

541.13 : 537.311.33

**ЭЛЕКТРОХИМИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ****В. А. Мямлин и Ю. В. Плесков**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	470
II. Система полупроводник — электролит в состоянии равновесия . . . . .	470
III. Кинетика электродных реакций . . . . .	478
IV. Химическое травление . . . . .	492
V. Применение электрохимических методов для обработки поверхности полупроводников при физико-химических исследованиях и в производстве полупроводниковых приборов . . . . .	494

**I. ВВЕДЕНИЕ**

В связи с успехами физики полупроводников и широким распространением полупроводниковых приборов в радиотехнике в последние годы быстро развивается новая область электрохимии — электрохимия полупроводников. За период с 1955 года опубликовано более 200 работ, посвященных главным образом электрохимическим свойствам германия и кремния. В последние годы внимание электрохимиков привлекают новые полупроводниковые материалы: интерметаллические соединения, карбид кремния, некоторые окислы и сульфиды.

Опыты Брэттена и Гэрретта явились начальным толчком для развития электрохимии полупроводников. В Советском Союзе электрохимией полупроводников первыми начали заниматься Е. А. Ефимов и И. Г. Ерусалимчик. В дальнейшем это направление получило развитие в исследованиях сотрудников Института электрохимии и Института физической химии АН СССР, а также Физико-химического института им. Л. Я. Карпова. Теоретические исследования в этой области в СССР были начаты по инициативе В. Г. Левича.

Значительную роль в развитии основных представлений электрохимии полупроводников сыграли Гершнер, Грин, Деволд и др.

**II. СИСТЕМА ПОЛУПРОВОДНИК — ЭЛЕКТРОЛИТ В СОСТОЯНИИ РАВНОВЕСИЯ****1. Распределение потенциала на границе раздела фаз**

Под равновесным потенциалом полупроводника понимается разность потенциалов в равновесной системе: металл М | полупроводник | электролит | металл М\*

Равновесный потенциал полупроводника не зависит от положения уровня Ферми в полупроводнике<sup>1,2</sup>.

Гальвани-потенциал, возникающий при соприкосновении двух фаз (полупроводника и электролита), распределяется в трех областях: в

\* Равновесные потенциалы реакций на германиевом и кремниевом электродах в водных растворах рассчитаны в работах<sup>3-5</sup>.

диффузной части двойного слоя в электролите, в слое Гельмгольца и в полупроводнике\*. Его величина зависит от положения уровня Ферми в полупроводнике<sup>1, 2, 6</sup>. Мы покажем далее, что при отсутствии поверхностных состояний в полупроводнике\*\* падение потенциала в первых двух областях в определенных условиях пренебрежимо мало по сравнению с изменением потенциала в полупроводнике. Мы оценим также размеры областей, в которых лежит слой пространственного заряда. Для этого напишем уравнение Пуассона:

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho(x), \quad (1)$$

где  $\varphi(x)$  — потенциал в точке  $x$ ,  $\rho(x)$  — плотность заряда в той же точке,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды. Ось  $x$  направлена перпендикулярно границе раздела. Условимся, что полупроводник находится в области  $x > 0$ , а электролит в области  $x < -d_0$ . Через  $d_0$  обозначим толщину слоя Гельмгольца, которая по порядку величины составляет  $10^{-8}$  см.

Выражение для плотности заряда  $\rho$  в полупроводнике  $n$ -типа (в случае, когда донорные уровни полностью ионизированы) имеет вид:

$$\rho(x) = e[-n(x) + p(x) + N_D],$$

где  $n$ ,  $p$  и  $N_D$  — соответственно концентрации электронов, дырок и донорных уровней,  $e$  — абсолютная величина заряда электрона. При равновесии распределение концентраций свободных носителей в электрическом поле в полупроводнике определяется законом Больцмана:

$$n(x) = n_\infty e^{\frac{e[\varphi(x) - \varphi_B]}{kT}} \quad p(x) = p_\infty e^{-\frac{e[\varphi(x) - \varphi_B]}{kT}} \quad (2)$$

Здесь  $n$ ,  $p_\infty$  и  $\varphi_B$  — соответственно концентрация электронов, концентрация дырок и потенциал в глубине полупроводника за область пространственного заряда ( $x \rightarrow \infty$ ). Для получения качественной картины достаточно рассмотреть случай малых изменений потенциала. Именно, для простоты мы будем считать, что соотношение  $\frac{e\varphi}{kT} \ll 1$  выполняется во всей области полупроводника. В этом случае экспоненты, входящие в соотношение (2), можно разложить в ряд, и мы получим формулу, определяющую плотность заряда:

$$\rho(x) = \left\{ -n_\infty \left[ 1 + \frac{e(\varphi(x) - \varphi_B)}{kT} \right] + p_\infty \left[ 1 - \frac{e(\varphi(x) - \varphi_B)}{kT} \right] + N_D \right\} e \quad (3)$$

В глубине полупроводника объемный заряд отсутствует, поэтому  $-n_\infty + p_\infty + N_D = 0$ . В электронном полупроводнике выполняется соотношение  $n_\infty \gg p_\infty$ . С учетом этих замечаний выражение (3) преобразуется к виду:

$$\rho(x) = -e^2 \frac{[\varphi(x) - \varphi_B]}{kT} n_\infty$$

\* Мы не будем рассматривать составляющих гальвани-потенциала, связанных с адсорбцией на электроде полярных молекул растворителя и растворенных веществ.

\*\* Поверхностными состояниями<sup>7, 8</sup> называются состояния электрона, локализованного у поверхности полупроводника. Энергетические уровни этих состояний возникают, например, вследствие обрыва кристаллической решетки в плоскости поверхности кристалла (уровни Тамма), вследствие адсорбции примесей на поверхности и др.

Уравнение Пуассона (1) можно записать теперь в форме:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{4\pi e^2 [\varphi(x) - \varphi_B] n_\infty}{\varepsilon_1 kT} \quad (4)$$

( $\varepsilon_1$  — диэлектрическая проницаемость полупроводника).

Интегрируя уравнение (4), находим:

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 = \frac{4\pi e^2 n_\infty}{\varepsilon_1 kT} [\varphi(x) - \varphi_B]^2$$

Напряженность электрического поля  $E$  связана с величиной  $\frac{d\varphi}{dx}$  соотношением  $E = -\frac{d\varphi}{dx}$ . Для напряженности поля в полупроводнике при  $x = 0$  получаем выражение

$$E_1 = \frac{\varphi_1}{d_1}, \text{ где } d_1 = \sqrt{\frac{\varepsilon_1 kT}{4\pi e^2 n_\infty}} \quad (5)$$

Величина  $d_1$  имеет размерность длины и называется дебаевской длиной. Соотношение (5) можно трактовать следующим образом: падение потенциала  $\varphi_1$  в полупроводнике сосредоточено в слое толщиной  $d_1$ , причем отношение  $\varphi_1$  к размерам дебаевской области  $d_1$  определяет напряженность электрического поля  $E_1^*$ .

Как уже упоминалось, величина гальвани-потенциала складывается из трех слагаемых:  $\varphi = \varphi_0 + \varphi_1 + \psi'$ , где  $\varphi_0$ ,  $\varphi_1$  и  $\psi'$  — падение потенциала соответственно в гельмгольцевом слое, в полупроводнике и в диффузной части двойного слоя электролита.

Плотность заряда в одно-одновалентном электролите составляет:

$$\rho = (c_+ + c_-)e, \quad (6)$$

где  $c_+$  и  $c_-$  — количество катионов и анионов в  $1 \text{ см}^3$ . Решение уравнения Пуассона (1) совместно с (6) для электролита дает для  $\psi'$ -потенциала выражение типа (5)<sup>10</sup>. Отсюда видно, что картина распределения диффузного заряда в полупроводнике и в электролите в значительной степени аналогична. Электрическое поле в гельмгольцевом слое  $E_0$  предполагается постоянным, так что

$$\varphi_0 = E_0 d_0$$

Таким образом, для гальвани-потенциала получаем

$$\varphi = E_1 d_1 + E_0 d_0 + E_2 d_2, \quad (7)$$

где  $E_2$  — напряженность электрического поля в растворе при  $x = -d_0$ . Будем предполагать далее, что в полупроводнике нет поверхностных состояний. В соответствии с теоремой Гаусса имеет место равенство электростатических индукций:

$$\varepsilon_0 E_0 = \varepsilon_1 E_1 = \varepsilon_2 E_2, \quad (8)$$

где  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  — соответственно диэлектрические проницаемости слоя Гельмгольца, полупроводника и электролита. При помощи равенств

\* Следуя принятой в физике полупроводников терминологии, мы называем величину  $d_1$  дебаевской длиной. Необходимо, однако, упомянуть, что впервые количественное выражение для плотности заряда в диффузном слое было дано Гуи<sup>9</sup>.

(5) и (8) нетрудно найти отношение падений потенциалов. Получаем следующие выражения:

$$\frac{\varphi_1}{\psi'} = \frac{d_1 \varepsilon_2}{d_2 \varepsilon_1}; \quad \frac{\varphi_0}{\psi'} = \frac{d_0 \varepsilon_2}{d_2 \varepsilon_0} \quad (9)$$

Мы видим, таким образом, что отношение падений потенциала в полупроводнике и электролите с точностью до отношения диэлектрических проницаемостей определяется отношением соответствующих дебаевских длин. Дебаевская длина в полупроводнике с низкой концентрацией свободных носителей и толщина диффузного слоя в электролите различаются обычно на несколько порядков. Действительно, в полупроводнике типа германия с концентрацией донорных уровней  $N_D = n_\infty = 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ,  $\varepsilon_1 = 16$ ,  $kT = 4 \cdot 10^{-14} \text{ эрг}$  (при комнатной температуре) получаем:

$$d_1 \approx 10^{-4} \text{ см} \quad (10)$$

Толщина диффузного слоя в электролите  $d_2$  уменьшается с ростом концентрации раствора и в сильно концентрированных растворах незначительна. Например, в нормальном растворе электролита ( $c = 10^{21} \text{ ион/см}^3$ ,  $\varepsilon_2 = 80$ )  $d_2$  по порядку величины равна:

$$d_2 \approx 10^{-7} \text{ см} \quad (11)$$

Толщина слоя Гельмгольца порядка  $10^{-8} \text{ см}$ . Из сопоставления (9), (10) и (11) следует, что в достаточно концентрированном растворе основная часть гальвани-потенциала падает в полупроводнике.

Таким образом, границу раздела полупроводник — раствор можно рассматривать как конденсатор, обе обкладки которого имеют диффузное строение. Свойства контакта определяются в основном диффузным зарядом в полупроводнике.

Следует отметить, что предположение об отсутствии поверхностных уровней в полупроводнике весьма существенно. В случае большого числа поверхностных уровней падение потенциала в слое Гельмгольца может составлять значительную часть гальвани-потенциала. Оценим величину падения потенциала в гельмгольцевой области, предполагая, что число поверхностных уровней равно  $N_S = 10^{14} \text{ см}^{-2}$  и что степень ионизации их равна 0,1. Используя известную формулу для плоского конденсатора, находим электрическое поле в слое Гельмгольца ( $\varepsilon_0 = 3$ ):

$$E_0 = \frac{4\pi N_S \cdot e \cdot 0,1}{\varepsilon_0} \approx 10^7 \text{ U/см}$$

Таким образом, падение потенциала в слое Гельмгольца по порядку величины составляет несколько десятых вольта\*.

Опыт показывает, что падение потенциала в диффузной части двойного слоя в электролите  $\psi'$ , как и в случае металлических электродов, существенно лишь в весьма разбавленных растворах. Согласно<sup>11, 12</sup>, величина  $\psi'$ -потенциала на германиевом электроде составляет в разбавленных водных растворах 20—40 mV и быстро уменьшается с ростом концентрации раствора.

\* Заметное падение потенциала в слое Гельмгольца возникает также при весьма большом объемном заряде в полупроводнике<sup>2</sup>.

Величину падения потенциала в области пространственного заряда в полупроводнике  $\phi_1$  можно оценить, измеряя поверхностную проводимость полупроводника  $\sigma$  в контакте с раствором. Связь между  $\sigma$  и  $\phi_1$  была вычислена для «сухой» поверхности полупроводника Гэрреттом и Брэттенем<sup>13\*</sup>. На основании детального сравнения экспериментальной и теоретической кривых для кремниевого электрода Гартен<sup>15</sup> заключил, что приложенное к границе раздела кремний — электролит напряжение практически целиком падает в полупроводнике. Этим же методом Кротова<sup>16</sup> показала, что на германиевом электроде вблизи стационарного потенциала от 15 до 50% напряжения падает в слое Гельмгольца. Это означает, что на германиевом электроде при обычной обработке поверхности имеется заметное количество поверхностных состояний; часть их может быть связана с адсорбцией следов меди из раствора<sup>17</sup>.

В отличие от германия, на электроде из окиси цинка практически весь заряд сосредоточен внутри полупроводника, т. е. поверхностные состояния отсутствуют<sup>18–21</sup>.

Освещение изменяет величину падения потенциала в полупроводнике  $\phi_1$ , а следовательно, и потенциал электрода. Согласно<sup>13</sup>, фотопотенциал (т. е. изменение потенциала электрода при освещении) равен нулю при отсутствии объемного заряда в полупроводнике. Электродный потенциал (измеренный относительно электрода сравнения), отвечающий такому состоянию поверхности, получил название «потенциала плоских зон», поскольку в этом случае границы энергетических зон полупроводника не изогнуты вблизи его поверхности электрическим полем. Измерение фотопотенциала является удобным методом определения потенциала плоских зон<sup>21, 22</sup>. Из зависимости последнего от концентрации свободных электронов в германии можно заключить, в согласии с приведенными выше результатами, что скачки потенциала в области пространственного заряда в полупроводнике и в слое Гельмгольца сравнимы по величине<sup>23\*\*</sup>.

