

УДК 535.361+539.2+541.135:669.23

С.А. Безносюк, Л.В. Фомина

Моделирование строения сульфаматных аквакомплексов иридия (IV, III) и механизмов их активации в электрохимическом осаждении металла на поверхность арсенида галлия

Введение. Параметры полупроводниковых электронных устройств, их стабильность при работе в неблагоприятных условиях во многом определяются свойствами гетероструктур металл-полупроводник. В качестве высокостабильных СВЧ диодов особый интерес представляют контакты Ir-GaAs *n*-типа. 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 частотах в десятки ГГц. Иридий – электроположительный, исключительно коррозионноустойчивый, твердый, тугоплавкий металл. В компактном состоянии он не растворяется в любых агрессивных водных растворах, включая царскую водку. Атом иридия имеет электронную конфигурацию (Xe)4f¹⁴5d⁷6s². Значительная роль релятивистских эффектов и эффектов многоэлектронной корреляции до сих пор делают невозможными прикладные квантово-химические расчеты его комплексных соединений. Для них применяются только качественные квантово-химические модели.

Согласованность кристаллических структур и близость коэффициентов линейного расширения материалов – иридия и арсенида галлия – способствуют высокой термической стабильности диодных структур на их основе. Характеристики этих структур зависят от свойств промежуточного слоя соединений между металлом и полупроводником. В зависимости от условий обработки поверхности полупроводника и нанесения металла между ними образуется контактный нанослой различного состава и пространственного строения.

При изготовлении барьерных структур важными являются две стадии. Это прежде всего заключительная стадия обработки поверхности полупроводника (травление и промывка), которая является определяющей в формировании первичной пленки поверхностных соединений. И, наконец, стадия нанесения атомов металла

на обработанную пленочную поверхность полупроводника, когда качество получаемых металллических покрытий определяется особенностями механизмов нанесения атомов металла на обработанную поверхность полупроводника и включения их в промежуточный слой создаваемых наноскопических гетероструктур.

Использование халькогенной пассивации в растворах на стадии обработки поверхности полупроводника влечет за собой улучшение электрофизических характеристик контактов металл-полупроводник [1]. Эффект пассивирования связывается с заметным уменьшением, а часто и с полным исчезновением аморфного окисного слоя на границе металл-полупроводник и заменой его на упорядоченный слой халькогенидов галлия и мышьяка толщиной 0.7–1.5 нм.

Нами было обнаружено улучшение электрофизических параметров контакта Ir-GaAs при предварительном сульфидировании [2] и при обработке в растворах селенита натрия [3] поверхности полупроводника в отличие от кислотной и перекисной обработок арсенида галлия [4]. В рамках термодинамики и квантово-топологического подхода была построена физико-химическая модель формирования наноскопической слоевой структуры халькогенидов мышьяка и галлия и показана возможность формирования упорядоченных нанослоев халькогенидов на поверхностях GaAs (111), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) в основном за счет связей атомов халькогенов с атомами галлия [5].

Что касается второй технологической стадии, то из-за высокой температуры кипения иридия (более 4000 °С) широко используемый метод вакуумного напыления металлов на полупроводники для иридия непригоден. В эксперименте мы использовали электроосаждение иридия на арсенид галлия в гальваностатическом режиме из ряда разных по составу электролитов, с содержанием соединений иридия от 0.05 до 40 ммоль/л.

Стадия электрохимического выделения металла состоит из последовательных этапов: 1) диффузии разряжающихся ионов из объема

раствора электролита на границу двойного электрического слоя (ДЭС) приэлектродного пространства; 2) деструкции сложных ионов в области ДЭС; 3) разряда простого иона металла на поверхности электрода до нуль-валентного состояния с формированием металлического адсорбционного слоя.

Экспериментально показано [6, 7], что наиболее пригодным для получения качественных иридиевых покрытий является сульфаматный электролит, получаемый растворением металла на переменном токе в растворе сульфаминовой кислоты по методике [6]. Наиболее часто использованный для электроосаждения иридия на арсенид галлия состав электролита: 7,2 г/л соединений иридия в расчете на металл и 50 г/л кислоты [8].

