

С.В. Темерев, Г.М. Мокроусов

Нетермическая активация анодного растворения InAs

При электрорастворении металлов и сплавов область диффузионной кинетики часто используется для выравнивания поверхности. Эффект полирования при этом достигается из-за различия скоростей растворения выступов и впадин на реальной поверхности твердого тела [1].

Чтобы перевести процесс растворения в диффузионную область, необходимо увеличить скорости кинетических стадий гетерогенной реакции, например, твердофазного окисления атомов полупроводника. Скорость окисления увеличивают, вводя в электролит для полирования химический окислитель. Для быстрого растворения образовавшихся в результате окисления поверхностных соединений используют активные лиганды.

Одним из способов ускорения химических реакций является повышение концентрации активных частиц в растворе, другим – уменьшение высоты энергетического барьера гетерогенной реакции путем различных физических воздействий на электрохимическую систему. Ранее было установлено, что освещение существенно не влияет на вид потенциодинамических кривых анодного растворения арсенида индия в этиленгликолевых растворах серной кислоты [2], поэтому в данной работе исследовано влияние постоянного магнитного поля на потенциодинамические кривые анодного растворения арсенида индия. Практическая цель – обоснование выбора метода нетермической активации электрорастворения арсенида индия для замены известного метода механической активации анодного полирования [3].

Объект исследования – n-InAs (111)В с концентрацией носителей $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. На нерабочую поверхность (111)А химически осаждался никель. Площадь рабочей поверхности составляла около $0,5 \text{ см}^2$. С целью соответствия геометрической и реальной площадей пластины арсенида индия перед каждым опытом готовили следующим образом:

- 1) механическое шлифование абразивом МЗ для снятия дефектов с поверхности;
- 2) отмывание следов абразива;
- 3) удаление нарушенного слоя в быстром травителе;
- 4) механическое полирование алмазной пастой АСМ 1;

5) очистка от абразива, промывка в трех порциях четыреххлористого углерода и обработка в его парах;

6) химико-динамическое полирование со скоростью около 1 мкм/мин в безводном травителе в течение 20 мин для окончательного удаления нарушенного слоя;

7) промывка в спирте.

В результате величина микронеровностей не превышала $\pm 0,05 \text{ мкм}$. Нерабочей стороной пластина прижималась к золотой пластине, соединенной с медным анодом, и приклеивалась пищеинном. Края образца и поверхность меди тщательно защищали от раствора. Анод и катод (алюминий) имели форму коаксиальных цилиндров ($R/r = 3$). В кольцевой канал помещали этиленгликолевый электролит, содержащий нитрат аммония и молочную кислоту (40%, 80%, водную, ХЧ). Состояние поверхности арсенида индия контролировали перед поляризацией по стационарному потенциалу относительно насыщенного каломельного электрода.

Потенциодинамическая поляризация арсенида индия проводилась линейно со скоростью развертки потенциала 10, 80, 400 мВ/с с помощью потенциостата П-5827М с расширенной разверткой потенциала.

Гальваностатические кинетические кривые получены с помощью гальваностата. Напряжения между анодом и катодом контролировали вольтметром ВК 7–9 и записывали однокоординатным самописцем КСП-4М.

Постоянное магнитное поле создавалось электромагнитом ЭМ-1(СФТИ), который питали два УИП-1. Расстояние между полюсами составляло 55 мм. Магнитная индукция в зазоре определялась теслаамперметром Ф4354/1 и при максимальном токе подмагничивания 600мА была около 1,2 Тл. Для озвучивания электролита перед поляризацией использовали ультразвуковой диспергатор типа УЗДН (22 кГц, 400 Вт, 15 мин, 200 °С).

Дисперсия адекватности и коэффициент корреляции определены численным методом на ЭВМ [4].

