

# Природа процессов электрохимического порообразования в кристаллах $A^{III}B^V$ (Часть II)

© В.П. Улин, С.Г. Конников<sup>¶</sup>

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 21 июня 2006 г. Принята к печати 30 ноября 2006 г.)

Проведен анализ химических и электрофизических процессов, развивающихся на межфазной границе полупроводник–электролит в условиях анодной поляризации. Показано, что при напряжениях начала порообразования на поверхности  $n$ -кристаллов  $A^{III}B^V$  возникают плотные хемосорбционные покрытия, а со стороны полупроводника формируется вырожденный инверсионный слой. При этом падение большей части приложенного напряжения в адсорбционном слое создает предпосылки для протекания реакций нуклеофильного замещения с участием хемосорбированных анионов и координационно-насыщенных атомов под поверхностью кристалла. Рассмотрены механизмы реализации этих реакций применительно к кристаллам со структурой сфалерита. На базе полученных представлений объясняются результаты экспериментальных исследований структур и составов пористых слоев в кристаллах  $A^{III}B^V$ , сформированных в различных электролитах при различных значениях поляризующего напряжения.

PACS: 61.43.Gt, 68.43.-h, 81.05.Ea, 81.05.Rm, 81.05.Zx, 81.40.-z, 82.45.-h, 82.65.+g

## 1. Введение

Анализ полученных данных и обсуждение механизмов электрохимического порообразования в кристаллах  $A^{III}B^V$  требуют предварительного рассмотрения исходного химического и электрофизического состояния межфазных границ полупроводник–электролит до и после приложения внешнего электрического смещения.

В большинстве случаев соединения, составляющие объемную часть естественных окисных пленок, могут удаляться с поверхности кристаллов  $A^{III}B^V$  в кислых и щелочных средах. Вместе с тем электролиты, не содержащие достаточно сильных окислителей, не вызывают химической коррозии таких кристаллов. В этих условиях процессы, развивающиеся в обеих фазах при контакте полупроводника с электролитом, должны приводить к установлению термодинамического равновесия между электронной подсистемой полупроводника и водородной редокс-системой раствора, а также к установлению локального химического равновесия на межфазной границе, обеспечивающего минимизацию ее свободной энергии. Эти процессы включают:

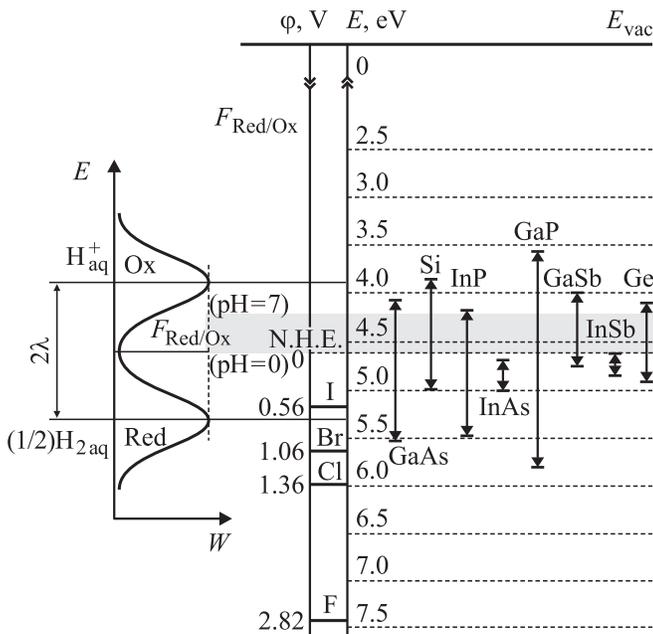
а) перенос носителей зарядов через границу раздела путем туннельных электронных переходов из заполненных состояний на вакантные изоэнергетические состояния в смежной фазе, а также путем химической адсорбции/десорбции заряженных частиц;

б) перераспределение зарядов между приповерхностными областями и объемами обеих фаз с образованием слоя объемного заряда в полупроводнике и двойного электрического слоя в электролите.

На рис. 1 показано взаимное расположение отсчитываемых от уровня энергии электронов в вакууме  $E_{vac}$ ,

потенциалов водородного электрода в водных растворах с рН от 0 до 7 (заштрихованная область), стандартных значений редокс-потенциалов для галоген-галогенидных систем и положений краев энергетических зон полупроводников  $A^{III}B^V$ , Si и Ge. Кроме того, в том же масштабе по шкале энергии приведены графики функций распределения для вакантных (Ox) и заполненных (Red) уровней электронов в растворе, связанных соответственно с окисленной ( $H_3O_{aq}^+$ ) и восстановленной ( $H_{2aq}$ ) формами водорода. При построении этих графиков принималось, что значение энергии реорганизации растворов, сопровождающей электродные процессы окисления–восстановления водорода, составляет  $\lambda \approx 0.7$  эВ [1]. Из приведенного рисунка становится понятно, что независимо от присутствия прочих компонентов установление электрохимического равновесия между водными электролитами и большинством полупроводников  $A^{III}B^V$   $n$ -типа проводимости (за исключением InAs и InSb) обеспечивается переходом электронов из зоны проводимости на катионы гидроксония. В результате полупроводник заряжается положительно, а в растворе возникает двойной электрический слой с избыточной анионной концентрацией на границе с кристаллом. Это ведет к формированию барьерного электрического слоя объемного заряда ионизированных доноров со стороны полупроводника и развитию цепочки самосогласованных процессов, приводящих к формированию равновесного адсорбционного покрытия поверхности кристалла. Такие процессы включают в себя разделение полей поверхностного заряда электронно-дырочных пар, появляющихся в полупроводнике в ходе тепловой генерации и фотогенерации, захват дырок атомами поверхностного слоя кристалла и опустошение орбиталей их оборванных связей. Только после этого атомы поверхности приобретают электрофильные свойства и

<sup>¶</sup> E-mail: konnikov@mail.ioffe.ru



**Рис. 1.** Взаимное расположение отсчитываемых от уровня энергии электронов в вакууме потенциалов водородного электрода в среде с рН от 0 до 7 (заштрихованная область), стандартных значений редокс-потенциалов для галоген-галогенидных систем в водных растворах и положений краев энергетических зон полупроводников  $A^{III}B^V$  и Si. В том же масштабе приведены графики функций распределения для вакантных (Ox) и заполненных (Red) энергетических уровней электронов в растворе, связанных соответственно с окисленной ( $H_3O_{aq}^+$ ) и восстановленной ( $H_{2aq}$ ) формами водорода.

способность вступать в химическое взаимодействие с анионами или нуклеофильными молекулами через образование донорно-акцепторных связей [2]. Таким образом, система электролит–(внешний слой координационно-ненасыщенных атомов полупроводникового кристалла), в которой протекают процессы химической адсорбции, не является закрытой. Поэтому термодинамический анализ этих процессов и оценки равновесных заселенностей хемосорбированными анионами атомов определенного сорта, принадлежащих определенным образом ориентированным поверхностям кристаллов  $A^{III}B^V$ , могут проводиться только с привлечением независимых данных о фактической величине равновесного потенциального барьера в полупроводнике и данных об исходном электронном состоянии атомов поверхности.

