

УДК 537.311.33+541.183

О КИНЕТИКЕ И МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИЙ РАСТВОРЕНИЯ  
И ОКИСЛЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Репинский С. М.

Изложен обобщенный кинетический подход к рассмотрению процессов растворения полупроводников, в том числе процессов термического окисления кремния и германия. Подход включает статистически-термодинамический анализ адсорбционных стадий, анализ строения активированного комплекса и эффектов сольватации промежуточных и конечных продуктов, рассчитанных из модельных представлений.

Библиография — 66 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	922
II. Определение и классификация реакций растворения	922
III. Кинетическая модель	922
IV. Особенности реакций растворения полупроводника в конденсированной среде	925
V. Атомная и электронно-ионная подсистемы в процессах растворения	925
VI. Структура активированного комплекса	926
VII. Начальные стадии окисления	928
VIII. Кинетические характеристики реакций на границе раздела фаз полупроводник — окисел	930
IX. Сопоставление с экспериментом	932

## I. ВВЕДЕНИЕ

В свое время академик А. Ф. Иоффе писал: «Основное свойство полупроводников, определяющее их поведение и их применение в тех или иных условиях, — это проблема химических связей [1]». Определяющий характер взаимодействия ближайших соседей для полупроводников, так же как и для многих стеклообразных твердых тел, служил основой анализа электронных, оптических и ряда кинетических процессов, протекающих в твердых телах [2, 3]. Это оправдывает нашу попытку выполнить анализ данных по кинетике химических реакций растворения и окисления, протекающих на поверхности полупроводников, с целью определить основные черты элементарной стадии, играющей существенную роль в таких реакциях, в которых атом полупроводника в результате химического взаимодействия смещается в контактирующую газообразную или конденсированную фазы [4—8]. Мы покажем, что при всем различии химизма процессов для рассматриваемых явлений можно установить общность в природе элементарного акта, определяющего протекание процессов растворения и окисления.

Зная основные характеристики элементарных стадий, всегда можно построить кинетическую модель всего многостадийного процесса, учитывая реальные особенности реагирующей системы, в частности при анализе кинетики процессов окисления полупроводников. Сейчас накоплен большой экспериментальный материал по изучению свойств границы раздела кремний — двуокись кремния. Однако по той причине, что эти исследования описывают систему *post factum*, а не *in situ*, восстановить природу процессов, протекающих на границе раздела полупроводник-диэлектрик в процессе окисления, однозначно нельзя. Излагаемый подход содержит радикально новые возможности изучения и управления свойствами границы раздела.

## II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ РАСТВОРЕНИЯ

В общем смысле под реакцией растворения следует понимать процесс на границе фаз, заключающийся в переходе атомов или структурных единиц кристалла (твердого тела) в контактирующую фазу в результате химического взаимодействия их с активными компонентами соседствующей фазы [9]. При этом химическое взаимодействие трактуется так же широко, как в молекулярной теории растворов [10—12]. По природе взаимодействия реакции растворения могут быть сольватационными, окислительными и окислительно-сольватационными. К сольватационному типу относятся реакции растворения ионных кристаллов в полярных растворах, а также растворение твердых тел в расплавах. Во всех других случаях процессы растворения имеют характер окислительно-сольватационного или окислительного взаимодействия.

Реакции растворения можно классифицировать по типу контактирующих фаз как реакции растворения в газ, жидкость или твердую фазу. Естественно, что реакции растворения в газовую фазу представляют пример окислительных реакций растворения. Реакции растворения в конденсированную фазу — это наиболее сложный случай окислительно-сольватационного взаимодействия.

## III. ОБОБЩЕННАЯ КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Как и любая гетерогенная реакция, реакции растворения — результат последовательности многостадийного превращения, состоящего из элементарных актов: адсорбции активного реагента, химического превращения в адсорбционном слое, десорбции продукта реакции и сопутствующей ей реорганизации элемента объема конденсированной фазы в межфазной области [13—15]. Такую последовательность можно описать в виде следующего набора стадий:



Уравнения (1) и (1') описывают процесс адсорбции на поверхности кристалла (фаза I) молекулы  $A_2$ , находящейся в контактирующей фазе II. В общем случае адсорбция — двухстадийный процесс, в котором  $k_1$  — константа скорости адсорбции промежуточной молекулярной формы, а  $k_1'$  — константа скорости стадии диссоциативной адсорбции. Как правило, процессу адсорбции всегда сопутствует структурная перестройка приповерхностной области кристалла. Уравнение (2) определяет стадию химического превращения в адсорбционном слое, когда адсорбированная частица  $A^{(s)}$  реагирует с атомом или структурной единицей кристалла  $\Theta^{(I)}$  с образованием адсорбированной частицы продукта реакции  $\Theta A^{(s)}$ . На заключительном этапе происходит десорбция и образование частицы продукта в приконтактной области фазы II —  $\Theta A^{(II)}$ .

Кинетический анализ представленной последовательности стадий не сложен. Настоящее рассмотрение мы ограничиваем областью протекания процессов вдали от термодинамического равновесия и пренебрегаем обратимостью стадии (2), т. е.  $k_{-2} \approx 0$ . Это условие не будет выполняться для реакций на границе кристалла с его расплавом или при достаточно высоких температурах растворения полупроводника в газовую фазу, когда наряду с процессами растворения с соизмеримой скоростью возможен процесс роста кристалла.

В нашей модели скорость процесса растворения  $w_2$  будет выражаться:

$$\dot{\omega}_2 = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [A_2^{(II)}] / \left( 1 + \frac{k_1}{k_{-1}} [A_2^{(II)}] + \frac{k_2}{k_{-1}} \right) \quad (4)$$

Можно указать два важных частных случая. В первом случае при необратимой хемосорбции реагента  $A_2$  константа скорости адсорбции меньше константы скорости реакции (2):  $k_2 > k_1 \gg k_{-1}$ , и при этом

$$\omega_2 = k_2 \alpha [A_2^{(II)}] / (1 + \alpha [A_2^{(II)}]) \quad (5)$$

где  $\alpha = k_1/k_2$ . Во втором случае стадия адсорбции протекает обратимо, т. е.  $k_1 \simeq k_{-1} \gg k_2$  и

$$\omega_2 = k_2 a [A_2^{(II)}] / (1 + a [A_2^{(II)}]) \quad (6)$$

где  $a = k_1/k_{-1}$ .

Оба частных случая приводят к формально одинаковым уравнениям, но с параметрами, имеющими совершенно различный физический смысл. Случай, описываемый уравнением (5), типичен только для реакций окислительного растворения. Случай, отвечающий уравнению (6), соответствует кинетике ленгмюровского типа и характерен как для реакций окислительного, так и окислительно-сольватационного растворения.

