

УДК 541.135:669.23

*Л.В. Фомина, В.А. Батенков***Влияние активации иридиевого электролита на механизм электроосаждения иридия на арсенид галлия**

Гетероструктуры металл/полупроводник, обладающие униполярной проводимостью, являются основными элементами современных полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. Свойства этих гетероструктур определяют параметры полупроводниковых электронных устройств и их стабильность при работе в неблагоприятных условиях: при высокой температуре и ее резких перепадах, при больших (несколько порядков) токовых перегрузках, в космическом вакууме, в условиях сильной радиации и агрессивной атмосферы. Для создания быстродействующих, термически и коррозионно устойчивых полупроводниковых электронных устройств особый интерес представляют арсенид галлия и иридий. У арсенида галлия большая ширина запрещенной зоны (1,43 эВ при температуре 300 К), малая эффективная масса (0,067) и высокая подвижность электронов (до 8500 см²/(В·с)). Это допускает возможность работы приборов на основе арсенида галлия n-типа в области высоких температур (до 200–300 °С) и на предельно достижимых сверхвысоких частотах (десятки гигагерц). Иридий – электроположительный, исключительно коррозионноустойчивый, тугоплавкий металл с температурой плавления 2447 °С. В компактном состоянии он не растворяется в любых агрессивных водных растворах, включая царскую водку. Электродный потенциал для системы Ir/Ir³⁺ весьма высок (около 1 В). Но особенно ценной является близость коэффициентов линейного расширения иридия и арсенида галлия. Предполагается, что указанные свойства иридия и арсенида галлия должны обеспечить высокую стабильность работы созданных на их основе электронных устройств при больших токовых перегрузках и резких изменениях температуры.

Из-за высокой температуры кипения иридия (более 4000 °С) широко используемый метод вакуумного напыления металлов на полупроводники для иридия не пригоден. Учитывая высокий электродный потенциал иридия, ожидалось, что наносить его на полупроводник наиболее просто можно электроосаждением. Однако анализ литературных данных [1–4] и ранее проведенные нами ис-

следования [5] по электроосаждению иридия из водных электролитов иридирования, содержащих хлороводородную или сульфаминовую кислоту, свидетельствуют о плохой воспроизводимости процесса электроосаждения иридия из этих электролитов и низком выходе по току. Затруднения в электроосаждении иридия объясняются рядом причин. Во-первых, они, по-видимому, связаны с образованием ионами Ir³⁺ и Ir⁴⁺ очень прочных, инертных аквакомплексов и иных комплексных соединений, что уменьшает концентрацию свободных ионов иридия до ничтожно малых значений. Во-вторых, возможно одновременное присутствие в электролите многообразных по составу аквакомплексов и других комплексных соединений иридия в разных степенях его окисления: от трех до шести [6, 7]. В процессе электролиза их соотношение может неконтролируемо меняться, что влияет на эффективность тока и качество получаемого покрытия. В-третьих, разряд ионов иридия до нейтральных атомов, которые потом образуют кристаллическую решетку, происходит лишь из активных (возбужденных), наименее закомплексованных частиц иридия, концентрация которых очень мала и сильно зависит от целого ряда факторов.

Ясно, что для обеспечения должной эффективности и воспроизводимости процесса электроосаждения иридия необходимо увеличить в электролите концентрацию электрохимически активных частиц иридия, т.е. тех частиц, из которых катионы иридия будут способны катодно восстанавливаться до нейтральных атомов. Однако неясно, как это сделать, особенно при образовании иридием очень прочных аквакомплексов. В этом случае в водном растворе нельзя уменьшить концентрацию лиганда – молекул воды – и тем более заменить их. По-видимому, единственный путь активации и деструкции комплексов иридия – это изменение степени окисления комплексообразователя, т.е. ионов иридия, являющихся центральными атомами в комплексных соединениях.

Цель данной работы – поиск способов активации электролитов иридирования, чтобы увеличить выход иридия по току и стабили-

зировать процесс его электроосаждения на арсенид галлия.

Для активации электролита иридирования был опробован ряд способов воздействия на него, в частности, способы химического и электрохимического окисления и восстановления.