Сложности на этой технологической стадии связывают с образованием ионами иридия прочных, инертных моно- и полиядерных аквакомплексов, иных комплексных соединений и присутствием в электролите одновременно соединений иридия в разных степенях окисления [9]. В процессе электролиза их соотношение может меняться, что влияет на эффективность процесса и качество получаемого иридиевого покрытия. Качественная квантово-химическая модель процесса восстановления иридия из его биядерных сульфаматных комплексов в водном растворе электролита рассмотрена в данной статье.

Моделирование сульфаматных аквакомплексов иридия. На основании литературных данных о составе сульфаматных комплексов иридия [6, 7], с использованием теории комплексных соединений [10], проведено обоснование модели строения комплексных ионов иридия, принимающих участие в электроосаждении металла на полупроводник.

Использованные нами в работе сульфаматные электролиты имели зеленую, желтую или коричневую окраску. Согласно [6], зеленая и желтая окраски связаны со специфической биядерной формой сульфаматных комплексов иридия. По результатам химического и термogravиметрического анализов [6] предложены следующие брутто-формулы комплексных соединений:

«желтый» сульфамат иридия – $\text{H}_3[\text{Ir}_2(\text{NH}_2\text{SO}_3)_4\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$,
«зеленый» сульфамат иридия – $\text{H}_3[\text{Ir}_2(\text{NH}_2\text{SO}_3)_6\text{O}(\text{OH})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Учитывая брутто-формулу «желтого» и «зеленого» сульфаматов иридия и основываясь на теории валентности и характерных степенях окисления химических элементов, однозначно получаем, что в обоих комплексах иридия с сульфаминовой кислотой приемлема только

несимметричная степень окисления ионов металла: один имеет +3, другой имеет +4. Анализ ИК-спектров и предположение о мостиковой структуре биядерных комплексов иридия [6] указывают, что в качестве общего лиганда для двух катионов иридия должен выступать анион кислорода O^{2-} , осуществляющий эффективную зарядовую экранизацию между ядрами комплекса. Нами обнаружено, что максимум поглощения света для сульфаматного электролита иридирования наблюдается при длине волны 300 нм. Это поглощение мы связываем с переходами в октаэдрических комплексах иридия, что позволяет определить эмпирический параметр $10D_q \sim 4.0$ эВ – энергии расщепления атомных 5d-уровней катиона иридия в кристаллическом поле октаэдра.

В биядерном комплексе сульфаматов иридия на два иона металла приходится только девять лигандов. Можно предположить, что лигандное окружение одного из двух ионов иридия должно быть октаэдрическим, а другого – тетраэдрическим. Расчет по теории кристаллического поля показал, что реализация октаэдрического окружения именно у Ir^{3+} ($5d^6$), а тетраэдрического у Ir^{4+} ($5d^5$) выгоднее. Она обеспечивает понижение энергии асимметричного биядерного комплекса на 2.3 эВ. Наиболее вероятным для биядерного комплекса будет следующее лигандное окружение: для Ir (III) – это октаэдр с расщеплением атомных d-орбиталей центрального катиона порядка $10D_q$ (4.0 эВ), а для Ir(IV) – тетраэдр с расщеплением – $4.45D_q$ (1.8 эВ), как это показано на рисунке 1.

Состав лигандного окружения в биядерном сульфаматном комплексе иридия можно определить исходя из соображений оптимизации донорно-акцепторных связей лигандов с центральными ионами через неподеленные электронные пары атомов азота и кислорода. С учетом стерического фактора, в лигандной оболочке каждого из двух катионов не может быть более трех разветвленных остатков сульфаминовой кислоты $[-\text{NH}_2-\text{SO}_3]^{1-}$. Предполагая тетраэдрическое строение оболочки Ir^{4+} и учитывая большую роль донорно-акцепторных связей в ее стабилизации, получаем в качестве наиболее оптимального состава окружения катиона металла Ir^{4+} – три отрицательно заряженных остатка сульфаминовой кислоты $[-\text{NH}_2-\text{SO}_3]^{1-}$.