## 2. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводниковых кристаллов в растворах электролитов

Полная величина теплового эффекта адсорбции аниона  $i$  атомом сорта  $j$  на поверхности полупроводника  $\Delta H_i^a(j)$  складывается из двух частей: теплового эффекта

образования на атоме  $j$  электрофильного адсорбционного центра  $V_j^+ - \Delta H_f(V_j^+)$  и теплового эффекта элементарного акта перехода аниона из раствора в связанное состояние на электрофильном адсорбционном центре —  $\Delta H_i^a(V_j^+)$ . Величина  $\Delta H_f$  равна

$$\Delta H_f(V_j^+) = n_j(E_g - I_j - e\varphi_{sc}), \quad (1)$$

где  $E_g$  — ширина запрещенной зоны полупроводника,  $e\varphi_{sc}$  — падение потенциала в слое объемного заряда на границе с электролитом,  $I_j$  — уровень энергии электрона относительно потолка валентной зоны на освобождающейся орбитали атома поверхности,  $n_j$  — число удаляемых с нее электронов. Таким образом,  $\Delta H_f(V_j^+)$  не является фиксированной характеристикой атомов сорта  $j$ , находящихся в определенной конфигурации на поверхности данного полупроводника, и может меняться вместе с  $\varphi_{sc}$  при изменениях состава электролита и внешнего электрического смещения.

Без учета сопровождающих адсорбцию изменений тепловых эффектов смачивания поверхности растворителем величина  $\Delta H_i^a$  равна

$$\Delta H_i^a(V_j^+) = h_i + I_i - A_j - E_{i-j}, \quad (2)$$

где  $h_i$  — теплота сольватации аниона,  $I_i$  — энергия удаления электрона с валентной орбитали свободного аниона, численно равная величине электронного сродства соответствующего нейтрального атома или радикала,  $A_j$  — энергия электронного сродства атома  $j$  в состоянии электрофильного центра  $V_j^+$  на поверхности кристалла,  $E_{i-j}$  — энергия химической связи атомов  $i-j$ .

Сдвиг потенциала поверхности полупроводникового электрода от начального равновесного значения, возникающий вследствие падения части приложенного напряжения в слое Гельмгольца ( $\Delta\varphi_H$ ), изменяет величину  $A_j$  и вместе с ней значение  $\Delta H_i^a(V_j^+)$  для однозарядного аниона на величину  $e\Delta\varphi_H$ . В конечном счете, независимо от распределения анодного смещения ( $U$ ) между слоем объемного заряда в полупроводнике ( $\Delta\varphi_{sc} = \varphi_{sc}(U) - \varphi_{sc}^0$ ) и плотной частью двойного электрического слоя ( $\Delta\varphi_H$ ), полные тепловые эффекты адсорбции анионов  $\Delta H_i^a(j)$  возрастают на величину  $eU = e(\Delta\varphi_H + \Delta\varphi_{sc})$  по сравнению со значениями  $\Delta H_i^a(j)^0$ , принимаемыми в отсутствие внешнего электрического смещения, т. е.

$$\begin{aligned} \Delta H_i^a(j) &= \Delta H_f(V_j^+)^0 + \Delta H_i^a(V_j^+)^0 - eU \\ &= h_i + I_i + n_j(E_g - I_j) - A_j - E_{i-j} - e(n_j\varphi_{sc}^0 + U). \end{aligned} \quad (3)$$

Выделение в  $\Delta H_i^a(j)$  независимых определяемых, за исключением  $e\varphi_{sc}^0$ , энергетических вкладов, характеризующих в отдельности: свойства анионов в растворе, свойства объемного полупроводника, а также атомов поверхности кристалла и их связей с адсорбатом, позволяет яснее представить факторы избирательности химической

Тепловые эффекты адсорбции анионов электрофильными центрами на поверхности GaAs — величина  $\Delta H_i^a(V_j^+)^0$  ккал/моль

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>
V <sub>Ga</sub> <sup>+</sup>	-16.8	-16.6	-16.8	-17.1	-31.6
V <sub>As</sub> <sup>+</sup>	-26.9	-12.8	-15.0	-28.4	-22.7

адсорбции анионов и определить влияние электрического смещения на составы и плотности адсорбционных покрытий. Кроме того, появляется возможность количественно оценить соотношения заселенностей различными анионами центров адсорбции каждого типа. Такие оценки были выполнены нами для поверхности GaAs в галогенидных водных растворах.

Поскольку изменения энтропии в процессах адсорбции различных однозарядных анионов ( $x^-$  и  $y^-$ ) в одинаковых позициях ( $j$ ) на поверхности кристалла должны быть сопоставимы по величине, получаемые из соотношений констант адсорбционного равновесия отношения равновесных заселенностей этих позиций анионами могут быть представлены как

$$\frac{\Theta_x(j)}{\Theta_y(j)} \approx \frac{[x^-]}{[y^-]} \exp \frac{[\Delta H_y^a(j) - \Delta H_x^a(j)]}{RT}, \quad (4)$$

где  $[x^-]$  и  $[y^-]$  — активные концентрации анионов в растворе. Подставив уравнение (3) в (4), можно выразить связь между составами электролита и адсорбционного покрытия через разности лишь достаточно надежно определяемых величин: теплот гидратации анионов —  $h_i$  (в нашем случае анионы  $i$  это F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> и OH<sup>-</sup>), энергий сродства к электрону атомов галогенов и радикала OH —  $I_j$ , а также энергий простых связей атомов Ga и As с атомами галогенов и кислорода —  $E_{i-j}$ . Значения последних находилось из теплот атомизации соответствующих тригалогенидов и окислов (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>) с учетом координации атомов в молекулах или в кристаллической решетке.

Для того чтобы перейти к непосредственным оценкам заселенностей адсорбированными частицами галлиевых и мышьяковых атомов поверхностных слоев GaAs, было сделано предположение о совпадении абсолютных величин  $A_{As}$  и  $A_{Ga}$  (уравнения (2), (3)) со значениями энергий ионизации соответствующих одноэлектронных поверхностных состояний, обуславливающих закрепление уровня Ферми на чистых поверхностях GaAs (100) с реконструкциями  $C(2 \times 8)As$  и  $C(8 \times 2)Ga$  [3,4]. В этом случае, если принять для GaAs величину сродства к электрону 4.07 эВ,  $A_{As}$  составит 4.77 эВ (110 ккал/мол). Считая, что разница работ выхода электрона с поверхностей GaAs (100), реконструированных указанным образом (0.38 эВ [5]), определяется разностью  $A_{As}$  и  $A_{Ga}$ , то для  $A_{Ga}$  получим 4.39 эВ (101.2 ккал/мол). Рассчитанные с помощью этих значений величины  $\Delta H_i^a(V_{Ga}^+)^0$  и  $\Delta H_i^a(V_{As}^+)^0$  приведены в таблице.

Будем рассматривать поверхность полупроводника A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>, возникающую после удаления естественного окисла, как свободную нереконструированную поверхность кристалла. В зависимости от кристаллографической ориентации такой поверхности выходящие на нее атомы могут иметь одну или две оборванные связи. В условиях объемно-поверхностного равновесия одна орбиталь оборванной связи у атомов A<sup>III</sup> должна быть вакантна, а у атомов B<sup>V</sup> занята неподеленной парой электронов. Тогда при адсорбции по крайней мере одного аниона ( $i$ ) на атом A<sup>III</sup> полная теплота адсорбции  $\Delta H_i^a(A)^0$  должна совпадать с теплотой адсорбции на электрофильном центре  $\Delta H_i^a(V_A^+)^0$ . В этом случае, на примере GaAs (таблица), нетрудно показать, что соответствующие величины констант адсорбированного равновесия