Две рассматриваемые возможности реализации настоящей кинетической модели процессов растворения приводят нас к нескольким следствиям. Всегда в области малых концентраций реагента  $A_2$  реакция имеет первый порядок по активным молекулам. Но при этом в первом варианте (уравнение (5)) скорость реакции определяется скоростью стадии адсорбции. Следует заметить, что величина экспериментальной энергии активации отвечает энергии активации адсорбции, а предэкспоненциальный сомножитель имеет значение  $C_T = k_{01}$ . Величина  $k_{01}$  может быть рассчитана на основе модельных представлений об адсорбционном комплексе [13—15]. Во втором варианте (уравнение (6)) в области первого порядка реакции величина экспериментальной энергии активации отвечает  $E_{\text{экс}} = H_2^* - \Delta H_{\text{адс}}$  ( $H_2^*$  — энергия активации стадии (2), а  $\Delta H_{\text{адс}}$  — теплота адсорбции), и предэкспоненциальный сомножитель равен  $C_T = a_0 k_{02}$ . Обычно  $k_{02} = n_s \nu$ ,  $n_s$  — плотность поверхностных атомов (структурных единиц) и  $\nu$  — частота их термических колебаний. Расчет  $a_0$  на основе статистическо-термодинамического подхода дает величину для неподвижного адсорбционного состояния  $10^{-14}$ — $10^{-13}$  и  $10^{-8}$ — $10^{-4}$  торр<sup>-1</sup> — для подвижного.

В области достаточно больших концентраций реагента  $A_2$  реакция протекает по нулевому порядку. В обоих вариантах экспериментальная энергия активации отвечает значению  $H_2^*$ , и предэкспоненциальный сомножитель обычно равен  $C_T = n_s \nu$ . Анализ экспериментальных кинетических и термодинамических данных для реакций окислительного растворения полупроводников показывает, что основной экзотермический эффект реакции отвечает процессу хемосорбционного взаимодействия активной молекулы с поверхностью кристалла. Во многих случаях теплота хемосорбции превышает 20 ккал/моль, и выделяющаяся на этапе адсорбционного взаимодействия энергия обеспечивает эффективную перестройку области ближнего порядка у данного поверхностного атома. При таких условиях исчезает влияние кристаллографической ориентации на кинетику реакции растворения. Эти условия хорошо выполняются для реакций взаимодействия германия с  $H_2S$ ,  $S_2$ ,  $Br_2$  [13—15], с  $O_2$  [16] и кремния с  $O_2$  [17].

В тех случаях, когда теплота адсорбции составляет несколько ккал/моль, что имеет место для взаимодействия германия и кремния с их тетрагалогенидами [15, 18], процесс растворения протекает, как правило, в области малых равновесных заполнений поверхности и имеет первый порядок по реагенту. Это обычно означает, что теплота адсорбции и, как следствие, энергия активации реакции растворения будут зависеть от ориентации кристалла.

#### IV. ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ РАСТВОРЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ СРЕДЕ

Протекание адсорбционных процессов при реакции растворения в конденсированной фазе имеет свои особенности. Если теплота растворения активных молекул  $A_2$  в конденсированной фазе  $\Delta H_{\text{раств}}^{(II)}$ , то теплота адсорбции этих частиц на поверхности полупроводника будет

$$\Delta H_{\text{адс}}^K = \Delta H_{\text{адс}} - \Delta H_{\text{раств}}^{(I)} \quad (7)$$

В частности, возможен случай, когда  $\Delta H_{\text{адс}} = \Delta H_{\text{раств}}$ . При этом не возникает поверхностных избытков концентрации компонентов  $A_2$  и в реакции реализуется механизм прямого соударения активных частиц  $A_2$  с поверхностью. Данный случай имеет аналогию в кинетике каталитических реакций и известен как механизм Или — Ридила. Такую возможность протекания реакций растворения в свое время предполагал Мюллер [19]. Из приведенных соображений следует, что для реакций окислительно-сольватационного растворения вклад адсорбционного взаимодействия в величину экспериментальной энергии активации мал или даже равен нулю по сравнению с реакциями с газовой фазой.

Расчет коэффициента  $\alpha_0^K$ , входящего как множитель в выражение для предэкспоненциального фактора, производится на основе модельных представлений [20, 21]. Простейшим является предположение, что молекулы активного компонента  $A_2$  заполняют пустоты конденсированной фазы с линейным размером  $d$  и, переходя в ячейку, расположенную непосредственно вблизи поверхности кристалла, утрачивают одну степень поступательного движения, завершая стадию адсорбции по уравнению (1). В этом случае

$$\alpha_0^K = h/(2\pi MRT)^{1/2}d \quad (8)$$

где  $h$  и  $R$  — постоянные Планка и Больцмана, а  $M$  — молекулярная масса частицы  $A_2$ . Для типичных случаев величина  $\alpha_0^K = 1 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{моль}$ .

В ряде случаев было установлено, что в реакциях растворения в полярных жидкостях необходимо учитывать адсорбцию молекул растворителя наряду с адсорбцией молекул  $A_2$  [8, 22]. Это означает, что скорость реакции пропорциональна произведению степеней заполнения поверхности молекулами реагента  $\theta_{A_2}$  и полярного растворителя  $\theta_L$

$$w_2 = k_2 \theta_{A_2} \theta_L \quad (9)$$

#### V. АТОМНАЯ И ЭЛЕКТРОННО-ИОННАЯ ПОДСИСТЕМЫ В ПРОЦЕССЕ РАСТВОРЕНИЯ

Принято считать, что реакция растворения полупроводника — результат протекания двух процессов, реализующихся параллельно или параллельно-сопряженным образом: делокализованного взаимодействия твердого тела с частицами окислителя и сольватирующего агента (электрохимический механизм) и локализованного взаимодействия частиц окислителя с активным поверхностным комплексом (химический механизм) [23—26]. В работах [4, 6, 8] показано, что в большинстве случаев закономерности кинетики процесса растворения определяются локализованным характером взаимодействия частиц окислителя с активным поверхностным комплексом. Хотя строгий расчет токов обмена для электронно- и атомно-ионной подсистем полупроводника в настоящее время не был проведен, можно воспользоваться экспериментальными результатами, чтобы провести качественное сравнение полупроводников и металлов.