В случае «зеленого» комплекса в соответствии с его брутто-формулой катион Ir (III) из оставшихся лигандов координирует три сульфамат-аниона и два гидроксил-аниона. В ком-

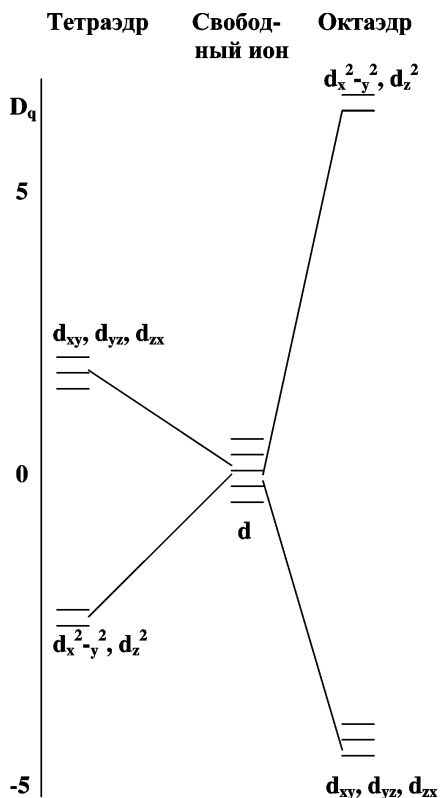


Рис. 1. Расщепление d-орбит во внутрикристаллических полях октаэдрического и тетраэдрического фрагментов биядерного супракомплекса иридия

плексе «желтого» сульфамата иридия в оболочку лигандов Ir (III) входят шесть частиц, но вместо двух сульфамат-ионов и двух гидроксил-ионов включены две молекулы воды и два иона O²⁻. С учетом O²⁻ на мостиковой связи в обоих случаях получается октаэдрическое окружение лигандами Ir³⁺ и тетраэдрическое окружение лигандами Ir⁴⁺, как это показано на рисунке 2.

В соответствии с современной классификацией химических связей [11] биядерные комплексы иридия являются типичными представителями супрамолекулярных химических частиц, имеющих наноскопическую форму «гантели».

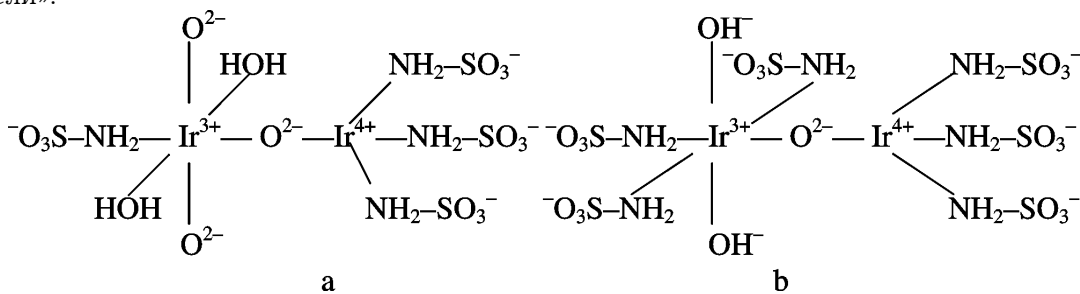


Рис. 2. Структурные формулы «желтого» (a) и «зеленого» (b) сульфаматных комплексов иридия

Описание электрохимических воздействий на катодное восстановление иридия с использованием модели строения его комплексов.

Эксперименты по предварительной обработке иридиевого электролита с последующим электроосаждением из него иридия на арсенид галлия показали большую эффективность электрохимических воздействий [12]. Выход металла по току увеличивается. Получаемый при растворении металла на переменном токе исходный раствор сульфамата иридия имеет зеленую окраску. При пропускании через раствор катодного тока или при нагревании раствора до 50–80 °С его окраска меняется на коричневую, а при разбавлении раствора становится желтой. Подавая через желтый раствор анодный ток, окраска раствора вновь становится зеленой. Исходя из строения сульфаматных комплексов иридия процесс смены окраски можно связать с процессами акватации [13], перестройкой лигандной оболочки у иона трехвалентного иридия в биядерном комплексе и с распадом биядерных комплексов.