Потенциал плоских зон германия зависит от обработки поверхности и природы электролита<sup>23</sup>. Так, например, потенциал плоских зон германия с собственной проводимостью составляет в 1 N растворе КОН — 0,5 V, в 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — 0,13 V. Это означает, что даже при отсутствии объемного заряда в полупроводнике падение потенциала в гельмгольцевом слое, и, следовательно, поверхностный заряд имеют значительную величину.

Существование такого заряда на германии можно связать с окислением поверхности<sup>23, 25</sup>. Методом кривых заряжения удалось показать, что в неокисляющих водных растворах поверхность германия обычно покрыта монослоем окислов<sup>26–30</sup>. По-видимому, поверхностные окислы частично диссоциируют (например, с образованием групп GeOОН<sup>-</sup> в щелочном растворе), причем степень диссоциации зависит от рН раствора. Этот поверхностный заряд сохраняется и в отсутствие объемного заряда в полупроводнике (т. е. при потенциале плоских зон) и уравновешивается зарядом электростатически адсорбированных ионов раствора. Строение двойного слоя на германиевом электроде при потенциале плоских зон напоминает состояние поверхности ртути в нулевой точке при специфической адсорбции, например, ионов брома<sup>\*\*\*</sup>. Потенциал

\* Оценка величины  $\sigma$  на границе полупроводника с электролитом содержится в работе<sup>14</sup>.

\*\* См. также<sup>16, 24</sup>.

\*\*\* Адсорбция некоторых ионов на германии и кремнии изучалась в работах<sup>31–35</sup>.

плоских зон не следует смешивать с потенциалом нулевого заряда, при котором суммарный (объемный и поверхностный) заряд на электроде равен нулю.

Важной характеристикой поверхности полупроводника является скорость поверхностной рекомбинации\*, величина которой связана с падением потенциала в дебаевской области в полупроводнике<sup>7</sup>. Оказалось, что скорость поверхностной рекомбинации на контакте полупроводник — электролит зависит от потенциала<sup>39-43</sup>, состава раствора<sup>44-46</sup> и состояния поверхности электрода. Кривая зависимости скорости поверхностной рекомбинации от потенциала имеет характерную колоколообразную форму (как и в случае границы полупроводник — газ<sup>47</sup>). Из параметров кривой могут быть определены характеристики центров рекомбинации, в частности, отношение сечений захвата дырки и электрона<sup>39</sup>. Мягкое анодное травление германия уменьшает скорость поверхностной рекомбинации; напротив, при сильной катодной поляризации она резко возрастает<sup>39, 48, 49</sup>. По-видимому, возникновение дополнительных центров рекомбинации связано с адсорбцией выделяющегося водорода или с внедрением его в кристаллическую решетку германия\*\*

## 2. Дифференциальная емкость

Перейдем к вычислению емкости полупроводникового электрода. Дифференциальная емкость определяется соотношением  $C = \left| \frac{dQ}{d\varphi} \right|$ . Здесь  $Q$  — полный заряд,  $\varphi$  — полное падение потенциала.  $Q = Q_1 + Q_S$ , где  $Q_1$  — объемный заряд в полупроводнике, а  $Q_S$  — заряд поверхностных состояний. С учетом заряда донорных и акцепторных уровней, а также соотношения (2), уравнение Пуассона (1) можно записать в виде:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{4\pi}{\epsilon_1} \rho; \quad \rho = e(N_D - N_A + p - n) \quad (12)$$

где  $N_A$  — концентрация акцепторных уровней.

Потенциал  $\varphi_B$  в глубине полупроводника за областью пространственного заряда определили соотношением:

$$N_D - N_A = 2n_i \operatorname{sh} \frac{e\varphi_B}{kT} \quad (13)$$

где  $n_i$  — концентрация свободных электронов в полупроводнике с собственной проводимостью.

Последнее уравнение легко проинтегрировать и затем найти полный заряд в полупроводнике  $Q_1$ . Приведем окончательный результат<sup>51</sup>:

$$Q_1 = \pm \sqrt{2} \frac{\epsilon_1}{4\pi} \left( \frac{kT}{eL_D} \right) [shU_B(U_B - U_S) - (chU_B - chU_S)]^{1/2}, \quad (14)$$

где

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_1 kT}{8\pi e^2 n_i}}; \quad U_B = \frac{e\varphi_B}{kT}; \quad U_S = \frac{e\varphi_S}{kT}$$

Здесь  $\varphi_S$  — потенциал на поверхности полупроводника (в точке  $x = 0$ ). Формула (14) позволяет найти полный объемный заряд полупроводника  $Q_1$ , как функцию разности потенциалов  $\varphi_1 = \varphi_S - \varphi_B$  в полупроводнике и числа донорных и акцепторных уровней.

\* См. стр. 484.

\*\* Согласно<sup>50</sup>, адсорбированный водород создает не только центры рекомбинации, но и акцепторные уровни.

Учтем далее влияние поверхностных состояний в полупроводнике и найдем поверхностный заряд, обусловленный этими состояниями. Для конкретности будем предполагать, что на поверхности имеются донорные уровни, т. е. уровни, которые заряжены положительно в свободном состоянии и нейтральны, если они заняты электронами. Пусть  $N_S$  — число поверхностных уровней, отнесенное к единице поверхности. Число электронов на этих уровнях определяется распределением Ферми:

$$n_S = \frac{N_S}{1 + \exp \frac{E_S - E_F}{kT}},$$

где  $E_S$  — положение энергетического уровня на поверхности,  $E_F$  — уровень Ферми. Следует учесть далее, что разность  $E_S - E_F$  зависит от величины падения потенциала в области пространственного заряда полупроводника. Действительно, энергия электрона, находящегося на поверхностном уровне, равна

$$E_S^0 - e(\varphi_S - \varphi_B),$$

где  $E_S^0$  — энергия поверхностного уровня при отсутствии объемного заряда в полупроводнике. Заряд в поверхностных уровнях определяется величиной

$$Q_S = e(N_S - n_S) = \frac{eN_S}{1 + \exp \frac{E_F - E_S^0 + e(\varphi_S - \varphi_B)}{kT}} \quad (15)$$

Удобно вычислять величину  $1/C$ , которая равна

$$\begin{aligned} \frac{1}{C} &= \left| \frac{\partial(\varphi_1 + \varphi_0 + \psi')}{\partial Q} \right| = \left| \frac{\partial(\varphi_S - \varphi_B + \varphi_0 + \psi')}{\partial Q} \right| = \\ &= \left| \frac{\partial(\varphi_S - \varphi_B)}{\partial Q} + \frac{\partial\varphi_0}{\partial Q} + \frac{\partial\psi'}{\partial Q} \right| = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_0} + \frac{1}{C_2}, \end{aligned} \quad (16)$$

где  $C_1, C_0, C_2$  — соответственно емкости полупроводника (с учетом поверхностных уровней), слоя Гельмгольца и диффузной части двойного слоя в электролите. Емкость полупроводника  $C_1 = \left| \frac{dQ}{d(\varphi_S - \varphi_B)} \right|$  можно вычислить<sup>2</sup> при помощи формул (12) и (15):

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{\epsilon_1^2}{4\pi \sqrt{2} L_D} \frac{|sh U_B - sh U_S|}{[sh U_B (U_B - U_S) - (ch U_B - ch U_S)]^{3/2}} + \\ &+ \frac{N_S e^2}{kT} \frac{\exp \left[ \frac{E_F - E_S^0 + e(\varphi_S - \varphi_B)}{kT} \right]}{\{1 + \exp [E_F - E_S^0 + e(\varphi_S - \varphi_B)]/kT\}^2} \end{aligned} \quad (17)$$

Электрическое поле в гельмгольцевой области постоянно. Поэтому емкость слоя Гельмгольца  $C_0$  определяется при помощи формулы плоского конденсатора:

$$C_0 = \frac{\epsilon_0}{4\pi d_0} \approx 10^7 \text{ см}^{-1} = 10 \mu\text{F}/\text{см}^2$$

Емкость диффузного слоя в электролите дается выражением<sup>10</sup>:

$$C_2 = \frac{\epsilon_2}{(8\pi^2)^{1/2}} \frac{1}{d_2} \frac{ch e\psi'}{2kT} \quad (18)$$

Мы видели, что полная емкость системы электролит — полупроводник определяется диффузным и поверхностным зарядами в полупроводнике, слоем Гельмгольца и диффузным зарядом в электролите. Оценим вклад этих составляющих. Для определенности рассмотрим полупроводник  $n$ -типа ( $\frac{n_i}{N_D} \ll 1$ ) при отсутствии поверхностного заряда. В этом случае формулу (17) легко преобразовать к виду:

$$C_1 = \frac{\epsilon_1}{\sqrt{32\pi^2}} \frac{1}{d_1} \left| \frac{1 - e^{\frac{e\Phi_1}{kT}}}{\left[ e^{\frac{e\Phi_1}{kT}} - 1 - \frac{e\Phi_1}{kT} \right]^{1/2}} \right| \quad (19)$$

В этой формуле опущены члены, пропорциональные  $\frac{n_i}{N_D} \ll 1$ ; в работе<sup>2</sup> приведены формулы с учетом этих членов. При потенциалах порядка  $\Phi \approx \frac{kT}{e}$  из формул (18) и (19) видно, что емкости полупроводника  $C_1$  и электролита  $C_2$  обратно пропорциональны соответствующим дебаевским длинам. Учитывая порядок величин дебаевских длин и формулу (16), находим, что емкость всей системы определяется емкостью диффузной части двойного слоя в полупроводнике.

При большом поверхностном заряде в полупроводнике, например, при числе центров  $N_S = 10^{14} \text{ см}^{-2}$  и степени их ионизации 0,1, величина  $\frac{e^2 N_S}{kT} \approx 10^7 \text{ см}^{-1} = 10 \frac{\mu\text{F}}{\text{см}^2}$ , поэтому в соответствии с формулами (17) и (18), емкость полупроводника может стать сравнимой с емкостью слоя Гельмгольца.

Найдем емкость полупроводникового электрода при отсутствии поверхностных уровней при потенциале плоских зон, т. е. при  $\varphi_S = \Phi_B$ . При помощи формулы (17) получаем:

$$C_1 = \frac{\epsilon_1}{4\pi L_D} = \sqrt{chU_B} \sqrt{\frac{e^2 \epsilon_1}{4\pi kT}} \sqrt{4n_i^2 + (N_D - N_A)^2} \quad (20)$$

Зависимость емкости от потенциала иллюстрируется рис. 1. Можно показать<sup>52</sup>, что для полупроводника с собственной проводимостью потенциал плоских зон совпадает с минимумом емкости. В случае полупроводника  $n$ -типа потенциал минимума емкости лежит положительнее потенциала плоских зон, а для полупроводника  $p$ -типа — отрицательнее.

Измерения дифференциальной емкости германиевого электрода, выполненные Боненкампом и Энгелем<sup>52, 53</sup>, подтвердили правильность приведенных выше представлений. Зависимость емкости от потенциала выражается кривой с минимумом. Емкость в минимуме в согласии с теоретическим расчетом составляет несколько сотых микрофарады на  $1 \text{ см}^2$ , т. е. на 2—3 порядка меньше, чем на металлических электродах. Определенная экспериментально связь емкости с потенциалом электрода близка к рассчитанной теоретически зависимости емкости от падения потенциала в области пространственного заряда  $\Phi_1$  [см. (17)]\*, откуда вытекает, что изменение  $\Phi_1$  составляет значительную часть изменения потенциала электрода.

\* Уравнение (17) не учитывает протекания тока через границу полупроводник — электролит. Однако его можно применить к германиевому электроду, который в некоторой области потенциалов является практически идеально поляризуемым электродом.



Потенциал минимума емкости германия с собственной проводимостью (т. е. потенциал плоских зон) закономерно изменяется в зависимости от рН раствора<sup>52-54</sup>, что подтверждает сделанный выше вывод о влиянии состояния поверхности на падение потенциала в слое Гельмгольца. Минимум емкости германия с собственной проводимостью лежит в 1*N* растворе КОН при  $-0,5$  V, в 1*N* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при  $0,2-0,3$  V.

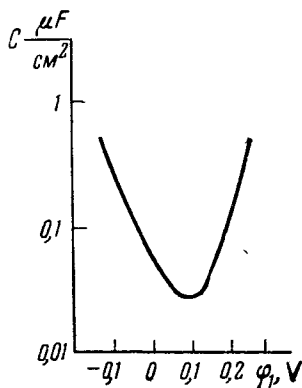


Рис. 1. Зависимость дифференциальной емкости от падения потенциала в области объемного заряда в полупроводнике, рассчитанная по уравнению (17) для германия *n*-типа

называют потенциалом нулевого заряда германия<sup>60</sup>. Высокая величина емкости ( $10-20$   $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ), не зависящая от полупроводниковых свойств германия, указывает на то, что в этом случае измерялась емкость гельмгольцева слоя. Перед измерениями авторы подвергали электроды длительной катодной поляризации, что, как упоминалось выше, приводит к резкому возрастанию скорости поверхностной рекомбинации. По-видимому, такая обработка «металлизирует» поверхность полупроводника. Таким образом, природа обнаруженного в работе<sup>60</sup> минимума остается неясной. Аномально большая емкость, полученная на кремниевом электроде<sup>61</sup>, обусловлена теми же причинами.

### III. КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОННЫХ РЕАКЦИЙ

#### 1. Кинетика при замедленной электрохимической стадии

Для выяснения природы явлений, происходящих на границе электродит — полупроводник, рассмотрим вначале электродную окислительно-восстановительную реакцию типа



По аналогии с теорией замедленного разряда<sup>10</sup>, можно написать выражения для токов реакций восстановления ( $i_1$ ) и окисления ( $i_2$ )<sup>2, 62</sup>:

$$i_1 = k_1 c_{A^+} n(x=0) e^{-\frac{\alpha F \Delta \phi_0}{RT}} \quad (22)$$

\* Величина емкости на электроде из ZnO не зависит от частоты (от 50 гц до 100 кгц)<sup>18</sup>.