Как и для растворов серной кислоты [2], при поляризации арсенида индия в этиленгликолевых растворах нитрата аммония с различ-

Таблица 1

Результаты обработки потенциодинамических (80мВ/с) анодных кривых поляризации арсенида индия (111)В в электролите: 0,5 моль/л NH₄NO₃ + 0,5 моль/л C₃H₆O₃ + этиленгликоль

№ п/п образ-ца	Условия эксперимента	Коэффициенты в уравнении Тафеля $\eta = a + blgi$		Дисперсия адекватн.
		a, В	b, В	Коэффициент корреляции
1	J = 100мА В = 300...330 мТл $\varphi_1 = -0,8В; \varphi_2 = -0,7В$	0,65±0,03	0,114±0,007	0,0004 0,946
	J = 0 $\varphi_1 = 0,01 В; \varphi_2 = 0,03В$	0,76±0,03	0,151±0,008	0,0009 0,872
2	J = 100мА В = 300...330мТл $\varphi_1 = 0,06 В; \varphi_2 = 0,01 В$	0,57±0,02	0,098±0,005	0,0002 0,973
	J = 0 $\varphi_1 = 0,06 В; \varphi_2 = 0,09В$	0,61±0,02	0,110±0,006	0,0004 0,944
3	J = 300мА В = 420...440мТл $\varphi_1 = 0,06 В; \varphi_2 = 0,07 В$	0,57±0,02	0,102±0,005	0,0002 0,969
	J = 0 $\varphi_1 = 0,06 В; \varphi_2 = 0,07В$	0,56±0,02	0,095±0,004	0,0001 0,987
4	J = 500мА В = 980...1000мТл $\varphi_1 = -0,04В; \varphi_2 = -0,04В$	0,44±0,04	0,078±0,009	0,0005 0,912
	J = 0 $\varphi_1 = -0,05В; \varphi_2 = -0,02В$	0,388±0,04	0,07±0,01	0,0006 0,874
5	Озвучивание электролита* в течение 15 мин (22кГц, 400Вт, 20°С) $\varphi_1 = 0,20 В; \varphi_2 = 0,22 В$	0,65±0,04	0,119±0,009	0,0005 0,918
	Без обработки $\varphi_1 = 0,20 В; \varphi_2 = 0,22 В$	0,72±0,03	0,128±0,007	0,0003 0,949

*Раствор 0,5 моль/л NH₄NO₃ в 100%-ной молочной кислоте.

ными концентрациями молочной кислоты на анодных кривых отмечаются два предельных тока. Первый – вблизи 0,5–1 В, второй – при анодном перенапряжении около 8–10 В. Общий вид S-образных потенциодинамических кривых, полученных в области первого предельного анодного тока, не меняется от воздействия магнитного поля. Величины пиков анодного тока изменяются в магнитном поле незначительно. Наклоны тафелевских прямых незначительно уменьшаются в магнитном поле (табл. 1), но для образцов 3, 4 такое заключение неочевидно, хотя эксперименты проведены достаточно тщательно. Для поляризации образца №5 использован безводный электролит, предварительно озвученный ультразвуком в течение 15 мин при температуре 200 °С. Наклон тафелевского участка (табл. 1) и омическое сопротивление электролита (табл. 2) уменьшаются более чем на 30% для раствора,

активированного ультразвуком. Эффект сохраняется в течение длительного времени. Вероятно, после активирования увеличивается константа ионизации молочной кислоты. Увеличение концентрации активных лигандов, по-видимому, способствует растворению продуктов окисления арсенида индия и, уменьшая тем самым энергетический барьер переноса электрона через границу полупроводник/электролит, облегчает электрохимическое окисление его атомов. Такое предположение подтверждается уменьшением наклона прямой участка омической поляризации анодной кривой для активированного электролита (образец 5 в табл. 1).

Увеличение амплитуды поляризующего напряжения до 15В и скорости его развертки до 400 мВ/с не искажает общего вида поляризационных кривых (рис. 1). Примерно при тех же перенапряжениях как в отсутствие маг-

Результаты обработки потенциодинамических (80мВ/с) анодных кривых поляризации арсенида индия (111)В в электролите: 0,5 моль/л NH_4NO_3 + 0,5 моль/л $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ + этиленгликоль