При учете, что иридий (IV) с устойчивым тетраэдрическим окружением лигандов поглощает в красной части спектра (переходы с энергией 1.8 эВ), смену окраски раствора комплексных ионов иридия с зеленой на желтую можно связать с перестройкой лигандного окружения ионов иридия (III).

Более симметричное лигандное поле трехвалентного иридия в b-комплексе дает расщепление атомных d-орбиталей центрального катиона металла около 4.0 эВ, поэтому поглощение световых электромагнитных волн происходит между состояниями по симметрии t_{2g} → e_g в фиолетовой части спектра (λ ~ 300 нм). Перестроенная лигандная оболочка у иридия (III) в a-комплексе менее зарядово-симметрична, следствием чего является снятие вырождения внутри трех t_{2g} и двух e_g уровней атомных d-орбиталей центрального катиона металла. В результате этого эффективное расщепление атомных d-орбиталей центрального катиона металла уменьшается примерно до

3 эВ, и поглощение света при переходах $t_{2g} \rightarrow e_g$ будет наблюдаться при больших длинах волн с $\lambda \sim 400$ нм. Поэтому полосы пропускания биядерных комплексов иридия будут, соответственно, – в зеленой (b – комплекс) и в желтой (a – комплекс) части спектра видимого диапазона.

При условии распада биядерных комплексов должны формироваться октаэдрические монокомплексы иридия (III), иридия (IV). Их полоса поглощения соответствует энергии расщепления порядка 3–4 эВ. Она принадлежит сине-фиолетовому диапазону. Поэтому окраска их растворов красная. При наличии всех трех типов комплексов полосы пропускания соответствуют зеленым, желтым и красным цветам ($\lambda_{\text{з}} \sim 540$ нм, $\lambda_{\text{ж}} \sim 560$ нм, $\lambda_{\text{к}} \sim 650$ нм). При этом цвет электролита, согласно колориметрии, суммарно должен приобретать коричневую окраску.

Электроосаждение иридия на арсенид галлия из свежеприготовленного «зеленого» электролита протекает с образованием серого неметаллического налета на полупроводниковой подложке. Подвергая иридиевый электролит катодному электрохимическому воздействию, удалось получить иридиевые покрытия с металлическим блеском и хорошей адгезией к полупроводнику. Воздействуя в дальнейшем на этот же электролит анодным током, качественные металлические осадки получались в 50% случаев в сравнении с экспериментом с применением катодной обработки электролита [14].

Качество осадков иридия было лучше после предварительной катодной обработки электролита. Выход по току обычно составлял при катодной обработке 1%, а при анодной – меньше 0,5%. Данный факт может быть интерпретирован как проявление большей электрохимической активности «желтого» a-комплекса иридия в процессе восстановления иридия до металлического состояния.

Этот вывод согласуется со структурой «зеленого» и «желтого» сульфаматов иридия. Имея в окружении иридия (III) малые и компактные лиганды, «желтый» комплекс будет более подвижным, чем «зеленый». К тому же, диссоциация «желтого» комплекса будет протекать легче из-за значительной анизотропии лигандного поля в менее симметричном окружении иридия (III). Присутствие двух различно заряженных ионов металла в комплексе обуславливает наличие внутреннего диполя, который усиливается лигандным окружением. Суммарный заряд тетраэдрического комплекса иридия (IV) оказывается равным нулю, а

октаэдрического комплекса иридия (III) равен (-3) как для «зеленого», так и для «желтого» биядерных комплексов. Для «желтого» сульфамата иридия облегчена стадия разрушения комплексного иона и его перезарядка за счет активации при прохождении через ДЭС. При прохождении через ДЭС остатки биядерного комплекса преобразуются в моноядерные и биядерные положительно заряженные аквакомплексы катионов иридия с лигандами – молекулами воды. Они участвуют в реакциях восстановления до нульвалентного иридия на катодной поверхности нанослоя халькогенидов арсенида галлия. Из вышеизложенного следует объяснение результатов экспериментов по эффективности выхода иридия по току. Отсутствие a-комплексов в свежеприготовленном «зеленом» электролите затрудняет как диффузионную стадию процесса в объеме электролита, так и стадию прохождения через двойной электрический слой с деструкцией супрамолекулярного биядерного иона.