$$K_i^a \propto \exp \frac{-\Delta H_i^a(V_A^+)^0}{RT},$$

где  $RT \approx 0.6$  ккал/мол, оказываются настолько высоки, что для достаточно концентрированных галогенидных растворов степени покрытия металлической (галлиевой) части поверхности адатомами галогенов должны стремиться к 1. (Учет латерального электростатического взаимодействия частиц в плотном адсорбционном слое дает относительно малый вклад в величину  $\Delta H_i^a(V_j^+)$  и не оказывает заметного влияния на оценку степени заполнения поверхности). В то же время для атомов B<sup>V</sup> превращение заполненной орбитали оборванной связи в электрофильный центр требует затраты энергии

$$\Delta H_f(V_B^+) = 2(E_g - I_B - e\varphi_{sc}^0),$$

которая, в общем случае, превышает энергию, выделяющуюся в акте адсорбции. Поэтому в отсутствие внешнего электрического смещения лишь незначительная часть атомов B<sup>V</sup> поверхности может быть связана с адатомами галогенов. Нижнюю границу поляризующего напряжения, способного вызвать образование плотных адсорбционных покрытий на мышьяковой части поверхности GaAs в концентрированных галогенидных растворах, можно оценить из условий  $\Delta K_i^a(As) > 1$  или  $\Delta H_i^a(As) < 0$ . Для этой оценки были использованы значения:  $I_{As} \approx -0.3$  эВ, полученные в модели сильной связи для наивысшего заполненного состояния неподеленных пар электронов у димеризованных атомов мышьяка на гипотетической поверхности  $(2 \times 1)GaAs(100)$  [6], и  $e\varphi_{GaAs}^0 \approx 0.76$  эВ, найденные при измерении потенциала плоских зон GaAs в кислых (pH = 0) индифферентных растворах [7]. (Для недимеризованных на поверхности атомов As и для растворов с большими pH эти величины могут быть только ниже). Тогда условие  $\Delta H_i^a(As)^0 < 0$  начинает выполняться: для анионов F<sup>-</sup> при анодном смещении  $U_{min}^F > 0.77$  В, для Cl<sup>-</sup> при  $U_{min}^{Cl} > 1.32$  В, для Br<sup>-</sup> при  $U_{min}^{Br} > 1.22$  В и для I<sup>-</sup> при  $U_{min}^I > 0.71$  В. Сравнение этих оценок с существенно более высокими экспериментальными значениями порогового напряже-

ния начала порообразования  $U_c$  (см. часть I, рис. 4–6) дает основание считать, что независимо от стехиометрии поверхностных слоев кристаллов  $A^{III}B^V$   $n$ -типа проводимости процессы порообразования развиваются на них в условиях существования плотных покрытий из хемосорбированных анионов.

### 3. Электрохимические процессы на межфазной границе: электролит — (анодно-поляризованный полупроводник). Порообразование

На поверхности полупроводникового кристалла  $n$ -типа проводимости, находящегося в электрохимическом равновесии с достаточно концентрированным раствором электролита, формируется тонкий плотный слой частиц, в котором сосредоточен отрицательный заряд, компенсирующий заряд полупроводника (слой Гельмгольца). Такой слой содержит в равновесных соотношениях физичесорбированные компоненты (сольватированные анионы, дипольные молекулы растворителя) и химически адсорбированные анионы. Между ним и приповерхностными слоями атомов кристалла существует разность потенциалов  $\Delta\varphi(x)$ , включающая в себя скачок потенциала  $\varphi_H$  и соответствующее глубине залегания кристаллического слоя ( $x$ ) изменение потенциала в градиентном слое объемного заряда полупроводника. Все перечисленные выше частицы слоя Гельмгольца обладают неподеленными парами электронов, занимающими несвязывающие орбитали с наивысшими для данного вида частиц уровнями энергии. С другой стороны, с атомами, входящими в решетку полупроводника, связаны электронные состояния, остающиеся вакантными (антисвязывающие и несвязывающие орбитали, отвечающие уровням энергии зоны проводимости) или становящиеся вакантными с вероятностью, зависящей от условий поляризации (дырки на связывающих орбиталях с энергиями вблизи потолка валентной зоны). По мере увеличения анодного смещения и повышения величины  $\Delta\varphi(x)$  происходит последовательное сближение энергетических уровней заполненных состояний в слое Гельмгольца и вакантных состояний в кристалле. В результате такого сближения возникают каналы туннельного переноса электронов в кристалл от компонентов этого слоя, соответствующие различным механизмам гетерогенных окислительных реакций на поверхности полупроводникового анода.

Проследим вначале за изменениями в распределении полного падения потенциала между слоем Гельмгольца и областью объемного заряда в полупроводнике, происходящими с увеличением анодного смещения. Для невырожденного полупроводника взаимосвязь между  $\varphi_H$  и  $\varphi_{sc}$  может быть определена в аналитической форме, исходя из условий непрерывности электрической ин-

дукции и отсутствия тока на границе полупроводник–электролит [8]:

$$\varepsilon_H E_H = \varepsilon_{sc} \left. \frac{d\varphi}{dx} \right|_{x=0}.$$

В интервале изменений  $\varphi_{sc}$ , соответствующем образованию у поверхности полупроводника обедненного слоя с равновесными концентрациями свободных носителей  $n$ ,  $p \ll n_0 \approx N_D$ , падение потенциала в слое Гельмгольца выражается следующим образом:

$$\varphi_H = \frac{L_H}{\varepsilon_H} (2en_0\varepsilon_{sc}\varphi_{sc})^{1/2},$$

где  $L_H$  и  $\varepsilon_H$  — эффективные толщина и диэлектрическая проницаемость слоя Гельмгольца, определяемые типом адсорбированных частиц, их плотностью и характером связи с поверхностью кристалла. Таким образом, повышение  $\varphi_H$  с ростом  $\varphi_{sc}$  происходит тем быстрее, чем выше уровень легирования полупроводника. Кроме того, пока с повышением смещения ( $U$ ) возрастает заселенность поверхности хемосорбированными анионами, вытесняющими диполи растворителя и сольватированные анионы,  $\varepsilon_H$  падает, а  $L_H$  растет. Это в свою очередь способствует росту  $\varphi_H$  с увеличением  $U$ . Тем не менее в области смещений, соответствующих существованию обедненного слоя,  $\varphi_H$  остается меньше  $\varphi_{sc}$ . Качественные изменения в распределении падения внешнего напряжения между полупроводником и слоем Гельмгольца происходят, когда изгиб зон начинает превышать значение, отвечающее условию сильной инверсии поверхностной проводимости [8]:

$$\varphi_{sc} > \varphi_{inv} = \frac{2kT}{e} \ln \left( \frac{n_0}{n_i} \right),$$

где  $n_i$  — концентрация свободных носителей в собственном полупроводнике. (Для сильно легированного полупроводника это условие практически совпадает с условием поверхностного вырождения:  $e\varphi_{sc} \geq E_g$ ). В этом случае связь между  $\varphi_H$  и  $\varphi_{sc}$  должна приобретать вид

$$\varphi_H = \frac{L_H}{\varepsilon_H} \left( \frac{2kTN_cN_v}{\varepsilon_{sc}n_0} \right)^{1/2} \exp \frac{e\varphi_{sc} - E_g}{2kT}, \quad (5)$$

где  $N_c$  и  $N_v$  — плотности состояний в зоне проводимости и в валентной зоне. Из приведенного выражения следует, что с достижением поверхностного вырождения величина  $\varphi_H$  начинает быстро возрастать с ростом  $\varphi_{sc}$ , включая в себя основную часть дополнительного падения внешнего потенциала. Вместе с этим по тому же экспоненциальному закону уменьшается глубина проникновения поля в полупроводник:

$$L_{sc} = L_D n_0 \sqrt{\frac{2}{N_c N_v}} \exp \frac{(E_g - e\varphi_{sc})}{2kT}, \quad (6)$$

становясь меньше дебаевской длины экранирования  $L_D$ . Так как для сильно легированных полупроводников

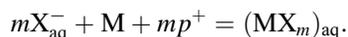
( $n_0 \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ )  $L_D \approx 2-4 \text{ нм}$ , величина  $L_{sc}$  может становиться сопоставимой с  $L_H$  (т.е. с величинами межатомных расстояний) уже при небольшом превышении  $e\varphi_{sc}$  величины  $E_g$ .