Обнаруженная Боненкампом и Энгелем зависимость величины емкости и потенциала минимума емкости от частоты (в интервале  $1-160$  кгц) до сих пор не получила объяснения\*. Ее можно связать либо с зависимостью от частоты емкости, обусловленной протеканием электродной реакции, либо с существованием на германии набора поверхностных состояний с различными временами релаксации<sup>55</sup>.

Емкость кремниевого электрода несколько ниже, чем германиевого, и также определяется объемным зарядом в полупроводнике<sup>56-59</sup>. При освещении электрода концентрация подвижных зарядов увеличивается (вследствие возбуждения пар электрон — дырка светом), и емкость приближается к величине, характерной для металлических электродов ( $\sim 10$   $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ).

Ефимов и Ерусалимчик, в противоречии с результатами работ<sup>52-54</sup>, обнаружили минимум емкости германиевого электрода при потенциале  $-0,6$  V (в  $0,1$  *N* HCl), который они

$$i_2 = k_2 e^{\frac{\beta F \Delta \Phi_0}{RT}}, \quad (23)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  — константы,  $c_{A^+}$  — концентрация иона  $A^+$  в электролите,  $n(x=0)$  — концентрация электронов на плоскости, отделяющей слой Гельмгольца от полупроводника,  $F$  — число Фарадея,  $\alpha$  и  $\beta$  — константы, причем  $\alpha + \beta = 1$ ,  $\Delta \Phi_0$  — отклонение падения потенциала в гельмгольцевой части двойного слоя от равновесного значения,  $R$  — газовая постоянная.

Уравнения (22) и (23) справедливы для реакции типа (21), протекающей с участием свободных электронов. Соотношение (22) отличается от уравнения замелленного разряда для металлических электродов<sup>10</sup> множителем  $n(x=0)$ . Это связано с тем, что концентрация свободных электронов на контакте полупроводник — электролит не является постоянной величиной (в отличие от поверхности металла).

Концентрация электронов на контакте  $n(x=0)$  зависит от падения потенциала в полупроводнике  $\varphi_1$  и подчиняется распределению Больцмана. Используя формулу (2), получаем для тока

$$i_1 = k_1 c_{A^+} n_{\infty} e^{-\frac{e\varphi_1 + \alpha e \Delta \Phi_0}{kT}} \quad (24)$$

Как было отмечено выше (стр. 473), падение потенциала в гельмгольцевом слое в большинстве случаев значительно меньше, чем в полупроводнике. Таким образом, с точностью до малых членов получаем:

$$i_1 = k_1 c_{A^+} n_{\infty} e^{-\frac{e\varphi_1}{kT}} \quad (25)$$

и следовательно,

$$\left| \frac{\partial \varphi}{\partial \ln i} \right| = \frac{kT}{e} = \frac{RT}{F} \quad (26)$$

В случае протекания на полупроводнике реакции второго порядка по свободным электронам соотношение (22) заменяется выражением:

$$i_1 = k_1 c_{A^+} [n(x=0)]^2 e^{-\frac{\alpha F \Delta \Phi_0}{RT}} \quad (27)$$

При этом получаем:

$$\left| \frac{\partial \varphi}{\partial \ln i} \right| = \frac{RT}{2F} \quad (28)$$

Отметим, что в уравнениях (26) и (28) коэффициенты  $\frac{\partial \varphi}{\partial \ln i}$  получаются такого же порядка, как и на металлах, хотя их происхождение носит другой характер.

При большом поверхностном заряде полупроводника  $\Delta \Phi_0 > \varphi_1$  и полупроводниковый электрод приближается по своим свойствам к металлическому. В этом случае кинетика электрохимической реакции на полупроводнике практически та же, что и на металле.

В качестве примера рассмотрим реакции анодного растворения и катодного выделения водорода в случае, когда лимитирующей является электрохимическая стадия. При этом условии реакция выделения водорода на германии, независимо от типа его проводимости, описывается

уравнением Тафеля с коэффициентом  $RT/\alpha F$  около 0,1—0,12, что дает коэффициент переноса  $\alpha$  около 0,5<sup>63-67</sup>. Стехиометрическое число  $\nu=1$ , ток обмена  $i_0=10^{-6}-10^{-8}$  А/см. По другим данным  $RT/\alpha F=0,16$ <sup>49, 68-70</sup> \*,  $\alpha=0,3$ ,  $i_0=10^{-7}$  А/см<sup>2</sup>.

Сопоставив найденные экспериментально и вычисленные для различных механизмов реакции выделения водорода коэффициенты  $RT/\alpha F$  и  $\nu$ , Грин<sup>2</sup> предложил для этой реакции следующую схему. Разряд иона водорода  $H^+ + e^- \rightleftharpoons H_{адс}$  протекает сравнительно быстро, в то время, как медленной стадией процесса является электрохимическая десорбция  $H^+ + H_{адс} + e^- \rightarrow H_2$ .

На катоде из кремния *n*-типа скорость выделения водорода также экспоненциально растет с потенциалом; коэффициент  $RT/\alpha F$ , по данным различных авторов, составляет от 0,095<sup>73</sup> до 0,18<sup>61</sup>.

Перейдем теперь к процессу анодного растворения германия. Основная особенность этой реакции, связанная с полупроводниковой природой германия, заключается в том, что в этом процессе принимают участие дырки. Другими словами, атом германия, переходящий в раствор в виде четырехвалентного иона \*\*, передает часть своих электронов в валентную зону (см. стр. 486). Брэттен и Гэрретт<sup>76-78</sup> показали, что концентрация дырок на поверхности электрода зависит от потенциала \*\*\*, и в уравнение для перенапряжения реакции следует включить член  $\frac{RT}{F} \ln \frac{p}{p_0}$ , где  $p$  и  $p_0$  — действительная и равновесная концентрации дырок

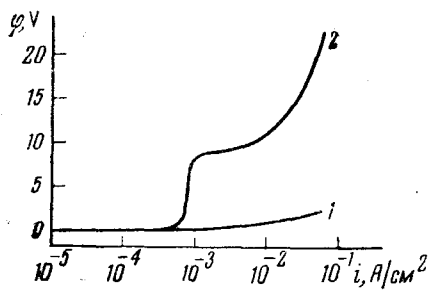


Рис. 2. Поляризационные кривые анодного растворения германия *p*-типа (1) и *n*-типа (2)

на контакте. Величину  $p$  можно изменить, например, освещением электрода. Оказалось, что ток пропорционален интенсивности освещения<sup>78</sup>, откуда можно заключить, что порядок замедленной стадии процесса по дыркам равен 1.

В щелочных растворах в анодном окислении германия принимают участие ионы гидроксила. Это следует из того, что в разбавленных растворах NaOH на поляризационных кривых наблюдается предельный ток, величина которого определяется скоростью диффузии ионов  $OH^-$  к электроду<sup>81</sup>.

При дальнейшем увеличении потенциала ток снова растет, так как начинается реакция растворения германия с участием молекул воды. Рассматривая зависимость перенапряжения (при токах значительно меньше предельного тока диффузии ионов  $OH^-$ ) от концентрации щелочи, Бек и Герисер<sup>25</sup> установили, что замедленная стадия реакции анодного растворения германия мономолекулярна по ионам гидроксила. Зависимость тока от потенциала выражается уравнением Тафеля, причем  $\beta=0,7-0,8$ \*\*\*\* (рис. 2, кривая 1).

\* В работах<sup>71, 72</sup> получено значение  $\frac{RT}{\alpha F}=0,23$ .

\*\* При очень большой плотности тока наряду с соединениями четырехвалентного германия образуется и  $GeO$ <sup>74, 75</sup>.

\*\*\* К этому выводу пришли и авторы работ<sup>79, 80</sup>.

\*\*\*\* По другим данным<sup>26</sup>  $\frac{RT}{\beta F}=0,12$ , откуда  $\beta=0,5$ .

Суммируя приведенные выше экспериментальные данные, Бек и Геришер<sup>25</sup> предложили следующую схему реакции анодного растворения германия. Атомы германия, находящиеся на поверхности электрода, окисляются с образованием групп  $\text{GeOOH}^-$ , для чего требуется один ион гидроксила и одна дырка. Замедленной стадией является переход группы  $\text{GeOOH}^-$  в раствор с образованием кислоты  $\text{H}_2\text{GeO}_3$ .

При выводе кинетического уравнения реакции (25) для нахождения концентрации электронов в полупроводнике при прохождении тока мы использовали распределение Больцмана. Однако это распределение, строго говоря, справедливо только в равновесии (без протекания тока)\*. Для выяснения границ применимости распределения Больцмана напишем выражение для электронного тока в полупроводнике  $n$ -типа:

$$i = eu_- E(x)n(x) + eD_- \frac{dn(x)}{dx} \quad (29)$$

Здесь  $u_-$  и  $D_-$  — соответственно подвижность и коэффициент диффузии электронов. Слагаемое  $eu_- En$  определяет миграционный ток электронов, возникающий за счет электрического поля. Второй член  $eD_- \frac{dn}{dx}$  является током диффузии электронов.

Известно, что при  $i=0$  интегрирование уравнения (29) приводит к распределению Больцмана. При токе  $i \neq 0$  в некоторых случаях могут выполняться следующие соотношения:

$$i \ll eu_- En \quad i \ll eD_- \frac{dn}{dx}$$

В этом случае в (29) можно пренебречь полным током  $i$  по сравнению с большими членами правой стороны. После этого интегрирование уравнения (29) снова приведет к распределению Больцмана.

Следовательно, для того, чтобы соотношение Больцмана оставалось справедливым, необходимо, чтобы полный ток был значительно меньше как тока диффузии, так и тока миграции.

Оценим по порядку величины выражение типа  $eu_- En$ . Рассмотрим, например, анодный процесс на германиевом электроде. Предположим, что в результате соприкосновения электролита с полупроводником в стационарном состоянии поверхность последнего обогащена дырками, причем гальвани-потенциал составляет 0,1 В.

Электрическое поле по порядку величины будет равно  $\phi_1/d_1$ . Подставляя  $d_1 = 10^{-4}$  см, находим  $E = 10^3$  В/см. При сопротивлении германия 1 ом см концентрация свободных электронов  $n_\infty$  равна  $2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>, а концентрация дырок  $p_\infty = 3 \cdot 10^{11}$  см<sup>-3</sup>.

Тогда ток миграции дырок равен:

$$eu_+ E_p \approx 10^{-2} \text{ А/см}^2 \quad (30)$$

Таким образом, при анодных токах, много меньших найденной величины, концентрацию дырок можно вычислять при помощи распределения Больцмана\*.

Эти результаты могут оказаться несправедливыми по отношению к носителям, концентрация которых у контакта значительно меньше, чем в однородном полупроводнике далеко за областью объемного заряда.

Концентрация электронов у контакта равняется  $n = n_\infty e^{\frac{e\phi_1}{kT}}$ . Величина

\* Мы не рассматриваем здесь случая очень большого заряда электрода, когда распределение Больцмана становится неприменимым и в условиях равновесия.

$n$  может быть, вообще говоря, малой за счет малого коэффициента  $\frac{e\Phi_1}{eKT}$ . Поэтому распределение Больцмана нарушается, когда поверхностный слой полупроводника обеднен свободными носителями. Мы изложим далее результаты двух работ, в которых вычислялись поляризационные кривые с учетом неравновесного распределения носителей.

В работе<sup>82</sup> рассматривалась вольтамперная характеристика контакта электролит — электронный полупроводник. Предполагалось, что при равновесном потенциале контакт сильно обеднен электронами. Образующийся у поверхности электрода слой с малой концентрацией свободных носителей обладает большим сопротивлением и выпрямляющими свойствами\*. Действительно, при пропускном направлении тока за счет электрического поля контакт обогащается электронами, и его сопротивление уменьшается. При запорном направлении тока электроны, наоборот, отсасываются от контакта, их концентрация в поверхностном слое падает и сопротивление его существенно увеличивается. В работе<sup>82</sup> предполагалось, что донорные уровни слабо ионизированы. Выпрямляющий эффект контакта характеризуется отношением  $\frac{\Delta V(+i)}{\Delta V(-i)}$ , где  $\Delta V(+i)$  и  $\Delta V(-i)$  — соответственно полное падение потенциала в полупроводнике и гельмгольцевом слое при запорном и пропускном направлениях тока. Эта величина равна:

$$\frac{\Delta V(+i)}{\Delta V(-i)} = \frac{1}{\beta} \frac{\ln\left(\frac{i}{i_0}\right) (d_1)^2}{d_0 l} \quad (31)$$

где  $i_0$  — ток обмена реакции,  $l$  — толщина полупроводника. При  $l = 10^{-3}$  см, дебаевской длине  $d_1 = 10^{-4}$  см,  $d_0 = 10^{-8}$  см,  $\ln \frac{i}{i_0} = 10$  получаем

$$\frac{\Delta V(+i)}{\Delta V(-i)} = 2 \cdot 10^3 \quad (32)$$

Итак, рассматриваемая система обладает выпрямляющим действием.

Результаты расчета<sup>82</sup> были обобщены для случая электронного полупроводника с двумя типами свободных носителей<sup>83</sup>. Рассматривалась реакция типа (21), протекающая с участием носителей только одного знака (свободных электронов). Предполагалось, что в равновесии концентрация электронов и дырок в поверхностном слое значительно меньше концентрации основных носителей (свободных электронов) в объеме полупроводника. Особенность рассчитанной вольтамперной характеристики заключается в том, что эффект выпрямления наблюдается лишь в ограниченной области потенциалов (по порядку величины, равной ширине запрещенной зоны), пока поверхность остается обедненной электронами и дырками. Как только под влиянием приложенного поля концентрация дырок на контакте достигает концентрации свободных электронов в объеме, наступает своеобразный пробой выпрямителя.

\* Эффект выпрямления наблюдается и на контакте металл — раствор, например, когда перенапряжение анодной и катодной реакций сильно различается или когда скорость одной из этих реакций лимитируется концентрационной поляризацией. Такие же явления могут наблюдаться и на полупроводниковых электродах. Мы рассмотрим здесь, однако, выпрямляющее действие, связанное со специфическими особенностями контакта полупроводник — электролит.