Картина расщепления уровней (рис. 1) позволяет качественно оценить энергии некоторых возможных процессов перезарядки ионов иридия внутри супракомплекса. Для процесса восстановления: $\text{Ir}_2(\text{III}, \text{IV}) \rightarrow \text{Ir}_2(\text{III}, \text{III})$ требуется энергия 0.7 эВ, а для процесса окисления: $\text{Ir}_2(\text{III}, \text{IV}) \rightarrow \text{Ir}_2(\text{IV}, \text{IV})$ – 1.6 эВ. Исключен внутриккомплексный Red-Ox процесс ионов иридия в тетраэдре и октаэдре. Энергия такого превращения составляет 2.3 эВ. Поэтому повышенные температуры (до 80 °C), плотности тока (до 0.3 мА/см²) и величины напряжения между электродами (до 1.7 В) меняют суммарную степень окисления ионов иридия в биядерном комплексе, но не могут инициировать внутриккомплексный Red-Ox процесс со сменой степеней окисления каждого из двух ионов иридия.

Квантово-размерные эффекты активации электроосаждения иридия в высокочастотном (ВЧ) электромагнитном поле. Экспериментально полученные нами значения эффективной энергии активации E процесса электроосаждения иридия на арсенид галлия составили около 30 кДж/моль. В соответствии с [15] такая энергия активации указывает на то, что основной лимитирующей стадией химических реакций в жидкой фазе являются процессы диффузии. В нашей модели диффузия контролируется скачками биядерных комплексов иридия между квазикристаллическими клетками воды – молекул растворителя. Коэффициент диффузии D этих перескоков зависит от среднего расстояния R от супракомплекса до ок-

ружающей оболочки молекул растворителя в стенках клетки, от частоты межмолекулярных колебаний ($1/\tau_0$) стенок клетки и температуры T по формуле [15]:

$$D = (R^2/6\tau^0) \exp(-E/RT) \quad (1)$$

Используем для оценки времени жизни τ супракомплекса иридия внутри клетки величину, обратную к константе скорости k , их диффузионных скачков через активационный барьер высотой $\varepsilon_1 = E/N_A$, где N_A – число Авогадро. Для расчета k применим формулу метода переходного состояния: $k = (k_b T/h) \exp(-\varepsilon_1/k_b T)$ [15]. Тогда получаем $\tau \sim 1/k \sim 2,5 \cdot 10^{-8}$ с. Время жизни τ дает оценку среднего времени тепловой релаксации любых квантовых когерентных возбуждений супракомплексов иридия внутри диффузионных клеток. В частности, это означает, что наложение на электролит переменных внешних электрических силовых воздействий, например ВЧ поля с частотами $\nu > \nu_{\min} = 1/\tau \sim 40$ МГц, может создать эффекты упорядочения (когерирования) движения супракомплексов иридия внутри диффузионных клеток электролита.

Для описания резонансного поглощения электромагнитных волн используем квантово-размерные механизмы вращательных и колебательных переходов супрамолекулярных наночастиц внутри диффузионных клеток электролитов.

Биядерные комплексы иридия представляют собой супрамолекулярные химические частицы в форме «гантели» из двух комплексов с центром масс в области кислородного мостика. Согласно структурной модели на рисунке 2 и используя табличные данные для атомных

и ионных радиусов компонентов, их масс, можно оценить параметры «гантели». Приведенная длина обоих супракомплексов составляет около 0,5 нм, а их приведенная масса различна: «зеленого» – 253 а.е.м., «желтого» – 208 а.е.м. Применяя к движению супрамолекулярной «гантели» модель жесткого сферического ротатора, после элементарных вычислений мы получаем частоты квантового перехода из основного вращательного S-состояния ($L = 0$) в P-состояние ($L = 1$): 160 МГц для «зеленого» и 190 МГц для «желтого» супракомплексов. Это диапазон ВЧ-поля.