Таким образом, если прикладываемое напряжение ( $U$ ) становится больше, чем  $E_g/e - \varphi_{sc}^0$ , то падение дополнительной его части сосредоточивается в основном в очень узкой области межфазной границы, включающей слой Гельмгольца и приповерхностный слой атомов кристалла. Необходимо отметить, что для электродов из вырожденных (металлизированных) полупроводников преимущественное падение внешнего напряжения в слое Гельмгольца происходит на всем интервале его значений (так называемый эффект открепления границ зон полупроводника в электролите) [8].

По мере отклонения от условий начального равновесия увеличение  $\varphi_H$  и  $\varphi_{sc}$  может приводить к развитию на полупроводниковом аноде  $n$ -типа проводимости нескольких процессов, различающихся по механизму электрохимических реакций.

1. *Полное окисление материала полупроводника M с образованием растворимых продуктов его взаимодействия с анионными компонентами раствора  $X_{aq}^-$*  (здесь индекс  $aq$  означает молекулы воды или другого растворителя в сольватной оболочке иона).

При небольших отклонениях от условий начального равновесия скорость электрохимического растворения полупроводника  $n$ -типа лимитируется доставкой к поверхности дырок, возникающих в объеме в ходе тепловой или оптической генерации электронно-дырочных пар. Схематически такую реакцию можно представить как:

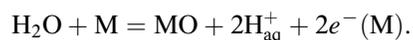
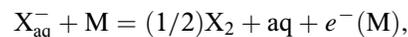


Очевидно, что, когда область собирания дырок практически ограничивается толщиной приповерхностного слоя пространственного заряда, темновая скорость электрохимического травления должна быть мала и быстро падать с ростом  $E_g$  полупроводника. Однако если с учетом составляющих, обусловленных падением потенциала на гетерогранице, суммарный тепловой эффект образования продуктов становится достаточным для активации переноса связывающих электронов в зону проводимости, травление полупроводника  $n$ -типа может переходить в стадию активного электродного процесса, не допускающего протекания параллельных электрохимических реакций. В этом случае его механизм должен соответствовать схеме:



В действительности при напряжениях ниже  $U_c$  длительная экспозиция анодов  $n$ -InP и  $n$ -GaAs в галогенидных электролитах ведет к слабому и, как правило, селективному подтравливанию их поверхностей, которое перестает проявляться с переходом к порообразованию. В то же время при 8–10-кратном превышении  $U_c$  порообразование сменяется интенсивным травлением.

2. *Электродное окисление сольватированных анионов или молекул  $H_2O$ :*



Учитывая, что экспериментально найденные величины пороговых напряжений начала порообразования достаточно высоки, чтобы обеспечить сдвиг потенциала поверхности полупроводникового электрода до значений, соответствующих началу разряда анионов  $I^-$ ,  $Br^-$ , а возможно, и  $Cl^-$  (см. рис. 1), нельзя исключить, что такие процессы могут протекать параллельно с развитием пор и даже подавлять его. Именно с этим мы связываем наблюдающееся на анодах  $n$ -GaAs выделение йода и брома из водных растворов при напряжениях, вызывающих активное порообразование в аналогичных по концентрациям фторидных и хлоридных растворах. Появляющийся при анодировании GaAs элементарный бром вызывает сильную химическую эрозию поверхности, не позволяющую формироваться пористому слою. Аналогичным образом можно объяснить заметное подтравливание поверхности пористых слоев GaAs в хлоридных электролитах, не наблюдающееся при получении их во фторидных растворах.

Происходящий при достаточно больших напряжениях переход от порообразования к росту окисных пленок в водных негалогенидных электролитах связан, вероятнее всего, с началом непосредственного разложения молекул воды на химически активных по отношению к атомарному кислороду поверхностях соединений  $A^{III}B^V$  и может быть формально описан приведенной выше схемой реакции.

3. *Зарождение и развитие пор. Электродные реакции нуклеофильного замещения, сопровождающиеся неполным окислением материала полупроводника.*

Отчетливо проявляющаяся зависимость напряжения начала порообразования ( $U_c$ ) от уровня легирования полупроводника (см. рис. 2 в части I) показывает, что определяющее значение для запуска механизмов порообразования имеет напряженность электрического поля на границе раздела с электролитом. О том же свидетельствует снижение величины  $U_c$  с понижением pH растворов и соответственно с увеличением исходной высоты потенциального барьера ( $\varphi_{sc}^0$ ) на контакте полупроводник–электролит. В этом смысле зарождение пор носит характер электрического пробоя. Однако существование зависимости  $U_c$  от типа порообразующих анионов (см. рис. 4 в части I) делает очевидной связь между развитием в полупроводнике электрического пробоя и изменениями в характере химического взаимодействия анионов с его поверхностью. С другой стороны, влияние кристаллографической ориентации поверхности полупроводника на величину  $U_c$  и, в особенности, на характер его зависимости от концентрации анионов указывает на то, что вступающие в реакции порообразования ионы уже находятся в химически связанном

состоянии на поверхности кристалла. Так, для поверхностей кристаллов GaAs с ориентациями  $\langle 111 \rangle_V$  и  $\langle 100 \rangle$ , которые под слоем естественного окисла формируются атомами мышьяка, свойственно снижение  $U_c$  с повышением концентрации галогенидного раствора, тогда как для галлиевой поверхности GaAs( $\langle 111 \rangle_A$ ) величина  $U_c$  не меняется в широком диапазоне концентраций раствора (см. рис. 5, часть I).

Особенно важно подчеркнуть прямую зависимость микроструктуры пористых слоев от анионного состава электролита. В этой связи наиболее поразительным из экспериментальных фактов является анизотропное распространение пор в кристаллах  $A^{III}B^V$  по направлениям  $\langle 111 \rangle$ . (Напомним, что при химическом травлении кристаллов  $A^{III}B^V$  со структурой сфалерита в любых травителях на ориентационных зависимостях скоростей растворения направлениям  $\langle 111 \rangle_A$  и  $\langle 111 \rangle_V$  соответствуют локальные минимумы, причем для направлений  $\langle 111 \rangle_A$  этот минимум всегда является абсолютным). Если в однокомпонентных электролитах полярность выделенного направления движения пор всегда одинакова —  $\langle 111 \rangle_V$ , то в электролитах с анионами нескольких типов вид этой анизотропии (по  $\langle 111 \rangle_A$  или  $\langle 111 \rangle_V$ ), а также плотность входных отверстий и размеры пор могут зависеть не столько от содержания основного порообразующего компонента в растворе, сколько от его концентрации в адсорбционном слое. Например, при получении пористых слоев GaAs( $\langle 100 \rangle$ ) в 2.5 М-растворах слабо диссоциирующего HF (концентрация ионов  $[F^-] = 4.1 \cdot 10^{-2}$  М) для перехода от структур, образованных порами, прорастающими вдоль  $\langle 111 \rangle_V$ , к структурам, сформированным порами с противоположным направлением распространения,  $\langle 111 \rangle_A$ , необходимо присутствие в растворе ионов  $I^-$  с концентрацией не ниже 0.18 М. Аналогичные изменения в структуре пористых слоев, получаемых в одномолярном растворе HCl ( $[Cl^-] = 1$  М), происходят уже при концентрации  $[I^-] = 0.04$  М. Согласно полученным оценкам теплот адсорбции (см. таблицу), инверсия направления распространения пор в GaAs происходит при следующих соотношениях заселенностей галлиевых и мышьяковых центров адсорбции:

$$\frac{\Theta_I(Ga)}{\Theta_F(Ga)} = 7.3 \quad \text{и} \quad \frac{\Theta_{OH}(Ga)}{\Theta_F(Ga)} = 4 \cdot 10^{-3},$$