Химическое окисление и восстановление. Окислительная обработка электролита иридирования, содержащего 7,2 г/л иридия и 50 г/л сульфаминовой кислоты, проводилась следующим образом. К электролиту в двадцатикратном избытке добавлялся 30% раствор пероксида водорода. Затем избыток окислителя и воды удаляли из электролита кипячением его на водяной бане. Для выявления изменений в концентрации иридия (IV) и (III) было использовано амперометрическое микротитрование проб электролита при потенциале платинового электрода 0,8 В относительно насыщенного каломельного электрода [8, 9]. При определении концентрации иридия (IV) в качестве титранта использовался 0,0015 моль/л раствор иодида калия, фон – 1 моль/л раствор серной кислоты, при определении концентрации иридия (III) – 0,0015 г-экв/л раствор бихромата калия, фон – 10 моль/л раствор серной кислоты. Однако воспроизводимость результатов анализа была неудовлетворительной, поэтому невозможно было сделать уверенные заключения.

В качестве восстановителей применяли растворы муравьиной кислоты, формальдегида и газообразный оксид серы SO_2 , избыток которых затем удаляли кипячением. Для выявления изменений в концентрации иридия (IV) и иридия (III) в электролите было также использовано амперометрическое микротитрование. Однако воспроизводимость полученных результатов также была неудовлетворительной.

Электрохимическая обработка. Заключалась в пропускании через иридиевый электролит анодного или катодного тока. В качестве ячейки и рабочего электрода использовали платиновый тигель вместимостью 20 мл. Вспомогательный электрод – платиновая сетка, помещённая в сосуд с диафрагмой из пористого стекла. Воздействию подвергался водный электролит состава: соединения иридия (в расчете на металл) – 7,8 г/л, сульфаминовая кислота – 57,8 г/л. В него погружался сосуд со вспомогательным электродом. Плотность анодного тока составляла 0,3 мА/см², катодного тока – 0,1 мА/см² (относительно тигля). Плотность катодного тока была меньше, чтобы исключить восстановление ионов иридия до нейтральных атомов.

Время электролиза – 1, 2, 3 и более часов. После электрохимической обработки изменения в составе электролита оценивали спектрофотометрически по изменениям в поглощении света раствором электролита и по изменениям в форме катодных поляризационных кривых. Последние также позволяют судить об изменениях в механизме катодного восстановления иридия.

Для получения катодных поляризационных кривых использовалась трехэлектродная ячейка. Анодом служил платиновый тигель. Катод представлял собой пластинку из монокристаллического полупроводника – арсенида галлия – с проводником и омическим контактом, защищенными несколькими слоями химически стойкого лака [10]. Рабочая площадь катода составляла несколько квадратных миллиметров. Электрод сравнения – хлорсеребряный электрод в насыщенном растворе хлорида калия. Он соединялся с иридиевым электролитом через солевой мостик. Гальваностатическая поляризация арсенида галлия в иридиевом электролите проводилась на установке, которая позволяла изменять катодный ток в логарифмическом масштабе ступенями в 0,1 lg I через 3–8 с в диапазоне 10^{-7} – 10^{-3} А. Каждый раз получались две и более параллельных катодных кривых.

Поглощение света раствором иридиевого электролита исследовалось нами в интервале длин волн света 315–750 нм. Было найдено, что наибольшее поглощение света наблюдается при длине волны света в 315 нм, для которой при изменении общей концентрации соединений иридия С с 0,2 до 1,0 г/л выполняется закон Бугера-Ламберта-Бера: $D = -0,0005 + 1,16 C$.

Анодная обработка электролита при неизменной общей концентрации иридия увеличивает светопоглощение раствора. После пропускания через электролит объемом 10 мл суммарного количества анодного тока, равного 310 Кл, увеличение его светопоглощения соответствует росту концентрации светопоглощающих частиц в электролите примерно на 60%. Катодная обработка в 200 Кл, наоборот, уменьшает их содержание в исходном растворе на 5%. Эти результаты позволяют сделать заключение, что светопоглощение иридиевого электролита при длине волны света 315 нм связано с соединениями иридия (IV). Получается, что их в исходном растворе примерно в десять раз меньше, чем соединений иридия (III). Анодное окисление исходного электролита, содержащего преимущественно соединения иридия (III), многократно увеличивает в нем концентрацию соединений иридия (IV).