Известно, что токи обмена электронно-ионных реакций на металлическом электроде для реакций  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  составляют соответственно  $5 \cdot 10^{-3}$  и  $10 \text{ А/см}^2$  [26]. Воспользуемся соотношением между токами обмена  $i_0^M$  и  $i_0^N$  для металлического и полупроводникового электродов, которые характеризуются шириной запрещенной

зоны  $E_g$  [27]

$$i_0^n = i_0^m \exp(-E_g/4RT) \quad (10)$$

и получим, что для типичного полупроводника с шириной запрещенной зоны 0,75 эВ токи обмена соответствующих электронно-ионных реакций будут составлять  $10^{-6}$  и  $10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>. В работе [28] по исследованию температурной зависимости анодного растворения германия был определен ток обмена атомно-ионной подсистемы для германия, который составляет  $10^{-10}$  А/см<sup>2</sup> при 25° С.

Указанные оценки подтверждают вывод о том, что равновесие на границе раздела полупроводник — электролит по электронно-ионной подсистеме устанавливается легко и быстро. В этом смысле атомно-ионная подсистема медленная [29]. Таким образом, описание процессов растворения полупроводников в полярных средах требует рассмотрения эффектов взаимодействия двух подсистем: электронно- и атомно-ионной. В работе [23] было показано, что стадия взаимодействия частиц окислителя с кристаллом может рассматриваться как равновесная, и на данной стадии происходит электронный обмен с кристаллом, в результате которого осуществляется инжекция дырок в полупроводник. Это означает, что скачок потенциала на границе полупроводник — электролит  $\Delta\phi$  определяется константами адсорбционного равновесия стадий (1) и (1').

Если  $\gamma$  — доля скачка потенциала  $\Delta\phi$ , соответствующая слою Гельмгольца, то энергия активации реакции (2) будет зависеть от потенциала известным образом [24]. Доля потенциала  $(1-\gamma)$ , приходящаяся на слой области пространственного заряда, влияет на величину тока обмена атомно-ионной подсистемы (подробнее см. в [24]). Установление термодинамического равновесия на стадии адсорбционного взаимодействия обеспечивает интенсивный электронный обмен между валентной зоной и зоной проводимости полупроводника с системой Red—Ox раствора (ранее эти вопросы рассматривались Геришером [25]).

## VI. СТРУКТУРА АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА

Установление структуры и характеристик активированного комплекса строгим образом может быть получено из результатов расчета профиля потенциальной поверхности для системы взаимодействующих атомов. Успешное развитие вычислительных методов квантовой химии позволяет вести такие расчеты для некоторых простых систем. Однако для рассматриваемых нами реакций такие расчеты не могут быть строго выполнены, и в данном случае возможен лишь качественный анализ, который тем не менее позволяет прийти ко вполне определенным выводам.

Особенности характера кривых потенциальной энергии следуют из сравнения термодинамических и кинетических характеристик. Общее изменение энтальпии реакции

$$\frac{1}{2}A_2 + \Theta = \Theta A(\gamma) \quad (11)$$

равно

$$\Delta H = \frac{1}{2}(\Delta H_1 + \Delta H_{1'}) + \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad (12)$$

где  $\Delta H_1$ ,  $\Delta H_{1'}$ ,  $\Delta H_2$  и  $\Delta H_3$  — соответственно энтальпии стадий (1), (1'), (2) и (3).

Для экзотермических реакций  $\Delta H < 0$ . Анализ экспериментальных данных [6, 9, 13, 16, 20] показывает, что для реакций растворения с образованием продуктов двухвалентного германия и кремния имеет место соотношение

$$|\Delta H_2 + \Delta H_3| \simeq H_2^\ddagger \quad (13)$$

а для реакций с образованием четырехвалентных соединений

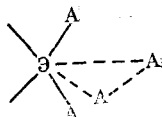
$$|\Delta H_2 + \Delta H_3| < H_2^\ddagger \quad (14)$$

Эти соотношения показывают, что реакции с образованием двухвалент-

ных соединений протекают как безбарьерные, а с образованием четырехвалентных соединений — как барьерные реакции (рис. 1). Безбарьерный характер протекания реакции соответствует такому случаю, когда активированный комплекс плавно меняет структуру от состояния соответствующего минимума потенциальной энергии к структуре конечного продукта. Барьерный характер протекания процесса определяет образование некоторого особого комплекса, который, перестраиваясь, дает конечный продукт. В ряде случаев времена жизни такого комплекса превышают  $10^{-12}$  с, и тогда становится возможным образование промежуточного продукта.

В работе [6] был выполнен анализ природы активированного комплекса для реакций образования  $\text{GeS}$  при взаимодействии германия с  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{S}_2$  и показано, что активированный комплекс отвечает плоской структуре  $\text{Ge}_2\text{GeS}$ , в которой связь германия—сера кратная, а две связи германий—германий ослабляются синхронно по мере удаления от поверхности частицы  $\text{GeS}$ . Величина активационного смещения составляет  $1,5\text{--}2,0 \text{ \AA}$ .

Реакции растворения, приводящие к образованию четырехвалентных продуктов реакций, протекают барьерным способом, и в этом случае имеет место соотношение (14). Такой характер процесса был установлен для реакций взаимодействия германия и кремния с  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Br}_2$  [15]. В этих случаях активированный комплекс имеет структуру



в которой атомы  $\text{А}$  расположены в углах искаженного тетраэдра, и активационное смещение атома полупроводника  $\text{Э}$  отвечает деформации связей поверхностного атома с его ближайшими соседями и облегчается процессом вхождения атома  $\text{Э}$  в центр тетраэдра.

Барьерный механизм типичен для всех реакций растворения с участием полярных растворителей. В этих случаях образованию тетраэдрически координированного комплекса способствует донорно-акцепторное взаимодействие адсорбированных полярных молекул растворителя.

Наиболее просты и поддаются количественному расчету кинетические характеристики реакций растворения полупроводника в газовой фазе, которые могут рассматриваться как модельные, и в ряде случаев на основе известных кинетических параметров реакций растворения в газовой фазе могут быть установлены характеристики реакций растворения в жидкостях.