## 2. Кинетика при замедленной диффузии неосновных носителей

Рассмотренные выше закономерности относятся к такому случаю, когда замедленной стадией процесса является электрохимическая реакция. Это имеет место, когда плотность тока мала (на германии меньше  $10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>) или когда в реакции принимают участие основные носители (дырки в полупроводнике *p*-типа, свободные электроны в полупроводнике *n*-типа). Если же реакция протекает с участием неосновных носителей, концентрация которых невелика, то, начиная с некоторого значения потенциала, плотность тока будет определяться скоростью доставки их к поверхности электрода. Рассмотрим кинетику такой реакции на примере анодного растворения германия<sup>84, 85</sup>.

Как уже упоминалось, для растворения германия к плоскости раздела фаз необходимо из глубины полупроводника подводить дырки; кроме того, часть тока переносится через границу свободными электронами. Отношение дырочного и электронного токов, пересекающих границу раздела, примем равным:

$$\frac{i_+(x=0)}{i_-(x=0)} = \frac{r}{m}, \quad (33)$$

где *r* и *m* — целые числа. Полный ток растворения германия составляет:

$$i = i_+(x=0) + i_-(x=0) = kp^a e^{\frac{\beta F \Delta \phi_0}{RT}}, \quad (34)$$

где *a* — некоторая постоянная. Предполагается далее, что при равновесном потенциале поверхность германия сильно обогащена дырками. Результаты расчета вольтамперной кривой для германия *n*-типа можно написать в виде:

$$\frac{F\phi}{RT} = \psi_0 + \frac{1}{\beta} \ln \frac{i}{i_0} + \ln \left( 1 - \frac{i}{i_{\text{пред}}} \right), \quad (35)$$

где в величину  $\psi_0$  включены постоянные величины, а также функции, меняющиеся значительно медленнее, чем  $\ln i$ . Величина  $i_{\text{пред}}$  дается выражением:

$$i_{\text{пред}} = n_i^2 D_+ e^2 u_- \frac{\rho}{L} \left( 1 + \frac{m}{r} \right), \quad (36)$$

где  $n_i$  — концентрация свободных электронов в германии с собственной проводимостью,  $D_+$  — коэффициент диффузии дырок,  $\rho$  — удельное сопротивление германия,  $L$  — диффузионная длина дырок.

Проведем анализ формулы (35). При токах  $i \ll i_{\text{пред}}$  потенциал связан с током соотношением:

$$\phi \approx \frac{RT}{\beta F} \ln \frac{i}{i_0}, \quad (37)$$

т. е. справедлив закон Тафеля. При токах, близких к предельному току, зависимость потенциала от тока определяется третьим членом формулы (35):

$$\phi \approx \frac{RT}{F} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_{\text{пред}}} \right) \quad (38)$$

При росте потенциала наблюдается ярко выраженный предельный ток.

В работе<sup>85</sup> найдено распределение концентраций носителей вблизи поверхности. При токах, близких к предельному, распределение дырок иллюстрируется рис. 3. В дебаевской области  $0 < x < d_1$  под действием электрического поля концентрация дырок резко растет. За пределами

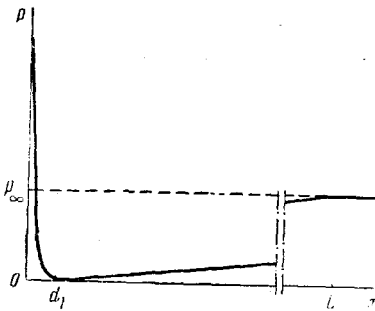


Рис. 3. Распределение концентрации дырок вблизи поверхности германия *n*-типа при предельном токе анодного растворения

дебаевской области поле отсутствует. Концентрация дырок здесь меньше равновесной ( $p_{\infty}$ ), так как дырки уносятся через контакт электрохимической реакцией. В режиме предельного тока концентрация дырок на границе дебаевской области падает практически до нуля. При удалении от контакта концентрация дырок растет, и на расстоянии порядка диффузионной длины дырок  $L$  достигает равновесного значения  $p_{\infty}$ . Следует отметить, что такой же вид имеет распределение, например, катионов в электролите при разряде их на отрицательно заряженной поверхности электрода в условиях концентрационной поляризации ( $d_1$  эквивалентна толщине двойного электрического слоя,  $L$  — толщине диффузионного слоя). Величину предельного тока можно легко оценить при помощи следующих наглядных соображений. Поскольку вся область  $d_1 \ll x < L$  лежит за пределами пространственного заряда, подача дырок к контакту осуществляется в основном диффузионным механизмом. Предельный ток диффузии дырок определяется выражением

$$i_{+\text{пред.}} = eD_+ \left. \frac{dp}{dx} \right|_{\text{пред.}}, \quad (39)$$

причем градиент  $\left. \frac{dp}{dx} \right|_{\text{пред.}}$  по порядку величины равен

$$\left. \frac{dp}{dx} \right|_{\text{пред.}} = \frac{p_{\infty}}{L} \quad (40)$$

Предполагая, что рекомбинация в дебаевской области отсутствует, и учитывая формулу (33), находим полный предельный ток:

$$i = i_+ + i_- = \left(1 + \frac{m}{r}\right) eD_+ \frac{p_{\infty}}{L} \quad (41)$$

Учитывая, что сопротивление полупроводника  $\rho \approx \frac{1}{en_{\infty}u_-}$  и  $p_{\infty}n_{\infty} = n_i^2$ , сразу получаем формулу (36). Мы видим, таким образом, что величина предельного тока не связана ни с особенностями кинетического уравнения реакции (34), ни с предположениями о характере поверхностных уровней и их заряде.

Однако предположение об отсутствии рекомбинации весьма существенно, так как генерация дырок в дебаевской области приведет к увеличению предельного тока растворения германия. Для учета последнего эффекта воспользуемся понятием скорости поверхностной рекомбинации<sup>7</sup>  $v_s$ . Не будем вводить предположений о конкретном механизме генерации дырок на поверхностных уровнях и в дебаевской области. Предположим вслед за Шокли, что ток генерации  $i_s$  пропор-

ционален отклонению концентрации дырок на границе дебаевской области  $p_1$  от равновесной  $p_\infty$  :

$$i_S = ev_S(p_1 - p_\infty) \quad (42)$$

В режиме предельного тока  $p_1 = 0$ , и мы получаем

$$|i_S| = ev_S p_\infty \quad (43)$$

Таким образом, предельный ток дырок равен

$$i_{+\text{пред.}} = eD_+ \frac{p_\infty}{L} + ev_S p_\infty \quad (44)$$

Диффузионная длина дырок  $L$  связана со временем жизни дырок  $\tau$  соотношением  $L = (D\tau)^{1/2}$ . Следовательно,

$$i_{+\text{пред.}} = ep_\infty \left( \sqrt{\frac{D}{\tau}} + v_S \right) \quad (45)$$

Конкретный механизм генерации учитывался в работе<sup>85</sup>. Предполагалось, что рождение дырок происходит не в дебаевской области, а на поверхностных центрах. С учетом этого предположения была рассчитана вольтамперная характеристика и величина предельного тока.

Естественно, что при анодном растворении германия  $p$ -типа не существует предельного тока, так как отсутствуют диффузионные затруднения при подаче дырок к контакту.

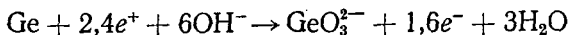
На рис. 2 представлена экспериментальная поляризационная кривая анодного растворения германия  $n$ -типа (кривая 2). При плотности тока до  $10^{-4}$  А/см<sup>2</sup> связь между током и потенциалом выражается законом Тафеля (как и на германии  $p$ -типа). При дальнейшем увеличении потенциала наблюдается предельный ток, величина которого, по данным Флинна<sup>86</sup>, пропорциональна удельному сопротивлению германия  $\rho$  и обратно пропорциональна диффузионной длине дырок  $L$ , в соответствии с формулой (36). Отсюда можно заключить, что замедленной стадией является диффузия дырок из глубины образца к его поверхности, а скорость поверхностной рекомбинации незначительна. Предельный ток можно увеличить введением дырок на поверхность, например, освещением электрода<sup>78</sup>, инъекцией дырок через  $p$ - $n$ -переход, расположенный вблизи поверхности электрода<sup>87</sup>, а также повышением температуры (что ведет к увеличению объемной концентрации дырок в полупроводнике)<sup>88</sup>.

Таким образом, при анодном растворении германия  $n$ -типа граница полупроводник — электролит напоминает электронно-дырочный переход, включенный в заперном направлении. Ток через границу раздела переносится неосновными носителями (дырками), и величина его определяется скоростью диффузии дырок из объема полупроводника к его поверхности. Следовательно, заперный ток имеет диффузионную природу, в отличие от случая выпрямления, рассмотренного на стр. 482. Практически вся приложенная к электроду разность потенциалов в режиме предельного тока сосредоточена в заперном слое в полупроводнике и лишь незначительная часть ее падает в гелмгольцевом слое. Так как толщина заперного слоя невелика (порядка дебаевской длины), то напряженность поля в нем при потенциале в несколько вольт достигает значений  $10^5$  В/см и выше. Это обстоятельство вызывает лавинообразный процесс генерации пар электрон — дырка и приводит к пробоем это-



го своеобразного выпрямителя (рис. 2, кривая 2). Величина пробивного напряжения зависит от удельного сопротивления германия и на высокоомных образцах достигает нескольких десятков вольт.

Следует отметить, что помимо дырок в анодном растворе германия принимают участие и свободные электроны. Поэтому предельный ток анодного растворения превышает предельный ток диффузии дырок [см. уравнение (36)]. Отношение  $\frac{r+m}{r} = \alpha'$  называется коэффициентом умножения тока (по аналогии с умножением тока на коллекторе транзистора). Для определения  $\alpha'$  Брэттен и Гэрретт<sup>78</sup> предложили следующую методику, использованную впоследствии в работах<sup>87, 89</sup>. Электрод (рис. 4) представляет собой пластинку из германия, толщина которой значительно меньше диффузионной длины дырок. На одной стороне пластинки находится кольцевой омический контакт, а также  $p-n$ -переход (полученный, например, сплавлением индия); другая сторона электрода погружена в раствор и является анодом. При поляризации  $p-n$ -перехода в пропускном направлении он служит источником дырок, которые диффундируют сквозь германиевую пластинку и достигают поверхности раздела германий—раствор, где участвуют в реакции анодного растворения. Измеряя одновременно предельный ток анодного растворения и ток диффузии дырок, можно найти их отношение, т. е.  $\alpha'$ . Оказалось, что измеренное этим и другими методами значение  $\alpha'$  близко к 1,65<sup>78, 89</sup>. Таким образом, стехиометрическое уравнение реакции анодного растворения германия (в щелочных растворах) можно записать в виде:



( $e^+$  и  $e^-$  обозначают, соответственно, дырку и электрон).

При изменении условий растворения (в частности, потока инжектированных дырок)  $\alpha'$  не остается постоянным<sup>89-92</sup> и, следовательно, не может быть связано с какой-либо определенной молекулярной схемой реакции. По-видимому, при переходе германия в раствор электроны поступают одновременно в валентную зону (для чего необходимы дырки и в свободную зону; отношение дырочного и электронного токов является

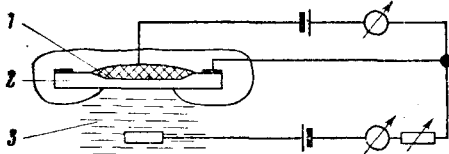


Рис. 4. Электрод для исследования участка свободных носителей в электрохимических реакциях на германии: 1 —  $p-n$ -переход, 2 — германий  $n$ -типа, 3 — раствор

статистической величиной и зависит от концентрации дырок на контакте, которая меняется при инжекции дырок освещением и другими методами<sup>89, 90</sup>.

Если толщина электрода, показанного на рис. 4, не очень велика по сравнению с толщиной области пространственного заряда (например,  $\sim 20 \mu$ ), то при достаточно большом обратном напряжении, поданном на  $p-n$  переход, область объемного заряда перехода расширяется настолько, что «заливает» весь образец<sup>93, 94</sup>. Концентрация дырок (а также электронов) в этой области значительно меньше равновесной; поэтому анодное растворение германия прекращается как только граница обедненной свободными носителями области достигает границы раздела германий—электролит<sup>93\*</sup>.

\* На этом основан метод получения очень тонких пластинок германия<sup>95, 96</sup> (см. также<sup>97</sup>).

Предельные токи анодного растворения селена<sup>98</sup> и сульфида кадмия *n*-типа<sup>99-102</sup>, возможно, тоже объясняются участием дырок в этих реакциях.

Роль дырок в процессе анодного растворения перечисленных выше полупроводников остается невыясненной. Возможно, локализация дырки у поверхностного атома облегчает разрыв ковалентной связи между атомами кристаллической решетки.

Закономерности, связанные с диффузией неосновных носителей из глубины электрода к его поверхности, можно наблюдать и на примере реакции катодного выделения водорода на германии *p*-типа. Брэттен и Гэрретт<sup>78</sup> установили, что этот процесс протекает с участием свободных электронов, и, начиная с некоторого значения потенциала, его скорость достигает предельного значения ( $\sim 1 \text{ mA/cm}^2$ ). Это впоследствии подтвердили Грин<sup>2</sup>, Гершер<sup>49</sup> и Деволд<sup>21</sup>. В отличие от рассмотренного выше предельного тока диффузии дырок, предельный ток диффузии свободных электронов выражен значительно хуже. Это обстоятельство связано с тем, что состояние поверхности германиевого электрода изменяется в процессе выделения водорода из-за адсорбции и внедрения атомов водорода в кристаллическую решетку германия, что приводит, как указывалось на стр. 475, к повышению скорости поверхностной рекомбинации — генерации<sup>48, 86, 103, 104</sup>. Этим и объясняется полное совпадение вплоть до самых высоких плотностей тока поляризационных кривых выделения водорода на электродах из германия *n*- и *p*-типа после длительного предварительного насыщения водородом<sup>105</sup>. Такой германиевый электрод ведет себя подобно металлическому и не обнаруживает полупроводниковых свойств. При быстрой съемке поляризационных кривых перенапряжение водорода на электронном германии оказывается всегда меньше, чем на дырочном<sup>106</sup>.