т. е.  $\Theta_F(Ga) = 0.12$ ,

$$\frac{\Theta_I(As)}{\Theta_F(As)} = 55.3 \quad \text{и} \quad \frac{\Theta_{OH}(As)}{\Theta_F(As)} \rightarrow 0,$$

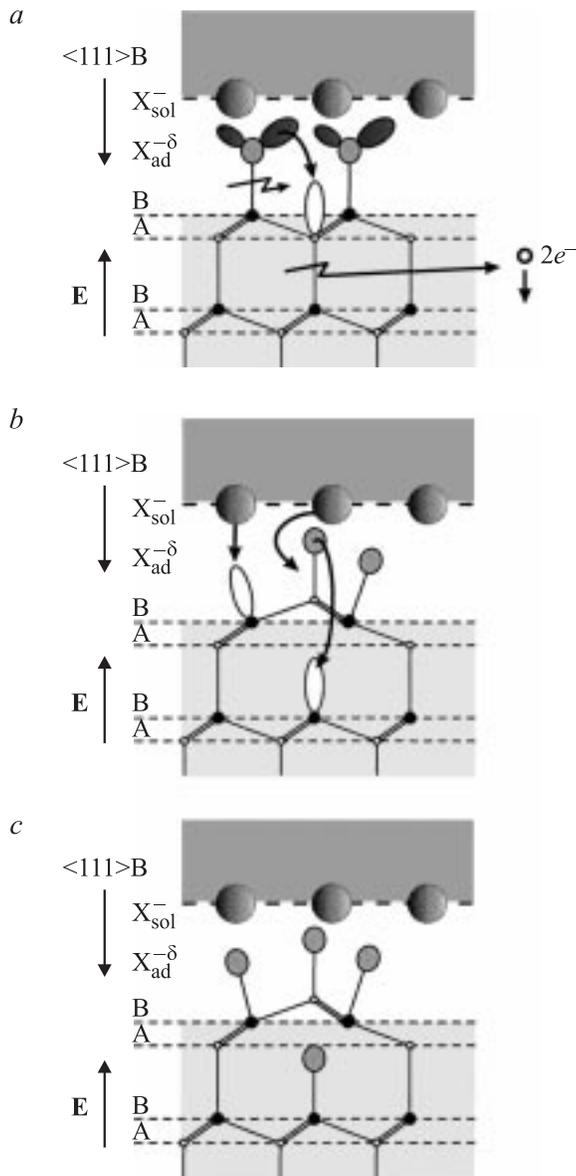
т. е.  $\Theta_F(As) = 0.018$ .

Для хлоридных растворов с приведенными выше концентрациями анионов термодинамические оценки указывают на практически полное вытеснение адсорбированного хлора с мышьяковой части поверхности GaAs и только примерно 10-процентное замещение его йодом на

галлиевых адсорбционных центрах. Полученные оценки не могут, разумеется, претендовать на точность, тем не менее они обнаруживают связь между изменениями заселенности порообразующими компонентами (F и Cl) атомов сортов  $A^{III}$  и  $B^V$  на поверхности кристалла и качественными изменениями структуры пористых слоев.

Таким образом, можно сделать следующие выводы: анионы  $F^-$  и  $Cl^-$ , химически связанные на поверхности кристаллов  $A^{III}B^V$  с атомами  $B^V$ , порождают поры, прорастающие по направлениям  $\langle 111 \rangle_V$  в глубь кристалла, а связанные с атомами  $A^{III}$  — по направлениям  $\langle 111 \rangle_A$ . При этом формирование и движение пор по направлениям  $\langle 111 \rangle_V$  энергетически более выгодно, чем по направлениям  $\langle 111 \rangle_A$ .

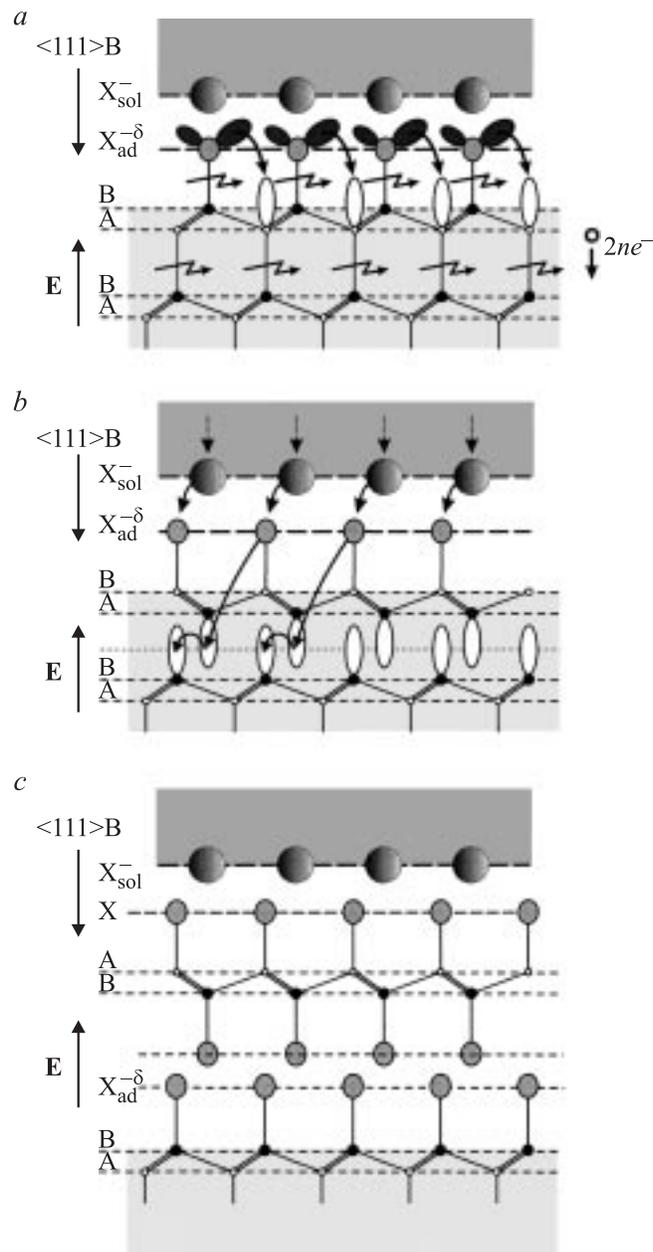
Найденным закономерностям может быть дано непротиворечивое объяснение, если внедрение в объем кристалла адсорбированных его поверхностью анионов включает стадию нуклеофильного замещения с образованием донорно-акцепторных связей между частицами адсорбата (X) и атомами в подповерхностном слое кристалла. В этом случае акцепторными, электрофильными центрами у координационно-насыщенных атомов в кристаллах  $A^{III}B^V$  должны служить антисвязывающие  $(sp^3)^*$ -орбитали. (Примеры такого донорно-акцепторного взаимодействия, протекающего без предварительной диссоциации молекул, хорошо известны в органической и кремнийорганической химии, а также в химии координационных соединений как гомогенные реакции нуклеофильного замещения 2-го порядка,  $S_N2$  [9]). Роль электрического поля в иницировании гетерогенных реакций нуклеофильного замещения сводится к сближению энергетических уровней электронов на заполненных несвязывающих орбиталях адсорбированных анионов, с одной стороны, и на свободных орбиталях атомов в решетке полупроводникового кристалла — с другой. Последним соответствуют, очевидно, состояния, лежащие в зоне проводимости полупроводника. Можно предположить также, что степень делокализации этих состояний значительно снижается благодаря большому градиенту потенциала в вырожденной области инверсного слоя у поверхности анодно-поляризованного полупроводника  $n$ -типа. На рис. 2 показано протекание единичного элементарного акта реакции нуклеофильного замещения на поверхности кристалла. Следствиями переноса электронов от адатома-нуклеофила (X) на антисвязывающую  $(sp^3)^*$ -орбиталь атома решетки (A) и последующего распада переходного комплекса ( $B \cdots X \cdots AB_3 \cdots B$ ) становятся разрыв исходной адсорбционной связи B–X и разрыв связи A–B в кристалле вдоль направления атаки с одновременным образованием новой связи A–X и инверсией конфигурации оставшихся  $\sigma$ - $sp^3$ -связей A–B у атома A поворотом их на  $39^\circ$  вокруг соседних атомов B. Кроме того, в момент разрыва связи A–B, когда формирующие ее электроны оказываются в антисвязывающих состояниях (т. е. в зоне проводимости полупроводника), они должны выноситься