В области этих частот на фоне теплового квантово-статистического распределения по квантовым состояниям сульфатных комплексов иридия должны появиться пики неравновесного заселения P-состояний комплексов иридия за счет обеднения их основного вращательного S-уровня.

Изотропная симметрия пространственной ориентации «гантели» комплекса в S-состоянии заменяется в P-состоянии преимущественной ориентацией по выделенному z-направлению, как это показано на полярных диаграммах рисунка 3. Для «гантельной» формы в соответствии с полярными диаграммами (рис. 3) среднее расстояние от стенок клетки до внешней границы лигандных оболочек биядерного комплекса увеличивается при S→P переходе: $R(P) > R(S)$. Это – результат растягивания межмолекулярных связей между супракомплексом и молекулами растворителя в направлениях, лежащих вдоль близких между собой плоскостей узлов (xz) P-состояния и плоскости симметрии «гантели» σ_h . В результате этого, согласно (1), квадратично по R увеличивается коэффи-

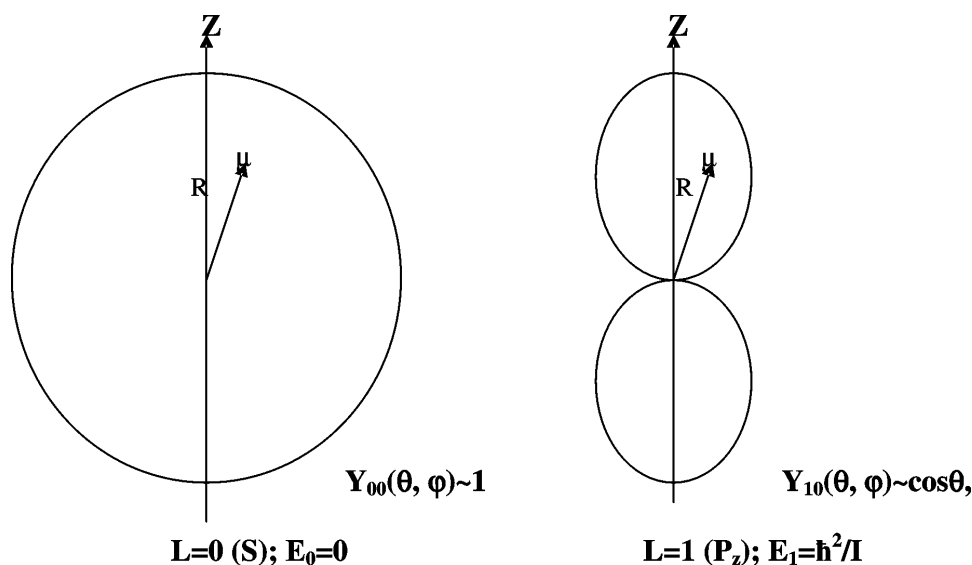


Рис. 3. Угловая зависимость волновой функции ориентации «гантели» $Y_{lm}(\theta, \varphi)$

циент диффузии: $D(P) > D(S)$. Как следствие, должны проявиться пики выхода по току иридия при резонансном совпадении ВЧ-поля с энергией $S \rightarrow P$ переходов на частотах около 160 МГц и 190 МГц для «зеленого» и «желтого» биядерных комплексов иридия, соответственно.

На основе методик, изложенных в работе [16], был проведен эксперимент по воздействию ВЧ-поля на процесс электроосаждения иридия на арсенид галлия. При катодном электроосаждении иридия на арсенид галлия под воздействием ВЧ-поля в области частот 130 и 190 МГц наблюдались два пика (10 и 8% соответственно) величины выхода иридия по активному омическому току. Это находится в согласии с оценками резонансных частот, полученными нами на основе рассмотренной модели.