В противоречии с приведенными выше данными, Палеолог, Федотова и Томашов<sup>107</sup> обнаружили, что скорость выделения водорода на дырочном германии хотя и меньше, чем на электронном, но с ростом удельного сопротивления германия уменьшается, хотя предельный ток диффузии электронов должен при этом увеличиваться [см. (36)]. Авторы<sup>107</sup> высказали предположение, что реакция выделения водорода на германии *p*-типа протекает с участием не свободных, а валентных электронов.

Изложенные выше закономерности диффузионной кинетики относятся к такому случаю, когда толщина полупроводникового электрода много больше диффузионной длины *L* неосновных носителей.

В работе<sup>108</sup> рассматривалась вольтамперная кривая и предельный ток для германиевой пластинки толщиной  $W < L$ . С одной стороны пластинка граничит с электролитом, а с другой — образует с металлом омический контакт, который характеризуется скоростью поверхностной рекомбинации  $v_s$ .

Предельный ток анодного растворения получается равным:

$$i_{\text{пред.}} = \left( 1 + \frac{m}{r} \right) \frac{n_i^2 D_+ e^2 u_{-p}}{L} \frac{D_+ sh \frac{W}{L} + v_s Lch \frac{W}{L}}{D_+ ch \frac{W}{L} + v_s Lsh \frac{W}{L}} \quad (46)$$

Такая зависимость предельного тока от удельного сопротивления и диффузионной длины дырок на тонких германиевых электродах качественно была отмечена Ефимовым и Ерусалимчиком<sup>109, 110</sup>.

### 3. Кинетика при наличии генерации неосновных носителей в области объемного заряда

Рассмотрим анодное растворение электронного кремния. Из формулы (36) следует, что если для растворения кремния так же, как и для германия, необходимы дырки, то предельный ток растворения кремния должен быть значительно меньше предельного тока растворения германия с тем же удельным сопротивлением. Действительно, в формулу (36) входит величина  $n_i$ , которая связана с шириной запрещенной зоны  $\Delta E$  соотношением:

$$n_i \sim e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}$$

Отсюда видно, что с увеличением запрещенной зоны концентрация  $n_i$  и, соответственно, предельный ток диффузии неосновных носителей должны резко уменьшаться. Однако на опыте при растворении кремния наблюдаются токи такого же порядка, как и при растворении германия. Флинн<sup>86</sup> высказал предположение, что дырки, необходимые при растворении кремния, генерируются в области объемного заряда. Количественный расчет процесса анодного растворения кремния с учетом генерации в дебаевской области выполнен в работе<sup>111</sup> в предположении, что рекомбинация может быть описана при помощи теории Шокли и Рида<sup>112</sup>. Число носителей, рекомбинирующих в единице объема в единицу времени, определяется выражением:

$$u = \frac{pn - n_i^2}{\tau_{p_0}(n_i + n_1) + \tau_{n_0}(\rho + \rho_1)}, \quad (47)$$

где

$$n_1 = n_i \exp \frac{E_t - E_i}{kT}; \quad \rho_1 = n_i \exp \frac{E_i - E_t}{kT},$$

$\tau_{p_0}$  и  $\tau_{n_0}$  — время жизни, соответственно, дырок в сильно легированном образце  $n$ -типа и электронов в сильно легированном образце  $p$ -типа, обращающихся теми же центрами рекомбинации, что и рассматриваемый образец,  $E_t$  — энергия центра рекомбинаций,  $E_i$  — уровень Ферми в полупроводнике с собственной проводимостью. Поляризационная кривая растворения кремния в определенной области потенциалов имеет вид:

$$\varphi = \psi_0 + \frac{RT}{2F} \left( \frac{r}{r+m} \right)^2 \left( \frac{i}{i_1} \right)^2 + \frac{RT}{\beta F} \ln \left| \frac{i}{i_0} \right| \quad (48)$$

Здесь  $\psi_0$  — некоторая постоянная величина,  $i_0$  — ток обмена реакции растворения кремния, ток  $i_1$  равен

$$i_1 = \frac{en_i^2 d_1}{\tau_{p_0} n_1 + \tau_{n_0} \rho_1} \quad (49)$$

( $d_1$  — дебаевская длина в полупроводнике).

Легко заметить, что при токах  $i < i_1$  второй член в формуле (48) изменяется медленнее третьего, так что зависимость потенциала от тока имеет вид закона Тафеля:

$$\varphi = \frac{RT}{\beta F} \ln \left| \frac{i}{i_0} \right| + \text{const.}$$

При токах  $i$ , по порядку величины равных  $i_1$ , квадратичная зависимость потенциала от тока становится основной. В этой области потенциал растет с током гораздо быстрее, чем логарифмическая функция. Величина тока  $i_1$  характеризует переход к области, где потенциал сильно зависит от тока. Из формулы (49) видно, что ток  $i_1$  пропорционален дебаевской длине, а следовательно, корню квадратному из удельного сопротивления кремния:

$$i_1 \sim \sqrt{\rho} \quad (50)$$

Выражение (49) можно получить из следующих оценочных соображений.

Эффективная генерация дырок в единице объема в соответствии с формулой (47) будет происходить в области, где  $nr \ll n_i^2$ ;  $n < n_i$ ;  $p < p_1$ . Таким образом, дырки будут возникать в единице объема с эффективной скоростью

$$|U| = \frac{n_i^2}{\tau_{p_0} n_1 + \tau_{n_0} p_1}$$

Для того, чтобы найти полное число дырок, возникших в дебаевской области, следует величину  $U$  помножить на толщину этой области. Для нахождения величины электрического тока следует найденную величину помножить на заряд электрона. Таким образом, мы получаем выражение (49) для тока  $i_1$ .

Выводы теории находятся в качественном согласии с экспериментом. На поляризационных кривых анодного растворения кремния  $n$ -типа, снятых в растворе плавиковой кислоты или в горячем растворе щелочи (когда на поверхности кремния нет пассивирующего окисного слоя), различаются два участка. При небольшой анодной поляризации (плотность тока меньше  $10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>) ток и потенциал связаны между собой уравнением Тафеля (как и на кремнии  $p$ -типа). При более положительных потенциалах ток медленно растет с потенциалом, приближаясь к предельному значению ( $\sim 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>). В этой области плотность тока увеличивается с ростом удельного сопротивления кремния [что согласуется с формулой (50)] и совершенно не зависит от толщины электрода<sup>113, 114</sup>. Замедление анодного растворения электронного кремния по сравнению с дырочным объясняется тем, что для этой реакции необходимы дырки.

Величина тока и зависимость его от температуры и освещения<sup>115, 116</sup> подтверждает высказанное впервые Флином<sup>86</sup> предположение, что скорость анодного растворения электронного кремния определяется не диффузией дырок из глубины электрода к его поверхности, а генерацией их электрическим полем в области объемного заряда у поверхности полупроводника.

Скорость анодного растворения электронного арсенида галлия, по-видимому, также определяется генерацией пар электрон — дырка в области пространственного заряда<sup>117</sup>.

Реакция выделения водорода на кремнии  $p$ -типа также испытывает торможение<sup>61, 73, 118</sup>. По мнению Грегера<sup>116</sup>, скорость выделения водорода на дырочном кремнии определяется генерацией необходимых для этой реакции свободных электронов в области пространственного заряда у границы кремний — раствор.

#### 4. Участие свободных и валентных электронов в электрохимических реакциях

Выше мы рассматривали реакции, протекающие с участием свободных носителей одного знака. Так, уравнение (22) написано для реакции восстановления, связанной с переходом электронов из зоны проводимости на восстанавливающиеся ионы или молекулы. Аналогичный вид имеет кинетическое уравнение реакции окисления, для которой необходимы дырки. Однако уже на примере анодного растворения германия мы видели, что в электрохимической реакции могут одновременно принимать участие оба вида свободных носителей. Количественное рассмотрение вопроса о степени участия зоны проводимости и валентной зоны в переносе зарядов между полупроводником и раствором при электрохимической реакции дано Деволдом<sup>119</sup>, Геришером<sup>120-123</sup>, а также Догонадзе и Чизмаджевым<sup>124</sup>. Мы приведем здесь некоторые результаты последней работы, в которой изучалась кинетика таких окислительно-восстановительных реакций, которые не сопровождаются адсорбцией реагентов, а также разрывом или деформацией химических связей.

При помощи квантовомеханических расчетов был вычислен ток обмена  $i_0$ , который состоит из электронной  $i_0^e$  и дырочной  $i_0^p$  компонент. Отношение токов обмена между раствором и зоной проводимости и между раствором и валентной зоной в основном определяется фактором:

$$\frac{i_0^e}{i_0^p} \sim e^{\frac{e\phi_1}{kT}},$$

где  $\phi_1$  — равновесное падение потенциала в полупроводнике, которое определяет изгиб энергетических зон у поверхности.

Величина  $\phi_1$  зависит от окислительно-восстановительного потенциала системы. В растворах сильных окислителей в равновесии энергетические зоны изогнуты вверх ( $\phi_1 < 0$ ), поверхность полупроводника обогащена дырками, и в токе обмена преобладает дырочная компонента. В случае сильного восстановителя  $\phi_1 > 0$  обмен идет в основном через зону проводимости.

При отклонении от равновесия, если пренебречь падением потенциала в гелмгольцевом слое, анодный ток в зону проводимости  $i_a^e$  и катодный ток из валентной зоны  $i_k^p$  не зависят от перенапряжения  $\eta$  и равняются соответствующим компонентам тока обмена:

$$i_a^e = i_0^e \quad i_k^p = i_0^p \quad (51)$$

Этот результат не является неожиданным; в самом деле, падение перенапряжения в гелмгольцевом слое, которое ускоряет собственно электрохимическую стадию процесса, незначительно и поэтому не учитывается. Концентрация же вступающих в реакцию зарядов (валентных электронов в валентной зоне или незаполненных уровней в зоне проводимости) велика и не зависит от перенапряжения. Аналогичный вывод сделан и в работе<sup>125</sup>.

Анодный ток в валентную зону и катодный ток из зоны проводимости описываются уравнениями, аналогичными (25):

$$i_a^p = i_0^p e^{\frac{F\eta}{RT}} \quad i_k^e = i_0^e e^{-\frac{F\eta}{RT}} \quad (52)$$

Таким образом, компоненты тока на полупроводниковом электроде формально описываются уравнением Тафеля, причем коэффициенты пе-

реноса  $\alpha$  и  $\beta$  равны либо 1 [уравнение (51)], либо 0 [уравнение (52)]. Полный ток реакции складывается из перечисленных частных токов:

$$i = i_0^p \left( e^{\frac{F\eta}{RT}} - 1 \right) + i_0^e \left( 1 - e^{-\frac{F\eta}{RT}} \right)$$

Наибольший интерес представляет отношение дырочного и электронного токов (которое можно измерить экспериментально). Оно составляет при умеренных перенапряжениях:

$$\frac{i_a^p}{i_a^e} \sim e^{\frac{F(\eta - \varphi_1)}{RT}}$$

Величина  $\eta - \varphi_1$  есть не что иное, как потенциал электрода (с точностью до константы).

Итак, чем положительнее потенциал, тем больше доля валентных электронов в реакциях восстановления и доля дырок в окислительных реакциях.

При очень больших перенапряжениях концентрация свободных носителей на поверхности полупроводника сильно возрастает. Такая поверхность приближается по своим свойствам к металлической. В частности, скачок потенциала на границе раздела фаз сосредоточен в основном в гельмгольцевом слое, и изложенная выше теория становится неприменимой (этот случай рассмотрен Геришером<sup>120</sup>).

Наблюдая анодное растворение германия *n*-типа в растворах окислителей ( $K_3Fe(CN)_6$  в щелочном растворе и  $FeCl_3$ ), Геришер и Бек<sup>126</sup> обнаружили возрастание предельного тока растворения германия при увеличении концентрации окислителя. Для объяснения этого явления они предположили, что одновременно с растворением происходит восстановление окислителя с участием валентных электронов, причем реакция восстановления приводит к возникновению в валентной зоне полупроводника дырок, которые затем используются в реакции растворения. Другими словами, восстановление сопровождается инжекцией дырок в полупроводник. Аналогично перечисленным соединениям ведут себя  $O_2$  в щелочном растворе,  $KMnO_4$  и  $Se(SO_4)_2$ <sup>127</sup>.

Гипотеза об участии валентных электронов в некоторых реакциях восстановления была подтверждена прямым экспериментом<sup>103</sup>, а также косвенным методом снятия поляризационных кривых<sup>128, 129</sup>. Оказалось, что и образование  $GeH_4$  на германиевом катоде происходит с участием валентных электронов<sup>130</sup>.

Прямое измерение доли валентных и свободных электронов в реакциях восстановления было выполнено с использованием электрода, изображенного на рис. 4<sup>131</sup>. Электронно-дырочный переход, поляризованный в заперном направлении, служил коллектором дырок. При протекании на границе германий — раствор реакции восстановления с участием валентных электронов в полупроводник инжектируются дырки, которые диффундируют сквозь тонкую германиевую пластинку и достигают *p-n*-перехода. Отношение увеличения заперного тока перехода к току восстановления практически равно доле  $\gamma$  валентных электронов в токе восстановления.

Оказалось, что  $\gamma$  принимает значения от близких к 1 ( $KMnO_4$  0,8—0,9;  $K_3Fe(CN)_6$  0,6—0,8) до 0 ( $K_2Cr_2O_7$  0,03—0,08;  $H_2O_2$  0);  $KJ_3$  и хинон занимают промежуточное положение ( $\gamma$  равно  $\sim 0,4$ ). Чем положительнее потенциал электрода, тем больше удельный вес валентной зоны в токе восстановления<sup>104, 132</sup>, что качественно подтверждает теоретический расчет.