В случае инертного растворителя, не реагирующего с полупроводником, энергия активации реакции растворения может быть найдена по соотношению линейности

$$H_{\kappa}^{\neq} = H_{\Gamma}^{\neq} - \alpha \Delta H_{\text{сolv}} \quad (15)$$

где  $H_{\kappa}^{\neq}$  и  $H_{\Gamma}^{\neq}$  — энергии активации реакций в конденсированной и газовой средах соответственно,  $\Delta H_{\text{сolv}}$  — энтальпия сольватации продукта ре-

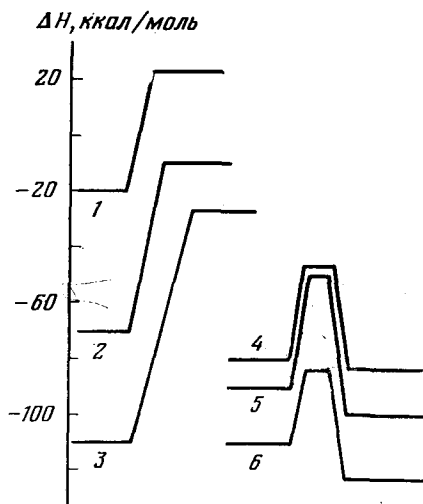


Рис. 1. Примеры безбарьерного ( $\text{Э} + 1/2\text{A}_2 = \text{ЭA}$  (r);  $\text{Э}$ : 1, 2 — Ge, 3 — Si;  $\text{A}_2$ : 1 —  $\text{S}_2$ , 2, 3 —  $\text{O}_2$ ) и барьерного ( $\text{Э} + 2\text{X}_2 = \text{ЭX}_4$  (r);  $\text{Э}$ : 4, 6 — Ge, 5 — Si;  $\text{X}_2$ : 4, 5 —  $\text{Br}_2$ , 6 —  $\text{Cl}_2$ )

акции и  $\alpha$  — дробный коэффициент, значение которого определяется симметрией потенциальных поверхностей. В случае, когда в качестве инертного растворителя выбран продукт реакции, теплота сольватации равна теплоте испарения растворителя. Примером такой реакции служит взаимодействие германия с раствором брома в  $\text{GeBr}_4$  [20, 21]. В этом случае энергия активации реакции взаимодействия германия с бромом в конденсированной среде составляет 25 ккал/моль и занижена относительно величины энергии активации реакции германия с бромом в газовой фазе (33 ккал/моль) на теплоту испарения молекулы  $\text{GeBr}_4$ , которая составляет 9 ккал/моль. Это означает, что  $\alpha=1$ , и при барьерном характере процесса свидетельствует о протекании реакции через образование относительно долгоживущего промежуточного комплекса.

Значение  $\alpha=1$  типично для реакций, протекающих безбарьерно [29], но, поскольку такие процессы характеризуются высокими значениями энергий активации, при растворении в жидкостях с низкой температурой кипения эти закономерности экспериментально не наблюдаются, но такие условия могут реализоваться в реакциях термического окисления полупроводников, которые мы рассматриваем ниже.

Ясно, что для анализа закономерностей реакций растворения полупроводников в полярных жидкостях определяющее значение имеет значение состава продуктов реакции, для которых необходимо экспериментально определить или рассчитать теплоты сольватации. Для многих практически важных систем такие характеристики неизвестны. Не имея возможности выполнить численные оценки, мы можем установить ряд соотношений, количественно описывающих законы изменения кинетических характеристик реакций в зависимости от свойств и состава раствора. Эти вопросы подробно рассмотрены в работе [8].

## VII. НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ

Используя развитые выше представления, перейдем к рассмотрению закономерностей реакций термического окисления полупроводников. На первый взгляд, не может быть ничего общего в кинетике и механизме реакций, например, взаимодействия кремния с бромом и кремния с кислородом, если в первом случае образуется летучий продукт  $\text{SiBr}_4$ , тогда как во втором случае возникает слой  $\text{SiO}_2$ , диффузия кислорода через который и определяет закон изменения толщины слоя окисла во времени. Следует сразу отметить, что, обсуждая кинетику и механизм реакций, протекающих на границе фаз, т. е. в процессах термического окисления, мы обсуждаем характер изменения величин мгновенных скоростей реакций, экспериментальное определение которых возможно при экстраполяции значений производной толщины слоя по времени на начальный момент времени. В этом отношении предпочтительнее использовать экспериментальные величины, определенные в области невысоких температур или характеризующие процесс окисления при сравнительно тонких слоях окисла.

Исходным этапом нашего рассмотрения будет анализ адсорбционных процессов, протекающих на начальных стадиях окисления, и здесь мы должны установить критерии перехода от процесса растворения полупроводника в газовую фазу (травление) к процессу растворения в среде его окисла (окисление). Будем иметь в виду случай стационарно протекающего процесса при заданной температуре  $T$  и давлении окислителя в газовой фазе  $p$ . Обозначим константу скорости адсорбции окислителя на атомарно чистой поверхности полупроводника через  $k_1$ , тогда скорость адсорбции может быть записана:

$$\omega_{\text{адс}} = k_1 p (1 - \theta)$$

Степень заполнения поверхности  $\theta$  частицами окислителя определяется как сумма  $\theta_1 + \theta_2$ , где первое слагаемое представляет долю заполнения поверхности монослойным покрытием окислителя в результате его необратимой хемосорбции, второе слагаемое — заполнение поверхности

**Термодинамические и кинетические характеристики для реакций окисления германия и кремния (в ккал/моль)**

Э	A <sub>2</sub>	Прочности связей			$\frac{1}{2}H_{\text{адс}}(A_2)$	$\Delta H_{298}^{\text{обр}}(\text{ЭА})$	$H_{2r}^{\neq}$	$\Delta H_{\text{solv}}$	$H_{2k}^{\neq}$
		Э—Э	Э—А	Э=А					
Ge	S <sub>2</sub>	44,5 [65]	68 [3]	131 [61,65]	24 [6]	23,5 [61]	43,0 [14]	—7	36
Ge	O <sub>2</sub>	44,5 [65]	85	156 [61,65]	70 [49]	—7,7 [61]	57 [16]	—14	41
Si	O <sub>2</sub>	53,5 [65]	111 [34]	190 [65]	110 [49]	—26,7 [66]	83 [62]	—32	52

частицами окислителя сверх монослоя. В этом случае адсорбция рассматривается нами как обратимая, характеризующаяся константой равновесия  $a$  и низкой теплотой адсорбции  $q_2$ . При этом

$$\theta_2/\theta_1 = ap/(1 + ap) \quad (16)$$

Процессам адсорбции сопутствуют реакции перехода атомов полупроводника в газовую фазу с константой скорости  $k_{2r}$  и в среду, представляющую собой окисел полупроводника, с константой скорости  $k_{2k}$ . Условие перехода реакции из области растворения в газовую фазу в область образования окисного слоя отвечает равенству скоростей  $w_1$  и  $w_2$ , т. е.

$$k_{2r}\theta_1 = k_{2k}\theta_2 \quad (17)$$

Этому соответствует

$$k_{2r}/k_{2k} = ap_{кр}/(1 + ap_{кр}) \quad (18)$$

Далее мы воспользуемся предположением, что при безбарьерном протекании реакции на поверхности энергия активации реакции с константой скорости  $k_{2k}$  занижена на величину  $\Delta H_{\text{solv}}$  по сравнению с энергией активации реакции с константой  $k_{2r}$  (соотношение (15)). Тогда, имея в виду, что  $\exp(\Delta H_{\text{solv}}/RT) \ll 1$ , получим:

$$p_{кр} = a_{02}^{-1} \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{solv}} - q_2}{RT}\right) \quad (19)$$