**Рис. 2.** Иницируемый электрическим полем элементарный акт нуклеофильного замещения адатомом X атома B, связанного с приповерхностным атомом A, а также последующие релаксационные процессы: *a* — нуклеофильная атака адатома по  $(sp^3)^*$ -орбитали у атома A с образованием связи A—X и разрывом связей B—X и A—B; появление новых электрофильных центров; *b* — диффузионный скачок исходного адатома и адсорбция анионов на освободившиеся позиции; *c* — конечное состояние.

электрическим полем из области реакции, создавая тем самым самый анодный ток. При этом орбиталь оборванной связи атома B оказывается вакантной и появляется возможность для диффузионного скачка на нее адсорбированного аниона X. Очевидно, что рассматриваемый процесс требует больших активационных затрат энергии и может оказаться термодинамически невыгодным вследствие сильной деформации углов связей у атомов, координирующих с реагирующим атомом A.

Ситуация существенно изменяется, если реакция происходит синхронно с участием достаточно большой, компактной группы адатомов X (рис. 3). В этом случае в отделяющемся фрагменте двойной плоскости (111) внутренние напряжения возникают только на периферии пятна реакции по границе раздела с незатронутой частью кристалла. С другой стороны, переход под действием поля изначально адсорбированных анионов X на

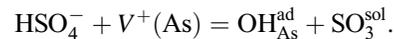


**Рис. 3.** Корпоративный механизм реакций нуклеофильного замещения в области сплошного адсорбционного покрытия поверхности  $(111)B$  анодно-поляризованного кристалла  $A^{III}B^V$ ; *a* — нуклеофильная атака адатомов на атомы A приповерхностного слоя и отделение фрагмента двойной плоской сетки (111) от кристалла; *b* — диффузия адатомов в электрическом поле, адсорбция, образование слоя твердого электролита; *c* — сдвиг фронта реакции.

вновь образованную поверхность кристалла облегчается присутствием промежуточных электрофильных центров на атомах В отделенного слоя. Появляющийся на этом слое положительный заряд компенсируется последующей адсорбцией анионов из раствора. В пределах каждой из дискретно возникающих областей электрохимического взаимодействия описанный процесс может повторяться многократно, сопровождаясь периодическими импульсами анодного тока и приводя к продвижению фронта реакции по направлению  $\langle 111 \rangle$  (в данном примере —  $\langle 111 \rangle В$ ) в глубь кристалла. Продуктом этой, протекающей по кооперативному механизму реакции становится вещество состава  $(ABX_2)_n$ , которое в структурном отношении может рассматриваться как слоистый полимер, возникающий на базе решетки исходного кристалла, а в химическом смысле — как результат неполного окисления соединения АВ. Поскольку атомы Х связаны с сетками  $(AB)_n$  единичными химическими связями, существует определенная вероятность диффузионных скачков между слоями рассматриваемой структуры. В электрическом поле это может обеспечивать направленный транспорт анионов из раствора к фронту реакции на дне поры. По мере продвижения канала в глубь кристалла накапливающиеся в нем продукты частично вытесняются в электролит, подвергаясь при этом диспропорционированию и гидролизу. Поэтому неудивительно появление элементарного мышьяка в электролите после получения пористых слоев GaAs. Очевидно, что рассматриваемые продукты реакции нуклеофильного замещения должны быть метастабильны, и нельзя исключить их постепенную диссоциацию по связям А–В уже в процессе образования поры. В этом случае состав содержимого пор должен изменяться в сторону увеличения количества связанного галогена главным образом на атомах А<sup>III</sup>. Полимерные компоненты, сохраняющиеся в порах после окончания электрохимического процесса, должны при повышенных температурах подвергаться диспропорционированию с образованием термодинамически устойчивых молекулярных тригалогенидов AX<sub>3</sub>, VX<sub>3</sub> и(или) их аддуктов, кластеров молекул А<sup>III</sup>В<sup>V</sup>, а также компонента В<sup>V</sup> в элементарной форме. Этот вывод согласуется с данными химического анализа и масс-спектрометрических исследований продуктов, испаряющихся при нагревании пористых слоев в GaAs и InP, а также с результатами наблюдений структуры вещества, заполняющего объем пор, на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ).

При значительном превышении величины  $U_c$  напряжением  $U$ , подаваемым на ячейку, фронт реакции нуклеофильного замещения может захватывать в исходный момент времени всю поверхность кристалла. Однако резкое падение потенциала поверхности при появлении тока ведет к локализации процесса на отдельных микроскопических участках. С этим, по-видимому, связано возникновение неразвивающегося в дальнейшем микрорельефа и образование пассивирующих пленок на поверхностях пористых слоев.

Подобные химические процессы могут происходить не только с участием адатомов галогенов, но и хемосорбированных гидроксильных групп. В частности, появление групп ОН на поверхности анодируемых кристаллов в кислых водных растворах может объясняться диссоциативной адсорбцией гидроксо-анионов, например



В этом случае превличные продукты реакции порообразования должны при термическом распаде выделять пары воды, летучий оксид элемента V группы, исходное соединение А<sup>III</sup>В<sup>V</sup> и нелетучий оксид элемента III группы, что и наблюдалось в случае пористых слоев GaAs, полученных в сернокислотном электролите.

Предложенный механизм самолокализующихся электрохимических реакций на поверхностях алмазоподобных кристаллов одинаково подходит для описания развития пор в материалах А<sup>III</sup>В<sup>V</sup> по обоим полярным направлениям  $\langle 111 \rangle А$  и  $\langle 111 \rangle В$ . Различие между этими процессами при прочих равных условиях сводится к различиям в соответствующих энергиях активации. Это, в частности, находит отражение в неодинаковых величинах  $U_c$ , обеспечивающих начало порообразования на полярных поверхностях  $\langle 111 \rangle$  кристаллов А<sup>III</sup>В<sup>V</sup>.