Реакции окисления на германиевом электроде изучены сравнительно мало. Окисление ионов двухвалентного ванадия протекает без участия дырок<sup>133</sup>, то же относится к окислению оксалат-ионов и, возможно, иодид-ионов<sup>134, 135</sup>. Напротив, ток окисления  $K_4Fe(CN)_6$  в кислом растворе<sup>127</sup> и этилид-ионов в электролите Циглера<sup>136</sup> идет в валентную зону.

### 5. Образование окисных пленок на поверхности электрода

Если продукты анодного окисления нерастворимы или плохо растворимы, то поверхность анода покрывается адсорбционной или фазовой окисной пленкой, которая в ряде случаев обладает высоким сопротивлением. На кремниевом электроде окисная пленка возникает в большинстве водных растворов (кроме HF и KOH), а также в неводных растворах: в метилацетамиде<sup>137-139</sup>, жидком аммиаке и сернистом ангидриде<sup>140, 141</sup>.

Поверхностный окисел является причиной пассивации кремниевого анода. При достаточно высоком напряжении (~15 V) происходит электрический пробой пленки. При дальнейшем увеличении напряжения анодный ток определяется полупроводниковыми свойствами кремния. Например, на аноде *p*-типа ток экспоненциально увеличивается с потенциалом, на аноде *n*-типа реакция тормозится<sup>73</sup>. В некоторых случаях поверхность монокристаллического кремния покрывается слоем аморфного кремния<sup>142</sup>.

Окислы германия хорошо растворимы в воде, поэтому для получения окисных слоев на германиевом аноде используют растворы нитратов в метилацетамиде<sup>138, 143</sup>. При окислении антимоноиды индия в растворе KOH кинетика образования и свойства окисной пленки зависят от кристаллографической ориентации поверхности электрода<sup>144-147</sup>.

В целом следует отметить, что свойства окисных пленок на кремнии, германии и антимоноиде индия мало зависят от полупроводниковых свойств материала электрода. По своему электрохимическому поведению (выпрямляющие свойства, фотоэффект и др.) эти пленки напоминают анодные окисные слои на алюминии, тантале, ниобии и т. п.

## IV. ХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ

Химическое травление поверхности полупроводников применяется в радиотехнической промышленности и в лабораторной практике (для металлографических, электрофизических и других исследований). Растворы для травления содержат, как правило, окислитель, а также комплексобразователь для связывания ионов полупроводника в растворе<sup>148</sup>. Широко распространена точка зрения, согласно которой процесс травления сводится к химическому окислению полупроводника с последующим растворением образующихся окислов<sup>149-152</sup>. Однако детальные исследования травления германия и кремния в растворах важнейших окислителей ( $HNO_3$ ,  $H_2O_2$  и др.) показали, что этот процесс имеет электрохимическую природу и складывается из двух сопряженных реакций, протекающих на поверхности полупроводника с одинаковой скоростью и при одинаковом потенциале: анодной (растворение полупроводника) и катодной (восстановление окислителя). Особенности этих реакций определяют стационарный потенциал и скорость саморастворения<sup>119, 153-156</sup>.

В то же время в ряде случаев имеет место и химический механизм травления, например, при травлении кремния в щелочи<sup>73, 157-159</sup> \*.

\* Различные аспекты химического травления рассмотрены в работе<sup>160</sup>.

Рассмотрим подробнее электрохимический механизм саморастворения. Как уже упоминалось, для анодного растворения полупроводников типа германия и кремния необходимы дырки. Их источником может быть объемная или поверхностная генерация. В этом случае скорость саморастворения полупроводника *n*-типа не может существенно превышать предельной скорости диффузии (или генерации) дырок. Заметим попутно, что если катодная реакция протекает с участием свободных электронов, то скорость саморастворения на полупроводнике *p*-типа также будет ограничена предельной скоростью диффузии или генерации свободных электронов.

Возможен и другой источник дырок для анодного процесса. Как мы видели, ряд окислителей восстанавливается на полупроводнике с участием электронов валентной зоны. В этом случае катодная реакция инжектирует в полупроводник дырки, которые используются анодным процессом. Таким образом, катодная и анодная реакции не являются независимыми. Скорость коррозии не зависит от полупроводниковых свойств образца и лимитируется диффузией окислителя в растворе или электрохимической стадией. Действительно, скорость саморастворения, например германия, в концентрированных растворах окислителей на несколько порядков выше предельной скорости диффузии дырок к поверхности электрода. Эта точка зрения была впервые высказана Гершером и Беком<sup>126</sup> и развита Деволдом и Тернером<sup>119, 153</sup>.

Итак, многие окислители не только обеспечивают протекание катодной реакции при коррозии, но и «снабжают» дырками анодную реакцию. Если дырок образуется больше, чем требуется для анодного растворения, то избыточные дырки (и равное количество электронов) диффундируют от поверхности растворяющегося образца в глубь его<sup>126, 153</sup>. Этот дырочный ток был обнаружен экспериментально при помощи метода, описанного на стр. 491<sup>104, 132</sup>. Таким образом, концентрация дырок как на поверхности, так и за областью пространственного заряда растворяющегося полупроводника весьма высока, и в случае образцов *n*-типа и слабо выраженного *p*-типа значительно превосходит объемную концентрацию дырок. Поскольку последние участвуют в потенциалопределяющей стадии реакции, стационарный потенциал (но не скорость коррозии) должен закономерно изменяться в зависимости от исходной концентрации дырок в полупроводнике. Зависимость такого типа была, действительно, обнаружена Гершером и Беком<sup>161</sup> (растворение германия в щелочном растворе  $K_3Fe(CN)_6$ ) и Тернером и Деволдом<sup>119, 153</sup> (растворение германия и кремния в  $HNO_3$ ).

Азотная кислота восстанавливается на германии с участием валентных электронов<sup>119, 162</sup>, поэтому в концентрированных растворах  $HNO_3$  скорость саморастворения германия и кремния весьма велика (до  $6 \text{ A/cm}^2$ ) и не зависит от их полупроводниковых свойств. Она определяется скоростью катодной реакции, которая является автокаталитической. Замедленная стадия заключается в образовании  $N_2O_4$  ( $HNO_3 + HNO_2 \rightarrow N_2O_4 + H_2O$ ), которая далее восстанавливается на электроде. С ростом концентрации  $HNO_3$  скорость саморастворения германия сначала возрастает, достигая максимального значения в  $6 \text{ N}$  растворе, затем уменьшается, так как в более концентрированных растворах  $HNO_3$  германий покрывается толстой окисной пленкой и пассивируется. Добавление  $HF$  устраняет пассивацию<sup>163, 164</sup>.

Саморастворение германия в кислых растворах перекиси водорода при анодной и катодной поляризации происходит медленнее, чем при стационарном потенциале, что указывает на электрохимическую природу этого процесса. Однако измеренная экспериментально скорость раство-



рения значительно выше вычисленной из поляризационной диаграммы<sup>154, 165</sup>. Возможно, что наряду с электрохимической коррозией происходит и химическое окисление германия перекисью водорода.

При травлении в  $H_2O_2$  готовых германиевых приборов, содержащих детали из различных металлов, анодная и катодная реакции локализованы на различных участках прибора: анодом является германий, катодом — медь; индий и олово обычно сильно поляризуются и мало влияют на скорость растворения<sup>166</sup>. В промышленности для травления германия используют щелочной раствор  $H_2O_2$ . Скорость травления зависит от содержания щелочи<sup>167</sup>.

В растворах электролитов, содержащих растворенный кислород, катодной реакцией при саморастворении германия является восстановление  $O_2$ . Концентрация последнего обычно невелика, и скорость травления ( $1-10 \mu A/cm^2$ ) меньше предельного тока неосновных носителей. Поэтому она не зависит от полупроводниковых свойств и определяется при небольшом содержании  $O_2$  его диффузией к поверхности образца, при большой концентрации — скоростью электрохимической стадии восстановления адсорбированного кислорода. Заслуживает внимания тот факт, что скорость саморастворения зависит от концентрации индифферентного электролита, достигая максимального значения при определенной, характерной для каждого электролита, концентрации (обычно меньшей  $0,01 N$ ). Харви и Гейтос высказали предположение, что адсорбция анионов на поверхности германия катализирует восстановление кислорода; однако при слишком большой адсорбции анионов заполнение поверхности кислородом (а, следовательно, и скорость реакции) уменьшается<sup>168-170</sup>.

Наконец, и в отсутствие окислителей стационарный потенциал германия и кремния определяется их саморастворением<sup>3, 171, 172</sup>. Исследование, проведенное в особо чистых условиях, показало, что катодным процессом является выделение водорода, анодным — окисление германия с образованием коричневой модификации  $GeO$  в интервале рН 0—4 и желтой модификации при рН 6—12. При рН  $> 12,5$  в потенциалоопределяющей реакции, возможно, участвуют ионы  $GeO_3^{2-}$ . Измеряемые значения стационарного потенциала практически не зависят от типа проводимости германия<sup>3</sup>.

В растворах солей металлов, более благородных, чем кремний и германий, катодной реакцией является электроосаждение металла. Химическое никелирование (с последующей термообработкой) используют для изготовления омических контактов к кремнию<sup>173</sup>.

Соединения типа  $A^{III}B^V$  по коррозионному поведению во многом напоминают германий. Так, саморастворение  $GaAs$  в растворах, содержащих растворенный кислород или  $KAu(CN)_2$ , имеет электрохимическую природу<sup>174</sup>. В разбавленных растворах окислителей скорость коррозии  $InSb$  определяется диффузией окислителя<sup>175, 176</sup>, в концентрированных — электрохимической стадией. Ряд соединений  $A^{III}B^V$  пассивируется в концентрированной  $HNO_3$ <sup>177</sup>.

#### **V. ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ПРИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ И В ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРИБОРОВ**

Система полупроводник — электролит в настоящее время еще не нашла использования в полупроводниковых приборах. Разработанные фирмой «Белл Телефон» транзистор с внутренним питанием<sup>178</sup>, представляющий собой цепь  $Ge|KOH|Ag_2O, Ag$ , и полевой триод<sup>179</sup>, использую-

щий границу раздела  $ZnO$  — электролит, не получили практического применения\*. В то же время в производстве полупроводниковых приборов широко используются электрохимические методы.

Для удаления с поверхности полупроводника слоя с нарушенной в процессе механической обработки структурой применяют, наряду с химическим, и электролитическое травление. В качестве электролита для кремния и карбида кремния используют раствор фтористоводородной кислоты<sup>181, 182</sup>, а для германия — растворы едкого кали или едкого натра<sup>183</sup>, а также других соединений<sup>184–187</sup>. Электрополировка германия производится в водных растворах щелочей или в неводных растворах<sup>188–190</sup>. Для этой цели можно использовать также смесь расплавленных галогенидов щелочных металлов<sup>191</sup>. Электрополировку кремния ведут в растворах фтористоводородной кислоты<sup>192–194</sup>, арсенида галлия и антимонида индия — в смеси хлорной кислоты и уксусного ангидрида<sup>195</sup>. Плотность тока в этом процессе выбирается обычно от нескольких сотых ампера до нескольких ампер на квадратный сантиметр поверхности образца. Перемешивание электролита способствует получению гладкой поверхности, на которой шероховатость не превышает  $50 \text{ \AA}$ <sup>196, 197</sup>.

Электролитическое травление германия в растворе  $KOH$ , а также в растворе  $SbOCl$  позволяет получить очень низкую скорость травления поверхностной рекомбинации (порядка  $100–200 \text{ см/сек}$ )<sup>198–200</sup>.

Для получения на германиевых пластинках углублений диаметром в несколько десятков микрон при изготовлении поверхностно-барьерных триодов используют метод струйного травления<sup>201</sup>. На образец, который является анодом, направляют тонкую струю электролита при помощи стеклянного сопла, в стенку которого впаян катод. Обычно используют две струи, направленные на обе стороны германиевой пластинки. Электролитом служит раствор едкого кали<sup>202–204</sup> или солей металлов<sup>173–179, 182–196, 198–208</sup>. Удельное сопротивление электролита должно быть значительно выше, чем удельное сопротивление германия. Плотность тока при травлении составляет  $\sim 1 \text{ А/см}^2$ . Толщина оставшейся перемычки (базы транзистора) не превышает нескольких микрон. Этот метод пригоден и для арсенида галлия (электролитом служит раствор  $Cd(CN)_2$ )<sup>209</sup>.

Для струйного травления германия может быть также использована реакция катодного образования  $GeH_4$  при больших плотностях тока (до  $160 \text{ А/см}^2$ )<sup>210–212</sup>.

Углубления произвольной формы могут быть получены анодным травлением с применением микрокатодов, которые располагают в непосредственной близости к поверхности образца<sup>213, 214</sup>. Методом травления германия в растворе  $NaOH$  можно изготовить острие с радиусом закругления  $1 \text{ м}$  для автоэлектронных эмиттеров<sup>215</sup>. Наконец, при помощи движущегося катода в виде тонкой вольфрамовой проволоки можно осуществить электролитическую резку германия<sup>216</sup>.

Для создания на поверхности германиевых и кремниевых приборов толстой беспористой окисной пленки, предохраняющей их от воздействия внешней среды, их анодируют в метилацетамиде, содержащем нитраты<sup>217</sup>.

Выпрямляющие свойства  $p-n$ -перехода и зависимость скорости анодного растворения германия от типа и величины проводимости используют для избирательного травления отдельных областей (эмиттера,

\* В последнее время появилось сообщение<sup>180</sup> об использовании системы  $Si-H_2SO_4$  для создания детектора излучения.

