металла на GaAs // Поверхность. Физ., хим., мех. 1983. № 8. – С. 110.
30. Батенков В.А., Сысоева Л.Н. Уравнение, описывающее вольтамперные характеристики поверхностно-барьерных диодов на арсениде галлия // Вопр. химии. Труды ТГУ. Сер. хим. –Томск.: Изд-во Том. ун-та. 1973. Т. 240. Вып. 8. – С. 175.
31. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. Кн. 1. – М.: Мир, 1984. – 456 с.
32. Bardeen J. Surface States and Rectification at a Metal – Semiconductor Contact // Phys. Rev. 1947. V. 71. – P. 717.
33. Andrews J. M., Phillips J.C. Chemical Bonding and Structure of Metal – Semiconductor Interface // Phys. Rev. 1975. V. 35. – P. 56.
34. Батенков В.А., Шипунов Б.П. Электродные потенциалы и вольтамперные характеристики сколов германия // Применение физико-химических методов в исследовании состава и свойств химических соединений. –Барнаул: Изд-во Алт. ун-та. 1982. – С. 28.
35. Сысоева Л.Н., Батенков В.А., Катаев Г.А. Выбор условий обработки сотовых структур при создании барьера Шоттки электрохимическим способом // Вопр. химии. Труды ТГУ. Сер. хим. – Томск.: Изд-во Том. ун-та. 1973. Т. 240. Вып. 8. – С. 180.
36. Стукалова И.Н., Батенков В.А., Шипунов Б.П., Папина Т.С. Зависимость электрофизических свойств контакта металл – арсенид галлия от состава остаточного оксида // Шестое Всесоюзное совещание по исследованию арсенида галлия. –Томск.: Изд-во Том. ун-та. 1987. Т. 2. – С. 43.
37. А.с. 1415982 СССР. МКИ<sup>2</sup>. Н 01 L 21/28. Способ изготовления омического контакта к арсениду и фосфиду галлия. /В.А. Батенков, Б.П. Шипунов, А.И. Любарец. Заявлено 12.07.85 г. Зарегистрировано 16.05.80 г.