Из соотношения (19) следует, что условие  $p < p_{кр}$  отвечает реакции образования газообразного продукта или случаю травления полупроводника, а условие  $p > p_{кр}$  — реакции окисления с образованием слоя фазы окисла полупроводника. Легко видеть, что в координатах  $\lg p - 1/T$  можно провести прямую, делящую всю совокупность значений давлений и температур на области протекания реакций травления и окисления. Угол наклона этой прямой определяется величиной  $(\Delta H_{\text{solv}} - q_2)$ . При этом для значения  $q_2$  может быть взята величина теплоты растворения окислителя в среде окисла. Во многих случаях, в частности для системы SiO<sub>2</sub>, ее величина  $\sim 1$  ккал/моль [7], и таким образом, величина  $q_2$  лежит в пределах точности определения значения  $\Delta H_{\text{solv}}$ , и именно она определяет условие (19). Коэффициент  $a_{02}$  может быть по порядку величины рассчитан на основе модельных представлений, и типичное его значение составляет  $10^{-3} - 10^{-4}$  торр<sup>-1</sup> [14, 15]. Ниже приводится расчет величин  $\Delta H_{\text{solv}}$ , на основании которых (см. таблицу) можно провести сопоставление с экспериментом для реакций окисления кремния [30, 31] и сульфидирования германия [14]. Расчет по соотношению (19) дает результаты, с точностью до порядка описывающие эксперимент по сульфидированию германия при 461°С. Для реакции окисления кремния расчет предельного значения давления кислорода, выше которого начинается рост окисного слоя, для 1100°С дает значение  $1 \cdot 10^{-2}$  торр, а эксперимент  $4 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$  торр [31]. Для более высоких температур окисления расчетные значения на порядок меньше определенных в эксперименте. Но следует напомнить, что опыты [30, 31] выполнены в условиях, когда процесс ограничивался скоростью диффузии реагентов в газовой фазе.



## VIII. КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ ПОЛУПРОВОДНИК — ОКИСЕЛ

К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал по изучению реакции термического окисления кремния. Отметим некоторые важные для нашего рассмотрения результаты.

1. Установлено, что процесс окисления кремния, начиная с некоторых толщин, определяется скоростью диффузии кислорода к границе раздела полупроводник — окисел. При этом показано, что кислород диффундирует в виде недиссоциированных частиц: молекул  $O_2$  или молекулярных ионов  $O_2^-$  [7, 32—35]. Как правило, скорость реакции пропорциональна давлению кислорода.

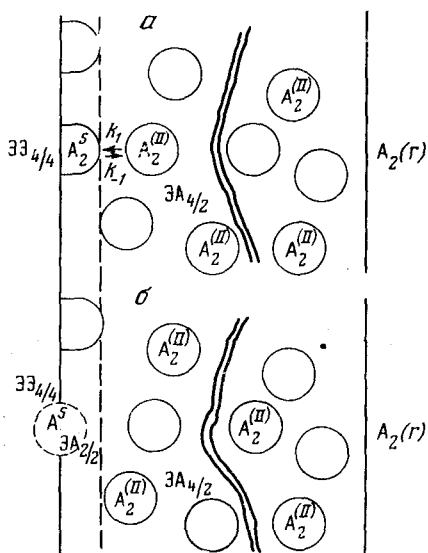


Рис. 2. Схема, поясняющая процесс термического окисления полупроводника Э при взаимодействии с  $A_2$  с образованием слоя  $ЭA_{4/2}$ ; а — стадия адсорбции  $A_2$  с константой скорости  $k_1$ , б — стадия образования промежуточного продукта окисления  $ЭA_{2/2}$  с константой скорости  $k_2$ . Показаны микрополости в слое окисла. Концентрация  $A_2^{(II)}$  постоянна по толщине слоя. Пунктиром показан переходный слой на границе Э— $ЭA_2$

2. Методы электронной спектроскопии подтверждают существование на границе раздела полупроводник — диэлектрик структурных единиц  $SiO_x$ , где  $x < 2$ . Для границы раздела Si— $SiO_2$  толщина переходного слоя составляет 2—10 Å. По ряду свойств особенности наблюдаются до толщин 100—150 Å [36—44].

Реакции термического окисления германия детально исследованы для системы германий—сера [14]. Данные показывают, что скорость диффузии серы через слои дисульфида германия толщиной до 1 мкм не лимитирует процесс сульфидирования, при этом переходный слой составляет 100—200 Å и его толщина зависит от общей толщины окисла.

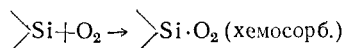
3. Слой термической двуокиси кремния находится в стеклообразном состоянии, структура которого описывается двумя уровнями порядка: ближним порядком, определяемым наличием тетраэдрических структурных единиц  $SiO_{4/2}$ , и набором нескольких типов образований из исходных структурных единиц, создающих кольцевые и спиральные структуры, внутри которых заключены микроскопические поры и протяженные каналы, по которым может проходить диффузия частиц кислорода [45—48].

Указанные особенности позволяют описать кинетическую модель реакции на границе полупроводник — диэлектрик при термическом окислении кремния. На рис. 2 показана область вблизи границы раздела, причем справа от геометрической границы расположен слой окисла, внутри которого мы выделили набор статистически распределенных микроскопических пустот, условно показанных в виде сфер. Часть из этих пустот занята молекулами окислителя  $A_2$ , состояние которых может быть описано как состояние свободной газообразной частицы, находящейся в объеме с линейным размером  $d$ . Переход частицы  $A_2$  из занятой в свободную полость и обратно описывается константами скорости  $k_1$  и  $k_{-1}$ .

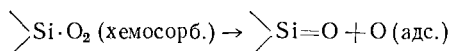
Особенность возникает тогда, когда полость расположена непосредственно на геометрической границе. Частица  $A_2$ , попав в такое положение, способна безактивационно вступить во взаимодействие с атомом полупроводника на поверхности кристалла Э, и константа скорости стадии, приводящей к образованию промежуточного соединения  $\text{Э}=\text{A}$ , будет

$k_2$ . Мы предполагаем, что на этом этапе характеристики химического взаимодействия частицы окислителя с атомом кристалла как для случая растворения в газ, так и для случая образования окисла будут одинаковы. Завершает процесс стадия встраивания промежуточного соединения ЭА в сетку структурных единиц окисла, которая характеризуется константами  $k_3$  и  $k_{-3}$ , а энергетика этой стадии  $\Delta H_{\text{solv}}$  определяет эффект сольватации частиц ЭА.