базы, коллектора) транзисторов<sup>218-221</sup>. На этом же принципе основаны методы выявления  $p-n$ -переходов в монокристаллах германия<sup>222, 223</sup>. Так, например, если погрузить в разбавленный раствор щелочи  $p-n$ -переход, поляризованный в запиорном направлении (область  $n$ -типа соединяется с положительным полюсом источника тока, область  $p$ -типа — с отрицательным), то все приложенное напряжение падает на переходе, и потенциалы областей  $n$ - и  $p$ -типа значительно различаются. Растворяется область  $n$ -типа, которая в данном случае является анодом (катодом служит область  $p$ -типа). Если же обе области перехода имеют одинаковые потенциалы, т. е. весь кристалл является анодом, а катодом служит вспомогательный электрод в растворе, то растворяется преимущественно дырочная область (так как при одинаковом перенапряжении анод из германия  $p$ -типа растворяется значительно быстрее, чем из  $n$ -типа). Этим способом можно определить границу не только между областями с различным типом проводимости ( $p-n$ -переходы), но и между участками кристалла с различным содержанием доноров или акцепторов (так называемые  $l-h$ -переходы)<sup>224-226</sup>.

Обнаружить  $p-n$ -переход в германии можно также методом электроосаждения меди или золота. В переходе, погруженном в раствор соли металла и поляризованном в запиорном направлении, область  $p$ -типа служит катодом, и на ее поверхности происходит электроосаждение металла<sup>227-231</sup>. Если вместо соли металла использовать раствор красителя метиленового голубого, то на  $p$ -области перехода краситель восстанавливается и обесцвечивается<sup>232</sup>. В случае кремния переход обычно не поляризуют от внешнего источника, а освещают<sup>233</sup>. Возникающие в полупроводнике при освещении пары электрон — дырка разделяются переходом (который функционирует в этом случае как фотоэлемент), причем область  $n$ -типа заряжается отрицательно, и на ней происходит осаждение металла (золота, меди или серебра)<sup>234-237</sup>.

Метод электроосаждения применяют для изготовления выпрямляющих и омических контактов к германию и кремнию<sup>238-242</sup>. Электроосаждением из неводных растворов можно получить германиевые покрытия на других металлах<sup>243-246</sup>, а электролизом расплавленных солей — германиевые дендриты для использования в полупроводниковых приборах<sup>247</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Gerischer, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 1. Interscience Publ., N.-Y., 1961.
2. М. Грин, Некоторые проблемы современной электрохимии, под ред. Дж. Бокриса, ИЛ, 1962, т. 2.
3. В. Lovreček, J. O'M. Bockris, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1368 (1959).
4. N. de Zoubov, E. Deltombe, M. Pourbaix, *Cebelcor, Rapp. Techn.*, **1955**, № 27, 1.
5. J. Besson, W. Kunz, *Ann. Univ. Saraviensis*, **7**, 163 (1958).
6. M. Green, *J. Chem. Phys.*, **31**, 200 (1959).
7. В. Шокли, Теория электронных полупроводников, ИЛ, 1953.
8. У. Данлэп, Введение в физику полупроводников, ИЛ, 1959.
9. Г. Гуи, Сб. Коагуляция коллоидов, под ред. А. И. Рабиновича и П. С. Васильева, ОНТИ., 1936, стр. 99.
10. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, 1952.
11. W. Eriksen, R. Caines, *J. Phys. Chem. Solids*, **14**, 87 (1960).
12. M. J. Spagnaij, *Rec. trav. chim., Pays-Bas*, **79**, 950 (1960).
13. C. G. V. Garrett, W. H. Brattain, *Phys. Rev.*, **99**, 376 (1955).
14. В. А. Мямлин, *ЖФХ*, **35**, 2166 (1961).
15. H. U. Harten, *Naturforsch.*, **16a**, 459 (1961).
16. М. Д. Кротова, Ю. В. Плесков, *Physica status solidi*, **2**, 411 (1962).
17. P. J. Boddy, W. H. Brattain, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 574, 812 (1962).

18. J. F. Dewald, *Bell System Techn. J.*, **34**, 615 (1960).
19. J. F. Dewald, *J. Phys. Chem. Solids*, **14**, 155 (1960).
20. J. F. Dewald, Там же, **17**, 334 (1961).
21. J. F. Dewald, *Surf. Chem. Metals a. Semicond.*, ред. Н. С. Gatos, J. Wiley a. Sons, 1960, стр. 205.
22. W. H. Brattain, Там же, стр. 9.
23. Ю. В. Плесков, В. А. Тягай, ДАН, **141**, 1135 (1961).
24. Р. М. Лазоренко-Маневич, ДАН, **144**, 1094 (1962).
25. F. Beck, H. Gerischer, *Ztschr. Elektrochem.*, **63**, 500 (1959).
26. D. R. Turner, *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 252 (1956).
27. Е. А. Ефимов, И. Г. Ерусалимчик, ДАН, **134**, 1387 (1960).
28. Е. А. Ефимов, И. Г. Ерусалимчик, ЖФХ, **36**, 98 (1962).
29. W. W. Harvey, S. Sheff, H. C. Gatos, *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 560 (1960).
30. J. Bardeleben, *Ztschr. phys. Chem., N. F.*, **17**, 39 (1958).
31. В. С. Сотников, А. С. Белановский, ЖФХ, **34**, 2110 (1960).
32. В. С. Сотников, А. С. Белановский, ЖФХ, **35**, 509 (1961).
33. В. С. Сотников, А. С. Белановский, ДАН, **137**, 1162 (1961).
34. И. М. Кулешов, А. Ф. Наумова, ЖФХ, **32**, 62 (1958).
35. S. P. Wolsky, P. M. Rodriguez, *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 606 (1956).
36. W. W. Harvey, W. J. La Fleur, H. C. Gatos, Там же, **109**, 155 (1962).
37. Г. В. Лаггabee, Там же, **108**, 1130 (1961).
38. В. С. Сотников, А. С. Белановский, Ф. Б. Никишова, *Радиохимия*, **4**, 725 (1962).
39. В. А. Тягай, Ю. В. Плесков, *Физ. тв. тела*, **4**, 343 (1962).
40. Ю. В. Плесков, В. А. Тягай, М. Д. Кротова, *Электронно-дырочные переходы в полупроводниках*, Ташкент, Изд. АН Узб. ССР, 1962, стр. 249.
41. H. U. Harten, *Proc. IEE*, **106**, Part B Suppl., 906 (1959).
42. H. U. Harten, *J. Phys. Chem. Solids*, **14**, 220 (1960).
43. П. П. Коноров, М. Н. Колбин, *Физ. тв. тела*, **3**, 1553 (1961).
44. W. W. Harvey, H. C. Gatos, *J. Appl. Phys.*, **29**, 1267 (1958).
45. W. W. Harvey, *J. Phys. Chem. Solids*, **14**, 82 (1960).
46. W. W. Harvey, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1641 (1961).
47. A. Stevenson, R. Keyes, *Physica*, **20**, 1041 (1954).
48. S. G. Ellis, *J. Appl. Phys.*, **28**, 1262 (1957).
49. H. Gerischer, *Anal. Real. Soc. Espan. Fis. Quim.*, **56B**, 535 (1960).
50. Р. М. Лазоренко-Маневич, Н. А. Аладжалова, В. И. Веселовский, ДАН, **133**, 620 (1960).
51. R. H. Kingston, S. F. Neustadter, *J. Appl. Phys.*, **26**, 718 (1955).
52. K. Vohnenkamp, H.-J. Engell, *Ztschr. Elektrochem.*, **61**, 1184 (1957).
53. H.-J. Engell, K. Vohnenkamp, *Surf. Chem. Metals a. Semicond*, ред. Н. С. Gatos, J. Wiley a. Sons, 1960, стр. 225.
54. M. Hofmann-Perez, H. Gerischer, *Ztschr. Elektrochem.*, **65**, 771 (1961).
55. F. Berz, *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, № 12 (1962).
56. В. И. Звягин, А. С. Лютович, *Изв. АН Уз. ССР, сер. физ.-мат. наук*, **1**, 25 (1959).
57. M. Seipt, *Naturforsch.*, **14a**, 926 (1959).
58. K. Böke, Там же, **15a**, 550 (1960).
59. D. Tjarkin, S. Joksimović-Tjarkin, *Tehnika*, **13**, разд. Elektrotehnika, **7**, E165 (1958).
60. Е. А. Ефимов, И. Е. Ерусалимчик, ЖФХ, **33**, 441 (1959).
61. Е. А. Ефимов, И. Г. Ерусалимчик, ДАН, **124**, 609 (1959).
62. Ю. А. Вдовин, В. Г. Левин, В. А. Мямлин, *Некот. вопросы теор. физики*, Атомиздат, 1958, стр. 3.
63. S. Sheff, H. C. Gatos, S. Zwerdling, *Rev. Sci. Instrum.*, **29**, 531 (1958).
64. V. R. Erdélyi, M. Green, *Nature*, **182**, 1592 (1958).
65. M. Green, *Solid State Physics in Electronics a. Telecommun.*, Лондон, 1960, стр. 619.
66. M. Green, *J. Phys. Chem. Solids*, **14**, 77 (1960).
67. И. В. Боровков, ЖФХ, **34**, 2682 (1960).
68. J. Mieluch, *Bull. Acad. Polon. Sci.*, **7**, 1951 (1959).
69. J. Mieluch, *Wiadom. Chem.*, **13**, 679 (1959).
70. Д. П. Зосимович, Н. Е. Нечаева, Тр. 4 Совещ. по электрохимии, Изд. АН СССР, 1959, стр. 541.
71. А. Г. Печерская, В. В. Стендер, ЖФХ, **24**, 856 (1950).
72. Б. Н. Зуев, *Металлург. и хим. промышл. Казахстана*, **1960**, № 6 (10), 82.
73. M. Seipt, H. Fischer, *Anal. Real. Soc. Espan. Fis. Quim.*, **56B**, 443 (1960).
74. F. Jiřša, *Ztschr. anorg. Chem.*, **268**, 84 (1952).
75. М. Н. Платонова, ЖПХ, **35**, 334 (1962).

76. W. H. Brattain, G. G. B. Garrett, *Physica*, **20**, 885 (1954).
77. W. H. Brattain, C. G. B. Garrett, *Phys. Rev.*, **94**, 750 (1954).
78. W. H. Brattain, C. G. B. Garrett, *Bell. System. Techn. J.*, **34**, 129 (1955).
79. G. Déjardin, G. Mesnard, A. Dolce, *C. r.*, **246**, 1016 (1958).
80. M. Balkanski, J. Bardeleben, A. F. Bogenschutz, *J. chim. phys.*, **57**, 507 (1960).
81. P. F. Schmidt, M. Blomgren, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 694 (1959).
82. Ю. А. Вдовин, В. Г. Левич, В. А. Мямлин, *ДАН*, **124**, 350 (1959).
83. Ю. А. Вдовин, Б. М. Графов, В. А. Мямлин, *ДАН*, **129**, 827 (1959).
84. Ю. А. Вдовин, В. Г. Левич, В. А. Мямлин, *Некот. вопросы теор. физики*, Атомиздат, 1958, стр. 10.
85. Ю. А. Вдовин, В. Г. Левич, В. А. Мямлин, *ДАН*, **126**, 1296 (1959).
86. J. V. Flynn, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 715 (1958).
87. S. G. Ellis, *Phys. Rev.*, **100**, 1140 (1955).
88. A. Uhlir, *Bell System Techn. J.*, **35**, 333 (1956).
89. Ю. В. Плесков, *ДАН*, **132**, 1360 (1960).
90. H. Gerischer, F. Beck, *Ztschr. phys. Chem.*, N. F., **24**, 378 (1960).
91. А. А. Яковлева, Т. И. Борисова, В. И. Веселовский, *ДАН*, **133**, 889 (1960).
92. W. W. Harvey, *Quart. Progr. Rept. Solid State Res. Lincoln Lab. Mass. Inst. Technol.*, **11**, Jan. 1961.
93. E. Frösche, *Telefunken-Röhre*, № 35, 63 (1958).
94. Е. А. Ефимов, И. Г. Ерусалимчик, *ДАН*, **122**, 632 (1958).
95. E. Frösche, *Пат. ФРГ 1044289 (20.11.1958)*; *C.*, **1960**, I, 603.
96. R. H. Rediker, D. E. Sawyer, *Proc. IRE*, **45**, 944 (1957).
97. W. A. Albers, J. E. Thomas, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **3**, 219 (1958).
98. H. Gobrecht, R. Kuhnkie, A. Tausend, *Ztschr. Elektrochem.*, **63**, 541 (1959).
99. R. Williams, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1505 (1960).
100. R. Williams, *Phys. Rev.*, **117**, 1487 (1960).
101. R. Williams, *Там же*, **123**, 1645 (1961).
102. E. Магууата, *J. Phys. Soc. Japan*, **16**, 2341 (1961).
103. Ю. В. Плесков, *ДАН*, **126**, 111 (1959).
104. Ю. В. Плесков, *ЖФХ*, **35**, 2576 (1961).
105. Е. А. Ефимов, И. Г. Ерусалимчик, *ЖФХ*, **32**, 1967 (1958).
106. Е. А. Ефимов, И. Г. Ерусалимчик, *ЖФХ*, **34**, 2804 (1960).
107. Е. Н. Палеолог, А. З. Федотова, Н. Д. Томашов, *ДАН*, **137**, 900 (1961).
108. В. А. Мямлин, *ДАН*, **140**, 870 (1961).
109. Е. А. Ефимов, И. Г. Ерусалимчик, *ЖФХ*, **32**, 413 (1958).
110. Е. А. Ефимов, И. Г. Ерусалимчик, *ЖФХ*, **32**, 1103 (1958).
111. В. А. Мямлин, *ДАН*, **139**, 1153 (1961).
112. W. Shockley, W. T. Read, *Phys. Rev.*, **87**, 835 (1952).
113. Е. А. Ефимов, И. Г. Ерусалимчик, *ДАН*, **130**, 353 (1960).
114. Е. А. Ефимов, И. Г. Ерусалимчик, *ЖФХ*, **35**, 384 (1961).
115. P. F. Schmidt, D. A. Keiper, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 592 (1959).
116. G. Greger, *Naturforsch.*, **16a**, 284 (1961).
117. Ю. В. Плесков, *ДАН*, **143**, 1399 (1962).
118. Е. Н. Палеолог, К. С. Короткова, Н. Д. Томашов, *ДАН*, **133**, 170 (1960).
119. Дж. Деволд, *Полупроводники*, под ред. Н. Хеннея, ИЛ, 1962, стр. 619.
120. H. Gerischer, *Surf. Chem. Metals a. Semicond.*, ред. H. G. Gatos, J. Wiley a. Sons, 1960, стр. 177.
121. H. Gerischer, *Ztschr. phys. Chem.*, N. F., **26**, 223 (1960).
122. H. Gerischer, *Там же*, **27**, 48 (1961).
123. H. Gerischer, *Annual Rev. Phys. Chem.*, **12**, 227 (1961).
124. P. Р. Догонадзе, Ю. А. Чизмаджев, *ДАН*, **150**, № 2 (1963).
125. P. М. Лазоренко-Маневич, С. У. Изидинов, *ДАН*, **140**, 172 (1961).
126. H. Gerischer, F. Beck, *Ztschr. phys. Chem.*, N. F., **13**, 389 (1957).
127. F. Beck, H. Gerischer, *Ztschr. Elektrochem.*, **63**, 943 (1959).
128. Ю. В. Плесков, *ЖФХ*, **35**, 2540 (1961).
129. Е. Н. Палеолог, А. З. Федотова, Н. Д. Томашов, *ДАН*, **129**, 623 (1959).
130. P. F. Schmidt, C. H. Church, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 296 (1961).
131. Ю. В. Плесков, *ДАН*, **130**, 362 (1960).
132. Ю. В. Плесков, *Proc. Conf. Semicond. Phys. (Prague)*, 1961, стр. 573.
133. Ю. В. Плесков, Б. Н. Кабанов, *ДАН*, **123**, 884 (1958).
134. Е. А. Ефимов, И. Г. Ерусалимчик, *ДАН*, **128**, 124 (1959).
135. Е. А. Ефимов, И. Г. Ерусалимчик, *ЖФХ*, **35**, 543 (1961).
136. R. J. Flannery, D. Trivich, J. E. Thomas, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, № 8 (1959); Рефераты докладов на сессии *Electrochem. Soc.*, октябрь 1959, реферат № 66.