Общее выражение теории возмущений для энергии взаимодействия нуклеофила и электрофила на стадии образования активированного комплекса имеет вид [10]

$$E_p = -\frac{q_d q_a}{R_{da} \epsilon} + 2 \frac{[C_d^m C_a^n \Delta \beta_{da}]^2}{E_m - E_n}, \quad (7)$$

где  $q_d$  и  $q_a$  — полные эффективные заряды донорного ( $d$ ) и акцепторного ( $a$ ) атомов, взаимодействующих на расстоянии  $R_{da}$  в среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ ;  $C_d^m$  и  $C_a^n$  — коэффициенты атомных орбиталей атомов  $d$  и  $a$  в перекрывающихся молекулярных орбиталях  $m$  и  $n$ .  $(C_d^m)^2$  и  $(C_a^n)^2$  являются соответственно мерой электронной заселенности донорной орбитали  $m$  и мерой доступности (положительной дыркой) акцепторной орбитали  $n$ .  $\beta_{da}$  — изменение резонансного интеграла в процессе перекрывания орбиталей атомов  $d$  и  $a$ .

В кристаллах А<sup>III</sup>В<sup>V</sup> на атомах элемента III группы локализован эффективный положительный заряд, а на атомах В<sup>V</sup> — отрицательный. Поэтому кулоновская составляющая энергии взаимодействия с отрицательно заряженными адатомами галогена делает более предпочтительной нуклеофильную атаку на атомы А<sup>III</sup>, нежели на атомы В<sup>V</sup>. Этим, по-видимому, объясняется преимущественный рост пор вдоль направлений  $\langle 111 \rangle В$  при равновероятном заселении оборванных связей на атомах А<sup>III</sup> и В<sup>V</sup> адсорбированными анионами галогенов. Развитие пор по направлениям  $\langle 111 \rangle А$  (атака по антисвязывающим  $(sp^3)^*$ -орбиталям на атомы В<sup>V</sup> подлежащего слоя кристалла) становится возможной только при условии вытеснения основного порообразующего агента с позиций на атомах В<sup>V</sup> поверхностного слоя и повышения энергии стабилизации нового

переходного состояния ( $E_p$ ) за счет дополнительного повышения величины  $\varphi_H$  и сближения уровней энергий донорных орбиталей хемосорбированных анионов ( $E_m$ ) и акцепторных орбиталей атомов приповерхностного слоя кристалла ( $E_n$ ).

Экспериментальные наблюдения показывают, что активность анионов  $F^-$  в реакциях порообразования, в том числе и в реакциях, протекающих на GaAs с формированием каналов вдоль направлений  $\langle 111 \rangle_A$ , выше, чем активность анионов других галогенов. Снижение активности в электрохимических реакциях нуклеофильного замещения в ряду  $F^- - Cl^- - Br^-$  можно связать с падением в этом ряду атомной электроотрицательности и соответственно эффективного заряда адсорбированных ионов (адатомов), находящихся в идентичных позициях на поверхности кристалла. Такому снижению эффективного заряда адатомов X соответствует относительное снижение исходного уровня энергии их несвязывающих донорных орбиталей. Даже в ряду свободных ионов  $F^- - Cl^- - Br^-$  энергия валентных электронов  $F^-$  выше, чем у  $Cl^-$  ( $-3.58$  и  $-3.76$  эВ соответственно). Поэтому в том же ряду адатомов уровень  $E_m$  для фтора тем более должен оказываться наивысшим. Таким образом, наибольшая активность анионов  $F^-$  может быть объяснена минимальной величиной начальной разности  $E_m - E_n$  в знаменателе дроби выражения (7), описывающего ковалентную составляющую энергий стабилизации однотипных переходных состояний в рассматриваемых реакциях.

Как показали результаты микроструктурных исследований, анодирование одних и тех же кристаллов  $A^{III}B^V$  в электролитах с различным анионным составом или без изменения состава электролита, но при различных напряжениях может приводить к образованию пористых слоев как с анизотропной, вдоль направлений  $\langle 111 \rangle$ , микроструктурой, так и слоев с порами, не имеющими выделенных кристаллографических направлений распространения. Потерю выраженной анизотропии прорастания пор во многих случаях можно объяснить переходом к практически равной вероятности их ветвлений по полярным направлениям  $\langle 111 \rangle_A$  и  $\langle 111 \rangle_B$ . Суперпозиция движений фронтов пор по этим направлениям может приводить к появлению слабо ветвящихся каналов, траектории распространения которых колеблются вблизи общего направления действия электрического поля. В пользу такой интерпретации формирования пористой структуры InP, возникающей в хлоридных и бромидных электролитах при высоких, относительно  $U_c$ , напряжениях, свидетельствует спонтанное появление прямолинейных пор с направлениями  $\langle 111 \rangle_A$  и  $\langle 111 \rangle_B$  на стыках граней  $\{100\}$  и  $\{110\}$ , а также сохранение формы треугольника в сечениях пор. Различия в активационных барьерах для движения пор по направлениям A и B начинают проявляться при уменьшении анодного смещения и приближении к  $U_c$ , с чем связан наблюдаемый переход к анизотропной,  $\langle 111 \rangle_B$ , структуре пористых слоев InP.

Аналогичным образом можно объяснить структурные особенности пористых слоев в сильно легированном GaP, включая и веерообразное распространение пор во взаимно перпендикулярных плоскостях  $\{110\}$  от достаточно далеко отстоящих входных отверстий на поверхности  $(100)$ . Однако геометрическое разнообразие структурных элементов пористого GaP, формирующегося при повышенных напряжениях, и имеющих много общего с элементами некоторых микроструктур пористого кремния, уже не может быть объяснено в рамках единственного механизма порообразующих реакций нуклеофильного замещения. В этом случае возможным объяснением неопределенности взаимосвязи движения пор в GaP с кристаллографическими направлениями представляется изменение типа акцепторных центров, вовлекаемых в формирование переходных комплексов в ходе реакции нуклеофильного замещения. С увеличением скачка потенциала в слое Гельмгольца ( $\varphi_H$ ) нуклеофильная атака со стороны адатомов может протекать уже не по  $(sp^3)^*$ -орбиталям атомов приповерхностного слоя решетки, а по их вакантным несвязывающим  $d^2sp^3$ -орбиталям, также способным участвовать в формировании состояний зоны проводимости в соединениях  $A^{III}B^V$  [10]. Тогда релаксационные процессы, включающие распад группировок вида  $[GaP_4X_2]$  в промежуточных комплексах с диссоциацией двух из четырех связей Ga-P, могут приводить к наблюдаемой неустойчивости направления движения фронта реакции. Возможность же участия  $d^2sp^3$ -орбиталей в формировании  $\sigma$ -связей непосредственными элементами третьего и четвертого периодов подтверждается существованием их октаэдрических комплексов с ионами галогенов и прежде всего со фтором, обладающим наименьшим радиусом и наибольшей электроотрицательностью (например,  $[SiF_6]^{2-}$ ,  $[GaF_6]^{3-}$ ,  $[PF_6]^-$ ). В этой связи становится понятнее специфичность структур пористых слоев GaP, возникающих при повышенных напряжениях во фторидных и щелочных (анион  $OH^-$ ) электролитах.