№ п/п образца	Условия эксперимента	Коэффициенты в уравнении $\eta=A+Bi$		Дисперсия адекватн.
		A, В	B, Ом	Коэффициент корреляции
1	J = 100мА B = 300...330 мТл $\varphi_1 = -0,08\text{В}$; $\varphi_2 = -0,7\text{В}$	0,330±0,001	42,6±0,1	0,0000 0,999
	J = 0 $\varphi_1 = 0,01\text{В}$; $\varphi_2 = 0,03\text{В}$	0,266±0,008	47,48±0,09	0,0000 0,999
2	J = 100мА B = 300...330мТл $\varphi_1 = 0,06\text{В}$; $\varphi_2 = 0,09\text{В}$	0,285±0,004	47,1±0,4	0,0000 0,995
	J = 0 $\varphi_1 = 0,06\text{В}$; $\varphi_2 = 0,09\text{В}$	2592±0,0007	51,66±0,08	0,0000 0,999
3	J = 300мА B = 420...440мТл $\varphi_1 = 0,06\text{В}$; $\varphi_2 = 0,07\text{В}$	0,252±0,001	67,4±0,3	0,0000 0,999
	J = 0 $\varphi_1 = 0,06\text{В}$; $\varphi_2 = 0,07\text{В}$	0,230±0,002	73,7±0,6	0,0000 0,999
4	J = 500мА B = 980...1000мТл $\varphi_1 = -0,04\text{В}$; $\varphi_2 = -0,04\text{В}$	0,356±0,02	82,3±6,6	0,0007 0,872
	J = 0 $\varphi_1 = -0,05\text{В}$; $\varphi_2 = -0,02\text{В}$	0,207±0,001	54,6±0,1	0,0000 0,999
5	Озвучивание электролита в течение 15 мин (22кГц, 400Вт, 20°C) $\varphi_1 = 0,20\text{В}$; $\varphi_2 = 0,22\text{В}$	0,1789±0,0003	196,2±0,1	0,0000 0,999
	Без обработки $\varphi_1 = 0,20\text{В}$; $\varphi_2 = 0,22\text{В}$	0,1875±0,0005	280,7±0,3	0,0000 0,999

Примечание: J-ток подмагничивания; B-магнитная индукция; φ_1, φ_2 - стационарные потенциалы соответственно до и после анодной поляризации.

нитного поля, так и при токах подмагничивания 100–500 мА на поляризационных кривых воспроизводится второй предельный анодный ток. Зависимость величины последнего от магнитной индукции имеет, вероятно, экстремальный характер. Эффективность тока анодного растворения арсенида индия в магнитном поле существенно не изменяется и составляет 133...150% (определена из убыли массы образцов после поляризации и рассчитана для 6 фарадеев).

Таким образом, можно заключить, что нетермическая активация анодного растворения постоянным магнитным полем не приводит к значительным изменениям в анодном поведении арсенида индия. Предварительная обработка раствора ультразвуком активирует его. В таком активированном электролите не только существенно снимаются затруднения, свя-

занные с ионизацией атомов полупроводника, но и уменьшается омическое падение напряжения в растворе.

Основное влияние магнитного поля на электрохимическую систему при гальваностатической поляризации выражается в движении электролита в кольцевом канале, как представлено в таблице 3. Объемная сила, действующая на элемент объема электролита, аналогична силе Лоренца и пропорциональна векторному произведению силы тока на магнитную индукцию. С увеличением магнитной индукции возрастает скорость вращения электролита (более чем в 2 раза) пропорционально концентрации активных частиц электролита, т.е. молочной кислоты, от 40 до 100%.

Таким образом, электроперенос в магнитном поле существенно зависит от общей

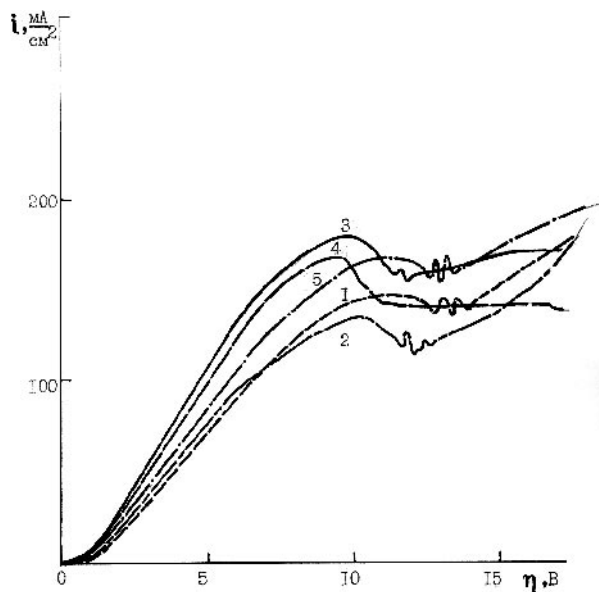


Рис. 1. Потенциодинамические (400 мВ/с) кривые анодной поляризации арсенида индия (III)В. Электролит: 1 моль NH_4NO_3 + 1 моль $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ + остальное до 1 л этиленгликоля. Ток подмагничивания (эффективность тока): 1 – 100мА (147%); 2 – 200мА (145%); 3 – 300 мА (138%); 4 – 400 мА (133%); 5 – 460 мА (150%)

концентрации электроактивных частиц в растворе электролита.