Для случая окисления кремния кислородом можно пояснить последовательность стадий таким образом [49—56]. Начальный этап взаимодействия отвечает хемосорбции молекул кислорода с образованием промежуточной формы адсорбции на поверхностном центре, который мы представим в виде дважды координированного кремния  $\text{Si}$ , что строго соответствует ориентации кристалла по плоскости (100):



Вторая стадия приводит к окончательной форме адсорбции



Это означает диссоциацию молекулы  $\text{O}_2$  в адсорбционном слое, причем один из атомов кислорода связан с данным поверхностным центром двойной связью. Форму адсорбционной связи атома кислорода указать трудно. Важно подчеркнуть, что в случае реакции на границе фаз кремний — двуокись кремния низка вероятность присутствия рядом двух свободных поверхностных центров, на которых могли бы образоваться одинаковые структуры  $\text{Si}=\text{O}$ . Вероятнее всего, в рассматриваемом

случае второй атом кислорода образует метастабильную адсорбционную связь с атомами сетки стекла, например, в виде перекисной группы  $\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}$ . Последующая стадия лимитирует скорость процесса и характеризует отрыв атома кремния от кристалла и предварительное встраивание его в сетку двуокиси кремния



Завершает процесс окисления стадия образования структурной единицы  $\text{SiO}_{4/2}$ :



Таким образом, изложенная модель в основных чертах соответствует последовательности стадий (1)—(3), рассмотренной в начале статьи, и общее кинетическое уравнение для скорости процесса термического окисления можно записать в виде (4). Так как растворимость частиц  $A_2$  в окисле, как правило, мала, т. е.  $\frac{k_1}{k_{-1}} [A_2] \ll 1$ , и обычно  $[A_2] = \kappa p_{A_2}$ , где  $\kappa$  — коэффициент Генри и  $p_{A_2}$  — парциальное давление частиц  $A_2$  в газе, то

$$\omega_2 = k_2 k_1 \kappa p_{A_2} / (k_2 + k_{-1}) \quad (22)$$

Важными являются два частных случая. В области невысоких температур, когда  $k_2 \ll k_{-1}$ , выражение (22) упрощается:

$$\omega_2 = k_2 k_1 \kappa p_{A_2} / k_{-1} \quad (23)$$

В области высоких температур  $k_2 \gg k_{-1}$ :

$$\omega_2 = k_1 \kappa p_{A_2} \quad (24)$$

Рассмотренные случаи отвечают лимитированию реакций на границе раздела полупроводник — окисел (уравнение (23)) и медленному подводу частиц  $A_2$  к границе раздела (уравнение (24)). В последнем случае  $p_{A_2}$  отвечает равновесному давлению, соответствующему концентрации окислителя, растворенного в слое, прилежащем к границе раздела полупроводник — окисел.

### IX. СОПОСТАВЛЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Основные характеристики процесса растворения  $O_2$  в двуокиси кремния исследовались и обсуждались в работах [24, 57—59]. Следует отметить, что теплота растворения составляет  $\sim 0,7$  ккал/моль, а значение  $\kappa = 0,0017$  при  $900^\circ C$ . В работах [34, 35, 58] было показано, что скорости окисления кремния по параболически-временному закону и скорости проницаемости  $O_2$  через  $SiO_2$  практически совпадают, и в наших обозначениях константа может быть представлена:

$$k_1, \text{ см}^2 \cdot \text{с} = 2,8 \cdot 10^{-4} \exp(-27,6/RT) \quad (25)$$

В выражении (23) отношение  $k_1/k_{-1}$  представляет константу адсорбционного равновесия  $a^k = \frac{k_1^0}{k_{-1}^0} \exp(q_2/RT)$ . Мы предполагаем, что теплота

адсорбции  $O_2$  на границе раздела  $Si-SiO_2$  равна теплоте адсорбции кислорода при заполнении выше монослойного.

Тогда, воспользовавшись выражением (8), в котором  $d$  положим равным  $4 \text{ \AA}$ , мы можем определить предэкспоненциальный множитель  $C_T$  в выражении (23):

$$C_T = \frac{kT}{h} n_s a_{ок} \quad (26)$$

Здесь  $k$  — константа Больцмана,  $h$  — константа Планка,  $T$  — абсолютная температура,  $n_s$  — концентрация активных мест на поверхности кремния, отвечающая среднестатистической плотности полостей на геометрической границе раздела, заполненных молекулами кислорода и  $a_{ок} \approx 10^{-2} \text{ см}^3/\text{моль}$ . Для типичных случаев растворимость  $O_2$  в двуокиси кремния составляет  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  [34, 36, 57] или  $1,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ , т. е. из (23) и (26) получим  $C_T = 9 \cdot 10^{21} \text{ ат/см}^2 \cdot \text{с}$ . Эта величина близка к значению, определенному из данных Ван-дер-Мюлена [60] —  $7,6 \cdot 10^{22} \text{ ат/см}^2 \cdot \text{с}$ .

Энергия активации процесса для случая, определяемого соотношением (23), может быть рассчитана

$$H_{2K}^\ddagger = H_{2T}^\ddagger - \Delta H_{\text{сolv}} - q_2 \quad (27)$$

где  $H_{2T}^\ddagger$  — энергия активации реакции образования газообразной молекулы в данном случае  $SiO$ .

В отличие от ранее рассмотренных случаев растворения полупроводников в растворах электролитов и молекулярных жидкостей применение понятия энергии сольватации для процессов термического окисления нуждается в пояснениях. В рамках определения понятие энергии сольватации отвечает величине энергии, выделяющейся при переносе частицы данного сорта из вакуума в интересующую нас среду. В том случае, когда продукт реакции растворения имеет тот же химический состав, что и среда, эта величина эквивалентна теплоте испарения или теплоте сублимации. Для большинства полярных и молекулярных растворов времена молекулярной релаксации среды столь малы, что можно считать активированный комплекс или промежуточное соединение, возникающее в процессе реакции растворения, сольватированными полностью, и для расчета энергии активации реакции можно пользоваться соотношением (15). Однако в реакциях термического окисления полупроводников скорости структурной релаксации соизмеримы со скоростью

химической реакции на границе раздела фаз, и формально это означает, что промежуточный продукт реакции сольватирован лишь частично. Данную особенность хорошо поясняет ранее приведенная схема, описывающая процесс окисления кремния.