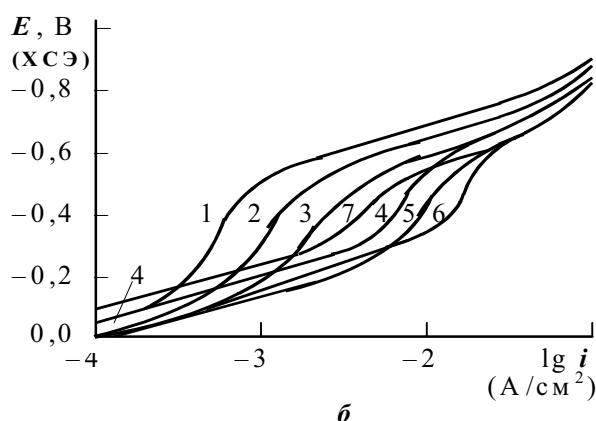
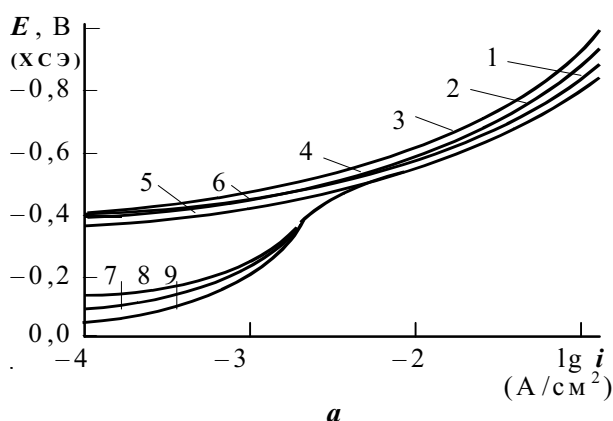
При катодной обработке, когда в исходном электролите происходит восстановление небольших количеств иридия (IV) до иридия (III), изменения в концентрации невелики. Изменения вида катодных кривых, описывающих взаимосвязь $E-\lg i$ при поляризации арсенида галлия в иридиевом электролите (рис.), также подтверждают такое заключение.

Порядок проведения поляризационных исследований был следующим. Сначала катодные поляризационные кривые были получены для исходного, необработанного электролита (рис., б, кривая 1) и сразу после обработки его анодным током в течение 1, 3 и 8 часов (рис., б, кривые 2, 3 и 4). Затем взаимосвязь $E-\lg i$ была определена после выдержки анодно обработанного электролита в течение 1, 3 и 18 часов (рис., б, кривые 5, 6 и 7). В следующей серии экспериментов сначала проводилась обработка электролита катодным током плотностью $0,1 \text{ mA/cm}^2$ в течение 1, 3, 6 часов с получением каждый раз катодных поляризационных кривых (рис., а, кривые 1, 2, 3). Далее они получались после выдержки катодно обработанного электролита в течение 1, 3, 16 часов (рис., а, кривые 4, 5, 6). В заключение, с целью сравнения, электролит снова был подвергнут анодной обработке в течение 1,3 часа, выдержан сначала 2 часа и в конце 24 часа с изучением каждый раз зависимости $E-\lg i$ (рис., а, кривые 7, 8, 9).

Полученные результаты свидетельствуют, что механизм катодного восстановления иридия на арсениде галлия в случае анодной обработки электролита отличается от механизма его восстановления после катодной

обработки электролита. Так, после катодной обработки иридиевого электролита катодные кривые вне зависимости от времени обработки одинаково смещены в область меньших потенциалов и имеют одинаковый, монотонный вид, который не изменяется от времени последующей выдержки электролита (рис., а, кривые 1-4 и 5, 6). Это смещение, которое для начальных значений электродного потенциала составляет до $-0,4 \text{ В}$, вполне объяснимо, если полагать, что в электролите в основном существуют электроактивные соединения и ионы иридия (III). В окислительно-восстановительной системе – соединения и ионы иридия (IV) / соединения и ионы иридия (III) – первые представляют окислитель Ox, последние – восстановитель Red. Уменьшение концентрации электроактивных частиц окислителя со значительным одновременным возрастанием концентрации электроактивных частиц восстановителя будет приводить к значительному уменьшению их соотношения и, следовательно, к уменьшению электродного потенциала этой системы. Для смещения в $-0,4 \text{ В} = 0,059 \lg [\text{Ox}]/[\text{Red}]$ это уменьшение соотношения $[\text{Ox}]/[\text{Red}]$ будет составлять около шести порядков при участии в реакции одного электрона.