#### 4. Заключение

Задача данной работы состояла в установлении природы химических процессов, вызывающих порообразование в монокристаллах  $A^{III}B^V$  и в выявлении химических и электрофизических условий, обеспечивающих их протекание на границе раздела с электролитом. В части I данной публикации приведены результаты экспериментальных наблюдений, исследований структуры и состава пористых слоев, полученных в различных электролитах, на различном образом ориентированных поверхностях кристаллов GaAs, GaP и InP, а также данные о пороговых величинах напряжений начала порообразования, полученные из анализа вольт-амперных характеристик процессов анодирования. К обсуждению экспериментальных данных привлечены развитые в работе представления о химической адсорбции анионов из

растворов электролитов атомами поверхности полупроводниковых кристаллов, учитывающие влияние внешнего электрического смещения. Кроме того, использованы результаты анализа изменений в распределении электрического потенциала по области межфазной границы электролит–полупроводник, происходящих с увеличением приложенного напряжения. Показано, что падение внешнего электрического потенциала на межфазной границе дает аддитивный вклад в величины тепловых эффектов адсорбции независимо от характера своего распределения между слоем Гельмгольца и областью объемного заряда в полупроводнике. При этом с ростом приложенного напряжения происходит увеличение степени покрытия поверхности хемосорбированными анионами всех видов, присутствующими в растворе без изменений в соотношениях заселенностей ими каждого из типов атомов на поверхности кристалла. Даны численные оценки теплот адсорбции анионов галогенов атомами поверхностных слоев GaAs и показано, что изначально различные степени адсорбционного покрытия  $A^{III}$ - и  $B^V$ -поверхностей сближаются, стремясь к единице еще до достижения критического напряжения начала порообразования  $U_c$ .

По мере увеличения напряжения поляризации в инверсном слое на поверхности полупроводника  $n$ -типа наступает вырождение и большая часть приложенного напряжения падает в узкой пограничной области, включающей слой Гельмгольца и несколько примыкающих к нему атомных слоев решетки кристалла. Дальнейшее повышение анодного смещения ведет к сдвигу уровней заполненных электронных состояний, связанных с хемосорбированными анионами, вверх по отношению к границам энергетических зон полупроводника и сближению их с уровнями зоны проводимости. Именно этим при наличии сплошного адсорбированного покрытия обуславливается возможность протекания кооперативных реакций нуклеофильного замещения, в которых роль электрофильных центров выполняют вакантные антисвязывающие ( $sp^3$ )\*- или несвязывающие ( $d^2sp^3$ )-орбитали координационно-насыщенных атомов приповерхностного слоя кристалла. Такие реакции могут оказываться энергетически выгодными, если происходят синхронно по кооперативному механизму и локализуются на компактных участках поверхности полупроводника. Разрушение химических связей в кристалле вдоль направления нуклеофильной атаки сопровождается выбросом электронов в зону проводимости и всплеском анодного тока, что фактически может рассматриваться как локальный туннельный пробой в слое объемного заряда на границе раздела электролит–полупроводник. Последующие диффузионные и адсорбционные процессы, происходящие в пятне реакции, ведут к восстановлению исходного состояния на вновь образованной поверхности кристалла и формированию монослоя надмолекулярного продукта, сохраняющего в себе фрагмент сетки химических связей исходного кристалла.

Экспериментальными подтверждениями этой концепции являются:

— распространение пор в кристаллах соединений  $A^{III}B^V$  по направлениям  $\langle 111 \rangle$ ;

— возможность инвертирования направления движения пор от  $\langle 111 \rangle B$  к  $\langle 111 \rangle A$  за счет селективного вытеснения активного порообразующего компонента из адсорбционных позиций на атомах  $B^V$  внешнего слоя кристалла;

— зависимость порогового напряжения начала порообразования  $U_c$  от кристаллографической ориентации исходной поверхности и от анионного состава электролита;

— неполное окисление материала полупроводника при образовании заполняющих поры продуктов и сохранение в них связей  $A^{III}-B^V$ .

В рамках предложенной модели находят также объяснение зависимости плотности и размера входных отверстий пор от состава адсорбционных покрытий и от напряжения смещения. Полученные представления о возможных вариациях состава и структуры переходных комплексов в гетерогенных реакциях нуклеофильного замещения на поверхностях кристаллов  $A^{III}B^V$  в зависимости от типа атомов поверхностного слоя, адсорбирующих активные анионы, и величины скачка потенциала на аноде позволили впервые найти объяснение качественным изменениям структур пористых слоев, возникающим при изменениях анионного состава электролита и величины поляризующего напряжения. Кроме того, импульсный характер описываемых процессов распространения индивидуальных пор дает подход к интерпретации отмечавшегося в различных системах полупроводник–электролит синхронного, упорядоченного движения их ансамблей, приводящего к осцилляциям анодного тока и к периодичности в изменении поперечного размера пор. Разработанная для кристаллов  $A^{III}B^V$  модель порообразования может быть использована также для описания аналогичных процессов в кристаллах кремния как  $n$ -, так и  $p$ -типа проводимости. При этом, сравнивая поведение Si и соединений  $A^{III}B^V$  в гидрофторидных растворах, необходимо учитывать экстремально высокую, в случае Si, термодинамическую стабильность конечных продуктов реакции — газообразного  $SiF_4$  и анионов  $[SiF_6]^{2-}$  в растворе. Образование этих продуктов объясняет, в частности, проникновение электролита в поры и выделение водорода во время электрохимического процесса, а также формирование гидрофобного гидридного покрытия на стенках пор при его окончании [11].

## Список литературы

- [1] V.N. Bessolov, M.N. Lebedev, E.B. Novikov, B.V. Tsarenkov. J. Vac. Sci. Technol. B, **11**, 10 (1993).
- [2] V.L. Berkovits, V.P. Ulin, D. Paget, J.E. Bonet, T.V.L'vova, P. Charadia, V.M. Lantratov. J. Vac. Sci. Technol. A, **16**, 2528 (1998).

- [3] M.D. Pashley, K.W. Haberen, R.M. Feenstra. J. Vac. Sci. Technol. B, **10**, 1874 (1992).
- [4] H. Yamaguchi, Y. Horikoshi. Jap. J. Appl. Phys., **33**, L1423 (1994).
- [5] W. Chen, M. Dumas, D. Kahn Mao. J. Vac. Sci. Technol. B, **10**, 1886 (1992).
- [6] Yia-Chung Chang, D.E. Aspens. J. Vac. Sci. Technol. B, **8**, 896 (1990).
- [7] J.J. Kelly, J.E.A.M. Van den Meerakker, P.H.L. Notten, R.P. Tjburg. Phil. Techn. Rev., **44**, 61 (1988).
- [8] *Фотоэлектрохимия полупроводников* (М., Наука, 1983) с. 76.
- [9] Г. Клопман. В кн.: *Реакционная способность и пути реакций* (М., Мир, 1977) с. 66.
- [10] Yia-Chung Chang, D.E. Aspens. Phys. Rev. B, **41**, 12 002 (1990).
- [11] O.Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi. Surf. Sci. Rep., **38**, 1 (2000).

Редактор Т.А. Полянская

## The nature of electrochemical pore-formation in $A^{III}B^V$ crystals (Part II)

V.P. Ulin, S.G. Konnikov

Ioiffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Analysis of chemical and electrophysical processes to be evolved on semiconductor–electrolyte interface under anodic bias is carried out. It was shown that as the threshold voltage of pore-formation is achieved the dense layer of chemisorbed anions has been already formed on any  $A^{III}B^V$  *n*-crystal surfaces and inverse degenerate layer have existed in near interface region of semiconductor. Under these conditions the most part of the applied voltage should drop in adsorbed layer. It can provide conditions for the passing of reactions of nucleophilic substitution with participation of chemisorbed anions and coordinately-saturated atoms in undersurface layer of the crystal. The mechanisms of these type reactions as applied to zinc-blend crystal structure are considered. The explanation of experimental dates on composition and structure of  $A^{III}B^V$  porous layers formed in different electrolytes and at different biases is proposed on the base of obtained notions.