На кинетических кривых (рис. 2) четко воспроизводятся два пика напряжения между анодом и катодом: первый – около 1 мин, второй – 2,5 мин. Эти пики связаны с последовательными превращениями фазовых продуктов на по-

Таблица 3

Зависимость скорости вращения электролита от магнитной индукции и концентрации молочной кислоты. Плотность тока 80 мА/см²

J, мА	В, мТл	Скорость вращения электролита, об/мин	
		1	2
100	300...330	–	1,5
200	360...380	–	2,0
300	420...440	1,0	2,2
400	750...770	1,5	3,0
500	980...1000	2,2	4,5
600	1180...1200	3,0	6,0

Примечание: 1 – 0,5 моль NH_4NO_3 + 5,5 моль/л $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (80%-ная, водная, плотность 1,237 г/см³) + этиленгликоль до 1 л; 2 – 0,5 моль NH_4NO_3 + остальное до 1 л $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (100%-ная, плотность 1,283 г/см³).

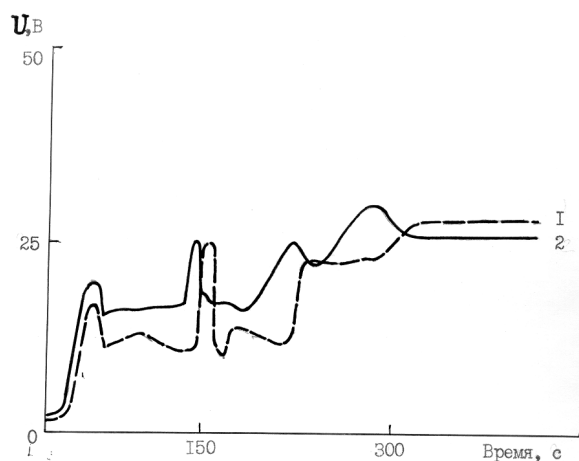


Рис. 2. Кинетические кривые гальваностатической (80 мА/см²) поляризации арсенида индия (III)В в электролите состава: 0,5 моль NH_4NO_3 + 0,5 моль $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ + остальное до 1 л этиленгликоля: 1 – ток подмагничивания равен нулю; 2 – ток подмагничивания равен 400 мА

верхности электрода и доокислением атомов полупроводника до индия (III) и мышьяка (III). Влияние магнитного поля заключается в смещении пиков во времени. Подобное смещение пиков на кинетических прямых в постоянном магнитном поле установлено для металлов в водных растворах [5]. Колебания напряжения при 170...300 с связаны, вероятно, с пробойными явлениями в слое элементарного мышьяка (0) на границе оксид/полупроводник. После 5 мин гальваностатическое растворение арсенида индия стабилизируется. Причем постоянное магнитное поле уменьшает напряжение более чем на 5%. Хотя постоянное магнитное поле и активирует диффузионные процессы при растворении полупроводника, отрицательно влияет на качество полирования арсенида индия. Ослабление полирующего эффекта связано, во-первых, с увеличением температуры на межфазной границе и, во-вторых, с турбулизацией гидродинамического слоя из-за его перестройки.

Таким образом, постоянное магнитное поле ускоряет диффузионные стадии гетерогенной реакции растворения полупроводника, уменьшая эффект полирования поверхности. Для нетермической активации процесса полирования перспективно использовать ультразвук. При этом электрохимическая и ультразвуковая обработки должны быть разделены во времени или же необходимо применять ультразвук в докавитационном режиме.

Литература

1. Faust C.L. Electropolishing / Metal Finishing. 1982. №7.
2. Анодное растворение арсенида индия в этиленгликолевых растворах серной кислоты / В.А. Батенков, С.В. Темерев, А.А. Горн // Деп. в ОНИТЭ-ХИМ 27.11.84 г. №1099хп-84.
3. A electropolishing Technique for Germanium and Silicon / M.V. Sullivan, K.L. Klein, P.M. Finne, L.A. Pompliano, G.A. Kolb // J. Electrochem. Soc. 1963. 110. №5.
4. Джонсон К. Численные методы в химии. М., 1983.
5. Железцов А.В. Исследование влияния магнитного поля на вольтамперные характеристики растворов с твердыми электродами // Электронная обработка материалов. 1983. №1.