В то время, как в объеме окисла атомы кремния имеют четверную координацию, промежуточное соединение, образующееся на стадии, лимитирующей процесс, имеет лишь двойную координацию. Это — особенность всех рассматриваемых реакций термического окисления полупроводников. Воспользовавшись тем, что для систем с ковалентным типом связи приближение ближайших соседей является вполне точным, можно произвести расчеты энергии сольватации промежуточных продуктов в рассматриваемых реакциях. Легко видеть, что интересующая нас величина  $\Delta H_{\text{solv}}$  есть

$$\Delta H_{\text{solv}} = H_{\text{Э=O}} - 2H_{\text{Э-O}} \quad (28)$$

где  $H_{\text{Э=O}}$  — энергия двойной связи в молекуле  $\text{Э=O}$  (например, в  $\text{SiO}$ ), а  $H_{\text{Э-O}}$  — энергия одинарной связи  $\text{Э-O}$  (например,  $\text{Si-O}$ ). Воспользовавшись данными для систем германий — сера [3, 61], германий — кислород [3, 61] и кремний — кислород [34], мы получили значения  $\Delta H_{\text{solv}}$ , которые приводятся в таблице. Видно, что энергии сольватации наиболее велики для системы кремний — кислород. Качественно это означает, что указанная система характеризуется максимальной эффективностью встраивания атомов полупроводника в сетку стеклообразного диэлектрического слоя. Используя полученные величины и экспериментальные значения энергий активации для реакций растворения полупроводников в соответствующих газах [14, 16, 17, 62], можно рассчитать по выражению (27) энергии активации для реакций термического окисления полупроводников  $H_2^*$ , которые и приводятся в таблице.

Сопоставление с экспериментом можно провести для системы германий — сера на основании работы [14]. На примере этой системы можно убедиться, что в ряде реакций на границе фаз энтропия активации имеет большую величину, которой пренебрегать нельзя. В работе [14] показано, что природа энтропийного вклада в активацию поверхностного комплекса требует учета кооперативных эффектов в слое сульфида вблизи кристалла. Учет этого вклада произвести с высокой точностью трудно, но показано, что свободная энергия активации реакции сульфидирования с точностью  $\pm 8$  ккал/моль отвечает энергии активации растворения германия в парах серы. Так как  $\Delta H_{\text{solv}}$  для указанной системы составляет 7 ккал/моль, то такой вывод естествен.

Для системы германий — кислород приведенное в таблице значение является, по-видимому, первой оценкой величины энергии активации процесса окисления, определяемого реакцией на границе раздела. Для термического окисления кремния определена энергия активации для начальных стадий окисления, равная 53,7 ккал/моль [60], и показано, что в области 750—900°С энергия активации составляет 60 ккал/моль [63]. В указанных работах эксперименты проведены в условиях, когда процесс в большей степени определяется реакцией на границе фаз. Приведенные значения энергии активации хорошо соответствуют нашей оценке 52 ккал/моль.

При рассмотрении сольватации продукта реакции мы исходили из модели реакционного центра, охватывающего одну структурную единицу кристалла и одну структурную единицу диэлектрика. Такая модель процесса, очевидно, справедлива в области температур ниже температур размягчения стекла  $T_g$ . В ряде работ показано, что выше  $T_g$  в стекле резко rastormaживаются кинетические процессы переключения валентных связей и объем активирования часто составляет десятки структурных единиц [64]. В силу этих причин можно ожидать, что расчет теплоты сольватации по выражению (28) будет неточен.

Однако качественно ясно, что проведение реакции при температурах выше  $T_g$  может протекать не через промежуточный комплекс  $\text{ЭO}_{2/2}$ , а сразу на этапе разрыва связей  $\text{Э-Э}$  в активированном комплексе  $\text{Э}_{2/4}\text{ЭO}$

будет возникать структурная единица  $\text{ЭО}_{4/2}$ . Это означает, что теплота сольватации возрастает примерно вдвое, и в свою очередь энергия активации реакции на границе фаз будет существенно снижена. С данным обстоятельством, на наш взгляд, связано, например, снижение энергии активации процесса окисления с 60 ккал/моль при 750—950°С до 26,8 ккал/моль свыше 950°С [63]. К сожалению, значения температур размягчения не всегда определяются однозначно. Известно, что для кварцевого стекла  $T_g \approx 1157^\circ\text{C}$  [34], но есть основания считать, что для тонких слоев эта температура может быть ниже. Следует обратить внимание, что в условиях, когда реакция окисления протекает при температурах вязкого течения стеклообразного окисла, необходимо учитывать энтропийный вклад в активацию поверхностного комплекса [9, 13, 14].

\* \* \*

Анализ экспериментальных данных по кинетике реакций растворения полупроводников и кинетике термического окисления полупроводников показывает, что эти реакции характеризуются общей элементарной стадией, природа которой определяется актом активационного смещения поверхностного атома. Это позволяет получить кинетические характеристики процесса на границе раздела полупроводник — окисел при термическом окислении, зная характеристики растворения полупроводника в газовую фазу и сольватации промежуточного продукта реакции слоем окисла. Для ковалентных систем расчет теплот сольватации проводится на основе модели дважды координированного атома полупроводника в приближении ближайших соседей. Структурно-химическая теория кинетики реакций на поверхности полупроводников и релаксационных процессов в стеклообразных окислах обеспечивает единство подхода к реакциям окисления полупроводников.

Изложенный подход содержит в себе возможность построения атомно-молекулярной теории систем полупроводник — диэлектрик, имеющий определяющее значение для синтеза таких систем с заданными свойствами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Иоффе А. Ф. О физике и физиках. Л.: Наука, 1977, с. 94.
2. Левин А. А. Введение в квантовую химию твердого тела. М.: Химия, 1974.
3. Мюллер Р. Л. В сб.: Химия твердого тела. Изд-во Ленингр. ун-та, 1965, с. 9.
4. Репинский С. М. В сб.: Некоторые проблемы физики и химии поверхности полупроводников/Под ред. Ржанова А. В. Новосибирск: Наука, 1972, с. 9.
5. Белый В. И. В сб.: Некоторые проблемы физики и химии поверхности полупроводников/Под ред. Ржанова А. В. Новосибирск: Наука, 1972, с. 73.
6. Репинский С. М. В сб.: Элементарные физико-химические процессы на поверхности монокристаллических полупроводников/Под ред. Ржанова А. В. Новосибирск: Наука, 1975, с. 83.
7. Васильев Я. В., Люпов Б. М. В сб.: Элементарные физико-химические процессы на поверхности монокристаллических полупроводников/Под ред. Ржанова А. В. Новосибирск: Наука, 1975, с. 109.
8. Репинский С. М., Девятова С. Ф., Семенова О. И., Свешникова Л. Л. В сб.: Проблемы физической химии поверхности полупроводников/Под ред. Ржанова А. В. Новосибирск: Наука, 1978, с. 87.
9. Репинский С. М. Дис. на соискание уч. ст. доктора хим. наук, Ленингр. ун-т, 1979.
10. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1959, с. 273.
11. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л., Химия, 1973, с. 106.
12. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976, с. 50.
13. Репинский С. М., Ржанов А. В. Ж. физ. химии, 1978, т. 52, с. 3044.
14. Repinsky S. M., Semyonova O. I. Thin Solid Films, 1981, v. 75, p. 391.
15. Baklanov M. R., Repinsky S. M. Surface Sci., 1979, v. 88, p. 427.
16. Lever R. F., Wendt H. R. Ibid., 1970, v. 19, p. 435.
17. Oertel G., Weber E.-H. Phys. status solidi (a), 1977, v. 43, p. 141.
18. Бакланов М. Р., Репинский С. М., Кисель Ю. И., Попов В. П. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1978, т. 14, с. 160.
19. Мюллер Р. Л., Маркова Т. П., Репинский С. М. Вестник Ленингр. ун-та, сер. физики и химии. 1959, № 16, с. 106.
20. Репинский С. М., Елисеев В. М., Свешникова Л. Л. Ж. физ. химии, 1981, т. 55, с. 1737.