В отличие от катодной обработки анодное окисление иридиевого электролита сдвигает начальные участки катодных кривых в положительную область. Анодные кривые имеют S-образную форму. Естественно предполагать, что их начальный участок, отсутствующий после катодной обработки электролита, свя-



Катодные кривые при поляризации арсенида галлия в иридиевом электролите:

а – обработка электролита катодным током:

1, 2, 3 – соответственно

1, 3, 6 часа; 4, 5, 6 – выдержка электролита после обработки 1, 3, 16 часов; 7 – после анодной обработки электролита 1,3 часа; 8, 9 – выдержка электролита 2 и 24 часа; б – обработка электролита анодным током: 1 – исходный раствор; 2, 3, 4 – обработка анодным током 1, 3, 8 часов;

5, 6, 7 – выдержка электролита 1, 3, 18 часов

зан с электровосстановлением иридия (IV) до иридия (III). С увеличением времени анодной обработки электролита предельное значение плотности тока этого участка растет (рис., б, кривые 1–4). Прохождение 310 Кл анодного электричества через раствор приводит к увеличению предельного тока почти на порядок. Последующая выдержка электролита постепенно уменьшает этот ток, но не полностью. После проведения ряда электроосаждений иридия на полупроводник из такого электролита и выдержки его отмечаются некоторые колебания в увеличении или уменьшении тока восстановления Ir(IV) в Ir(III). Это можно объяснить выработкой активных в электроосаждении форм иридия, изначально полученных в электролите, и прочностью и инертностью других вновь образующихся комплексных частиц иридия.

При более высоких плотностях тока преобладает катодное восстановление ионов иридия непосредственно до нейтральных атомов. Конкурирующее параллельное восстановление водорода, растущее с увеличением плотности тока, нивелирует различия в кинетике восстановления частиц иридия (IV) и иридия (III) при плотности тока более 10 мА/см². Поэто-

му выше этой плотности тока вид предварительной электрохимической обработки иридиевого электролита не сказывается на ходе и положении участка катодной поляризационной кривой.

Эксперименты по электроосаждению иридия на арсенид галлия показали, что предварительная электрохимическая обработка электролита не всегда однозначно сказывается на качестве получаемых иридиевых покрытий. После предварительной катодной обработки электролита покрытия с металлическим блеском, хорошего качества получаются в 65% случаев. Интервал плотностей катодного тока электроосаждения иридия в этом случае составляет 1–40 мА/см². Предварительная анодная обработка электролита позволяет получить лишь 30% осадков иридия с металлическим блеском удовлетворительного качества.

Увеличение времени электроосаждения иридия не позволяет получать иридиевые покрытия толщиной более 0,3 мкм и уменьшает выход иридия по току. Повышение температуры электролита способствует улучшению качества иридиевых покрытий. Однако выход иридия по току не превышает 1%.

Литература

1. Грилихес С.Я., Тихонов К.И. Электролитические и химические покрытия. Теория и практика. Л., 1990.
2. Попович Т. Н. Электроосаждение иридия // Электрохимическое осаждение и применение покрытий драгоценными и редкими металлами. Харьков, 1972.
3. Вячеславов П.М. Гальванотехника благородных и редких металлов. Л., 1970.
4. Ямпольский А. М. Электролитическое осаждение благородных и редких металлов. Л., 1971.
5. Батенков В.А., Фомина Л.В., Панов Я.Г. Электроосаждение иридия на арсенид галлия // Известия АГУ. 1996. Вып. 1.
6. Аналитическая химия платиновых элементов / Под ред. С.И. Гинзбурга М., 1972.
7. Гинзбург С.И., Фомина Т.А., Евстафьева О.Н. О трехядерном комплексном оксосульфате иридия (IV; IV, III) // ЖНХ. 1974. Т. XIX. №5.
8. Захаров В.А., Сонгина О.А., Айтхожаева Т.А. Определение иридия (III) амперометрическим титрованием некоторыми окислителями // ЖАХ. 1977. №9.
9. Захаров В.А., Сонгина О.А., Айтхожаева Т.А. Амперометрическое титрование иридия (IV) иодидом калия // ЖАХ. 1975. №7.
10. Технология полупроводниковых приборов: Методические указания к лабораторным работам по спецкурсу / Сост. Б.П. Шипунов. Барнаул, 1991.