Из вышеизложенного можно сделать некоторые выводы научно-методического характера. Несмотря на отсутствие приемлемых расчетных схем прикладной квантовой химии для точной оптимизации геометрии супрамолеку-

лярных биядерных комплексов иридия только на основе известных брутто-формул и данных колориметрии удается построить качественную непротиворечивую квантово-химическую модель их сульфаматных аквакомплексов. Данная модель позволяет оценить энергии внешней и внутренней перезарядки катионов иридия (IV, III) в этих комплексах, что важно для определения влияния процессов анодной и катодной обработки на устойчивость и подвижность биядерных комплексов. Кроме того, модель позволяет оценить и механизмы диффузии комплексов на основе клеточных моделей квазикристаллического окружения воды. Модель описывает ротационные механизмы активации диффузии биядерных супракомплексов под воздействием поляризационных емкостных токов во внешнем ВЧ поле.

Авторы выражают благодарность доценту кафедры физической и коллоидной химии АлтГУ И.Е. Стась за помощь в постановке эксперимента по изучению эффектов влияния ВЧ-поля на электроосаждение иридия.

Литература

1. Бессолов В.Н., Лебедев М.В. Халькогенидная пассивация поверхности полупроводников $A^{III} B^V$ // Физика и техника полупроводников. 1998. Т. 32. №11.
2. Фомина Л.В., Батенков В.А., Суханова В.Н. Влияние сульфидирования поверхности полупроводника на термостойкость структур Ni, Ir – GaAs n-типа // Известия вузов. Физика. 2002. Т. 44. №8.
3. Фомина Л.В., Безносюк С.А. Селенитная обработка поверхности арсенида галлия в создании гетеро-структур металл-полупроводник с выпрямляющими свойствами // Эволюция дефектных структур в конденсированных средах: Мат. VII Междунар. школы-семинара. Усть-Каменогорск, 2003.
4. Фомина Л.В., Батенков В.А. Способ подготовки поверхности полупроводника и электрофизические характеристики выпрямляющих контактов с арсенидом галлия n-типа покрытий никеля, иридия, иридий-никеля, иридий-золота // Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III-V: Мат. Восьмой Рос. конф. Томск, 2002.
5. Фомина Л.В., Безносюк С.А. Формирование когерентных наноскопических границ разделов выпрямляющих контактов Ir-GaAs при предварительной халькогенидной обработке поверхности полупроводника // Эволюция дефектных структур в конденсированных средах: Мат. VII Междунар. школы-семинара. Усть-Каменогорск, 2003.
6. Электроосаждение благородных и редких металлов / Под ред. Л.И. Каданера. Киев, 1974.
7. Попович Т.Н. Исследование процессов электрохимического растворения и осаждения иридия: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1975.
8. Батенков В.А., Фомина Л.В., Панов Я.Г. Электроосаждение иридия на арсенид галлия // Известия АГУ. 1996. Вып. 1.
9. Аналитическая химия платиновых элементов / Под ред. С.И. Гинзбурга. М., 1972.
10. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону, 1997.
11. Лен Жан-Мари Супрамолекулярная химия. Новосибирск., 1998.
12. Фомина Л.В., Батенков В.А. Влияние ряда факторов на электроосаждение иридия // Защитные покрытия в машиностроении и приборостроении: Сб. мат. Всерос. науч.-практ. конф. Пенза, 2002.
13. Грушина Н.В., Сапрыкина Т.И. Электроосаждение иридия из хлоридно-перхлоратных растворов // ЖАХ. 1995. Т. 68. Вып. 1.
14. Фомина Л.В., Батенков В.А. Влияние активации иридиевого электролита на механизм электроосаждения иридия на арсенид галлия // Известия АГУ. 2001. Вып. 3 (21).
15. Жидомиров Г.М., Багатурьянц А.А., Абронин И.А. Прикладная квантовая химия. Расчеты реакционной способности и механизмов химических реакций. М., 1979.
16. Каплин А.А., Брамин В.А., Стась И.Е. Инверсионная вольтамперометрия в высокомагнитном поле // ЖАХ 1988. Т. 43. Вып. 4.