137. P. F. Schmidt, Halbleiter und Phosphore, Braunschweig, 1958, стр. 570.
138. P. F. Schmidt, W. Michel, J. Electrochem. Soc., **104**, 230 (1957).
139. A. Politycky, E. Fuchs, Naturforsch., **14a**, 271 (1959).
140. P. F. Schmidt, J. Appl. Phys., **28**, 278 (1957).
141. P. F. Schmidt, F. Huber, R. F. Schwarz, J. Phys. Chem. Solids, **15**, 270 (1960).
142. A. Gee, J. Electrochem. Soc., **107**, 787 (1960).
143. S. Zwerdling, S. Shefi, Там же, **107**, 338 (1960).
144. J. F. Dewald, Там же, **104**, 244 (1957).
145. J. D. Venables, R. M. Broudy, J. Appl. Phys., **30**, 1110 (1959).
146. J. D. Venables, R. M. Broudy, J. Electrochem. Soc., **107**, 296 (1960).
147. M. C. Lavine, A. J. Rosenberg, H. C. Gatos, J. Appl. Phys., **29**, 1131 (1958).
148. P. Wang, Sylvania Technol., **11**, 50 (1958).
149. Р. Л. Мюллер, Г. П. Маркова, С. М. Репинский, Вестник ЛГУ, сер. физ. и хим., **1959**, № 3, 106.
150. Р. Л. Мюллер, А. В. Данилов, Г. П. Маркова, В. Н. Мельников, А. Б. Никольский, С. М. Репинский, Там же, **1960**, № 4, 80.
151. Р. Л. Мюллер, Н. А. Баглай, Там же, **1960**, № 4, 88.
152. Г. С. Супин, ЖПХ, **32**, 478 (1959).
153. D. R. Turner, J. Electrochem. Soc., **107**, 810 (1960).
154. Е. Н. Палеолог, Н. Д. Томашов, А. З. Федотова, ЖФХ, **34**, 1027 (1960).
155. G. Feuillade, С. г., **252**, 1288 (1961).
156. Z. Trousil, Чехосл. физ. журн., **4**, 238 (1954).
157. С. У. Изидинов, Т. И. Борисова, В. И. Веселовский, ДАН, **133**, 392 (1960).
158. D. L. Klein, D. J. D. Stefan, J. Electrochem. Soc., **109**, 37 (1962).
159. С. У. Изидинов, Т. И. Борисова, В. И. Веселовский, ДАН, **145**, 598 (1962).
160. P. J. Holmes, ed. Electrochemistry of Semiconductors, Acad. Press, London — New-York, 1962.
161. H. Gerischer, F. Beck, Ztschr. phys. Chem., N. F., **23**, 113 (1960).
162. D. R. Turner, J. Electrochem. Soc., **108**, 561 (1961).
163. M. Cretella, H. C. Gatos, Там же, **105**, 487 (1958).
164. H. Robbins, B. Schwarz, Там же, **106**, 505 (1959); **107**, 108 (1960); **108**, 365 (1961).
165. Н. Д. Томашов, Е. Н. Палеолог, А. З. Федотова, ЖФХ, **34**, 832 (1960).
166. О. Г. Дерягина, Е. Н. Палеолог, Н. Д. Томашов, ЖФХ, **34**, 1952 (1960).
167. Р. Е. Смолянский, В. М. Гуревич, А. М. Райхлин, М. И. Лукасевич, ЖТФ, **28**, 2135 (1958).
168. W. W. Harvey, H. C. Gatos, J. Electrochem. Soc., **105**, 654 (1958).
169. H. C. Gatos, W. W. Harvey, M. C. Lavine, Rev. Metall., **55**, 1149 (1958).
170. W. W. Harvey, H. C. Gatos, J. Electrochem. Soc., **107**, 65 (1960).
171. J. I. Sarasso, M. M. Faktor, H. Holloway, J. Phys. Chem., **65**, 2260 (1961).
172. G. Feuillade, С. г., **252**, 3958 (1961).
173. M. V. Sullivan, J. H. Eigler, J. Electrochem. Soc., **104**, 226 (1957).
174. R. W. Haisty, Там же, **108**, 790 (1961).
175. Р. Л. Мюллер, Г. М. Орлова, Цуй Цзинь-хуа, ЖОХ, **31**, 2457 (1961).
176. Р. Л. Мюллер, Г. М. Орлова, Цуй Цзинь-хуа, ЖОХ, **31**, 2461 (1961).
177. H. C. Gatos, Surf. Chem. Metals a. Semicond., ред. H. C. Gatos, J. Wiley a. Sons, 1960, стр. 381.
178. C. G. V. Garrett, W. H. Brattain, Phys. Rev., **95**, 1091 (1954).
179. J. F. Dewald, J. Electrochem. Soc., **105**, 105 C (1958).
180. Electronics, **1961**, № 18, 11.
181. J. W. Faust, Ам. пат. 2861931 (25.11.1958); РЖХИМ., **1960**, 14201.
182. J. W. Faust, Silicon Carbide, Pergamon Press, **1960**, стр. 403.
183. T. Gabor, J. Appl. Phys., **32**, 1361 (1961).
184. А. Атауа, Ам. пат. 2890159 (9.6.1959); С. А., **53**, 16718 b (1959).
185. J. P. McKelvey, R. L. Longini, J. Appl. Phys., **25**, 634 (1954).
186. Б. И. Элькин, Вopr. металлургии и физики полупроводн., Изд. АН СССР, 1957, стр. 142.
187. J. I. Sarasso, E. A. Spieght, Англ. пат. 861679 (22.2.1961); РЖМет., **1961**, 10Г368.
188. I. Epeboin, M. Froment, J. Phys. et Radium, Phys. Appl., Suppl. N 3, **18**, 60 A (1957).
189. W. Müller, A. Gaudlitz, Пат. ФРГ 823763 (6.12.1951); С. А., **48**, 7461 h (1954).
190. В. Н. Claussen, Англ. пат. 807297 (14.1.1959); РЖМет., **1959**, 24, 281.
191. P. Brouillet, I. Epeboin, С. г., **237**, 895 (1953).
192. D. R. Turner, J. Electrochem. Soc., **105**, 402 (1958).

193. D. R. Turner, Ам. пат. 2871174 (27.1.1959); РЖХим., 1960, 14203.
194. Л. В. Маслова, О. А. Матвеева, В. Ф. Афанасьев, Физ. тв. тела, **3**, 2699 (1961).
195. D. R. Turner, Surf. Chem. Metals a. Semicond., ред. Н. С. Gatos, J. Wiley a. Sons, 1960, стр. 285.
196. M. V. Sullivan, R. M. Finne, J. Electrochem. Soc., **107**, 191 C (1960).
197. M. V. Sullivan, Bell Lab. Record, **39**, 107 (1961).
198. G. Wallis, S. Wang, J. Electrochem. Soc., **106**, 231 (1959).
199. J. R. Haynes, W. Shockley, Phys. Rev., **81**, 835 (1951).
200. T. M. Buck, W. H. Brattain, J. Electrochem. Soc., **102**, 636 (1955).
201. J. W. Tiley, R. A. Williams, Proc. IRE, **41**, 1702 (1953).
202. V. Miles, M. V. Sullivan, J. H. Eigler, J. Electrochem. Soc., **103**, 132 (1956).
203. J. S. Lamming, G. M. Wells, Англ. пат. 806346 (23.12.1958); РЖХим., 1959, 71992.
204. J. J. Oberly, Acta Metallurg., **5**, 122 (1957).
205. D. E. Evers, Ам. пат. 2767137 (16.10.1956); РЖХим., 1958, 43994.
206. W. E. Bradley, Ам. пат. 2846346 (5.8.1958); РЖМет., 1959, 26649.
207. K. Hoselitz, T. B. Watkins, Англ. пат. 807042 (7.1.1959); РЖМет., 1959, 26648.
208. Z. Dragoun, E. Sipek, Bergakademie, Z. Bergbau, **10**, 78 (1958).
209. R. Barrie, F. A. Cunnell, J. T. Edmond, I. M. Ross, Physica, **20**, 1087 (1954).
210. M. Green, P. H. Robinson, J. Electrochem. Soc., **106**, 253 (1959).
211. A. Topfer, Ам. пат. 2913383 (17.11.1959); РЖХим., 1960, 93034.
212. P. F. Schmidt, D. A. Keiper, J. Electrochem. Soc., **105**, 49 C (1958).
213. A. Uhler, Rev. Sci. Instrum., **26**, 965 (1955).
214. Z. Majewski, I. Klamka, Arch. elektrotechn., **4**, 379 (1955).
215. Н. М. Алпатова, Радиотехн. и электроника, **5**, 1351 (1960).
216. S. Sheff, J. Electrochem. Soc., **108**, 60 C (1961).
217. P. F. Schmidt, Ам. пат. 2909470 (20.10.1959); РЖХим., 1961, 1К 175.
218. I. A. Lesk, R. E. Gonzalez, J. Electrochem. Soc., **105**, 469 (1958).
219. О. Г. Дерягина, Е. Н. Палеолог, Н. Д. Томашов, ДАН, **133**, 388 (1960).
220. L. D. Armstrong P. Kuznetzoi, Ам. пат. 2850444 (2.9.1958); РЖМет., 1959, 26654.
221. F. W. Dehmelt, Пат. ФРГ 1001077 (17.1.1957); С. А., **53**, 17730 d (1959).
222. E. Billig, J. J. Dowd, Nature, **172**, 115 (1953).
223. R. W. Jackson, J. Appl. Phys., **27**, 309 (1956).
224. J. I. Rankove, RCA Rev., **16**, 398 (1955).
225. Ю. В. Плесков, Хим. наука и промышл., **3**, 443 (1958).
226. P. A. Iles, P. J. Corpen, Brit. J. Appl. Phys., **11**, 177 (1960).
227. G. L. Schnable, Ам. пат. 2893929 (7.7.1959); С. А., **53**, 18697 b (1959).
228. R. Glang, J. Electrochem. Soc., **107**, 356 (1960).
229. R. C. Smith, Там же, **108**, 238 (1961).
230. S. Ratcliffe, J. E. Hughes, Brit. J. Appl. Phys., **12**, 193 (1961).
231. T. Masami, J. Phys. Soc. Japan, **15**, 2254 (1960).
232. J. T. Law, P. S. Meigs, Ам. пат. 2837471 (3.6.1958); РЖМет., 1959, 22169.
233. G. Feuillade, S. Margette, J. chim. phys., **58**, 418 (1961).
234. S. I. Silverman, D. R. Benn, J. Electrochem. Soc., **105**, 170 (1958).
235. P. J. Whoriskey, J. Appl. Phys., **29**, 867 (1958).
236. P. A. Iles, P. J. Corpen, Там же, **29**, 1514 (1958).
237. D. R. Turner, J. Electrochem. Soc., **106**, 701 (1959).
238. E. C. Wurst, E. H. Vorneman, J. Appl. Phys., **28**, 235 (1957).
239. Е. Н. Ворлетан, R. F. Schwarz, J. J. Stickler, Там же, **26**, 1021 (1955).
240. W. Rindner, J. M. Lavine, J. Electrochem. Soc., **108**, 869 (1961).
241. D. R. Turner, Там же, **106**, 786 (1959).
242. R. A. Williams, Ам. пат. 2945789 (19.7.1960); РЖХим., 1961, 16 К 190.
243. G. Szekely, J. Electrochem. Soc., **98**, 318 (1951).
244. Англ. пат. 711065 (23.6.1954); С. А., **48**, 13493i (1954).
245. А. Н. Сысоев, Н. Н. Гавырина, ЖПХ, **33**, 2001 (1961).
246. Р. Ш. Нигметова, Тр. Ин-та хим. наук АН Каз. ССР, **6**, 178 (1960).
247. J. O'M. Bockris, J. Diaz, M. Green, Electrochim. Acta, **4**, 362 (1961).