21. Елисеев В. М., Репинский С. М., Свешникова Л. Л. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1981, т. 17, с. 1529.
22. Девятова С. Ф., Лапухова Е. С., Репинский С. М. Кинетика и катализ, 1975, т. 16, с. 377.
23. Репинский С. М., Свешникова Л. Д. Электрохимия, 1978, т. 14, с. 1026.
24. Мямлин В. А., Плесков Ю. В. Электрохимия полупроводников. М.: Наука, 1965, с. 136.
25. Gerischer H. Z. phys. Chem., N. F., 1961, B. 27, S. 48.
26. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967, с. 490, 530.
27. Догондзе Р. Р., Чизмаджев Ю. А. Докл. АН СССР, 1963, т. 150, с. 333.
28. Репинский С. М., Кошелев К. К., Свешникова Л. Л. Электрохимия, 1973, т. 9, с. 1207.
29. Кришталик Л. И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1979.
30. Wagner C. J. Appl. Phys., 1958, v. 29, № 9, p. 43.
31. Gulbransen E. A., Andrew K. F., Bassart F. A. J. Electrochem. Soc. 1966, v. 113, p. 834.
32. Арсламбеков В. А., Казаринова И. Д., Горбунова К. М. Успехи химии, 1972, т. 41, с. 64.
33. Rosencher E., Straboni A., Rigo S., Amsel G. Appl. Phys. Letters, 1979, v. 34, p. 254.
34. Schaeffer H. A. J. Non-Crystal. Sol., 1980, v. 38/39, Pt 2, p. 545.
35. Revesz A. G. Phys. Stat. Sol. (a), 1980, v. 58, p. 107.
36. Lieske N., Hezel R. Thin Solid Films, 1979, v. 61, p. 197.
37. Morgen P., Onsgaard J. H., Tougaard S. Appl. Phys. Letters, 1979, v. 34, p. 488.
38. Garner C. M., Lindau J., Su C. Y., Pianetta P., Spicer W. E. Phys. Rev. B. 1979, v. 19, p. 3944.
39. Ishizaka A., Iwata S., Kamigaki Y. Surface Sci., 1979, v. 84, p. 355.
40. Chen M., Inder P., Batra J. P., Brundle C. R. J. Vac. Sci. Technol., 1979, v. 16, p. 1216.
41. Grunthaner F. J., Grunthaner P. J., Vasquez R. P., Lewis B. F., Maserjian J., Madhukar A. Phys. Rev. Letters, 1979, v. 43, p. 1683.
42. Ishizaka A., Seiichi Iwata. Appl. Phys. Letters, 1980, v. 36, p. 71.
43. Hubner K. J. Non-Cryst. Sol., 1980, v. 35/36, p. 1011.
44. Киселев В. Ф., Козлов С. Н. Поверхность, 1982, т. 1, № 2, с. 13.
45. Revesz A. G. Phys. status solidi, 1980, v. 57, p. 235.
46. Connell G. A. N., Lucovsky G. J. Non-Cryst. Sol., 1978, v. 31, p. 123.
47. Phillips J. C. Ibid., 1980, v. 35/36, p. 1157.
48. Gibson J. M., Dong D. W. J. Electrochem. Soc., 1980, v. 127, p. 2722.
49. Brennan D., Hayward D. O., Trapnell B. M. W. J. Phys. Chem. Sol., 1960, v. 14, p. 117.
50. Ludeke R., Koma A. Phys. Rev. Letters, 1975, v. 34, p. 1170.
51. Fujiwara K., Ogata H., Nishijima M. Solid State Commun., 1977, v. 21, p. 895.
52. Nishijima M., Miyamura M., Sakisaka Y., Onchi M. Ibid. 1978, v. 25, p. 457.
53. Stöhr J., Johansson L. I., Lindau J., Pianetta P. J. Vac. Sci. Technol., 1979, v. 16, p. 1221.
54. Bauer R. S., McMenamin J. C., Petersen H., Bianconi A. Phys. SiO<sub>2</sub> and Interfaces. Proc. Int. Top. Conf., Vorktoun Heights, New York, 1978, p. 401.
55. Wierenga P. E., Sparnaay M. J., Van Silfhout A. Surface Sci., 1980, v. 99, p. 59.
56. Munoz M. C., Martinez V., Tagle J. A., Sacedon J. D. J. Phys. C, Solid State Phys., 1980, v. 13, N 22, p. 4247.
57. Nerton F. J. Nature, 1961, v. 191, p. 701.
58. Deremus R. H. J. Phys. Chem., 1976, v. 80, p. 1773.
59. Meek R. J. Amer. Ceram. Soc., 1973, v. 56, p. 341.
60. Van der Meulen Y. J. J. Electrochem. Soc., 1972, v. 119, p. 530.
61. Тананаев И. В., Шпирт М. Я. Химия германия. М.: Химия, 1967.
62. Алгазин Ю. Б., Блюмкина Ю. А., Свитаев К. К. Ж. техн. физики, 1980, т. 50, с. 2152.
63. Васильев Я. В., Горш Л. Э., Ипатов Ю. А., Лохова И. В., Кузнецов Ф. А. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1980, т. 16, с. 2095.
64. Немилов С. В. Физика и химия стекла, 1976, т. 2, с. 193.
65. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону/Под ред. Кондратьева В. Н. М.: Наука, 1974.
66. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1975, с. 382.

Институт физики полупроводников  
СО АН СССР, Новосибирск