

Процессы окисления полупроводников и строение границ раздела

© С.М. Репинский[†]

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

(Получена 14 февраля 2001 г. Принята к печати 15 февраля 2001 г.)

Рассмотрены эффекты самоорганизации межфазных границ полупроводников (разделяющие поверхности и реакционные зоны) для важнейших в технологии микроэлектроники процессов окисления полупроводников. Анализ кинетических данных позволяет получить значения энтропии активации процессов и показать, что для системы кремний–кислород наблюдается максимальный эффект самоорганизации реакционной зоны или границы раздела кремний–диоксид кремния.

В 60-е годы закономерности электронных процессов на поверхности полупроводников было принято соотносить с исследованиями либо атомарно-чистых, либо реальных поверхностей. Особенность реальной поверхности связывалась с наличием более или менее толстой пленки окисных соединений, возникающей в результате операции окислительно-сольватационного травления кристаллов [1]. Хотя такие поверхности обладали значительно меньшей плотностью поверхностных состояний, чем атомарно-чистые, но лишь длительные усилия исследователей понадобились, чтобы обнаружить 2 типа границ раздела, практически стабильных и лишенных поверхностных состояний: это — граница кремний–(диоксид кремния) и граница германий (кремний)–электролит. Граница кремний–(диоксид кремния) в дальнейшем стала открытием века, определив возникновение микроэлектроники и успех в производстве больших интегральных схем [2].

В настоящей статье мы хотим показать, что этот успех в существенной мере был предопределен явлением самоорганизации межфазных границ полупроводника в процессах окисления, лежащих в основе главных технологических операций изготовления интегральных схем.

Основные понятия — поверхность разрыва и реакционная зона

Исследуя явления самоорганизации, будем пользоваться представлениями, развитыми в работах Пригожина [3] и в дальнейшем в работах [4,5]. Основная идея заключается в том, что при условии обмена энергией и веществом с окружающей средой эволюция открытой системы может протекать так, что возникают состояния с более низкой энтропией по сравнению с начальной. Такое состояние, чрезвычайно маловероятное в смысле равновесной термодинамики, может существовать неопределенно долго при условии стационарности. Любая исследуемая система обладает пространственно-временной структурой, которая определяется протекающими в этой системе процессами, и обычно можно определить пороговые состояния, переходы через которые ведут к

качественному изменению организации такой структуры. Эволюция системы как последовательность перехода от одного квазистабильного состояния к другому, характеризуемых определенными параметрами организации, называется самоорганизацией. Мету организованности системы принято определять через изменение энтропии.

Нуждается в уточнении понятие о межфазных границах. Следует считать, что содержательностью обладают лишь два понятия: поверхность разрыва фаз и реакционная зона. Понятие поверхности разрыва фаз, по Гиббсу, это неоднородная область конечной толщины между соприкасающимися фазами, свойства которой являются параметрами состояния (температуры, давления, химического потенциала и т.д.) [6,7]. Свойства поверхности разрыва фаз поддаются экспериментальному исследованию в случаях установления термодинамического равновесия в системе газ–(твердое тело) (например, многие процессы адсорбции) или в системе вакуум–(твердое тело), когда равновесие может устанавливаться между объемом твердого тела и поверхностью разрыва. Понятие о реакционной зоне определилось исследованиями процессов катализа и топохимических реакций. Реакционная зона представляет собой слой твердого тела конечной толщины, химический состав и структура которого задаются воздействием реакционной смеси и характеризуют организацию системы для определенного стационарного состояния.

Эффекты самоорганизации реакционной зоны были обнаружены относительно давно в гетерогенном катализе. В 1980 г. Г.К. Боресков, анализируя накопленные к тому времени эксперименты по структуре поверхности металлических и оксидных катализаторов, пришел к заключению, что поверхности твердых катализаторов в условиях взаимодействия с реагентами не могут быть охарактеризованы заранее заданными постоянными свойствами. Поверхность катализатора выступает как лабильный компонент реакционной системы, отражающий изменение как состава, так и других параметров процесса. Выразительными примерами этого служат эффекты реконструкции в процессе хемосорбции кислорода на гранях (110) и (100) никеля и автоколебаний скорости реакций гетерогенного окисления [8].

[†] E-mail: repinski@thermo.isp.nsc.ru

Эффект самоорганизации межфазных границ кристаллов полупроводников был рассмотрен нами в [2]. Можно выделить несколько типов межфазных границ. Простейшая система — это кристалл полупроводника в контакте с вакуумом, для которой имеется информация о сверхструктурах и двумерных фазовых переходах, наблюдаемых при относительно высоких температурах. В системе (кристалл полупроводника)–(газовая фаза, содержащая атомы или молекулы исходного вещества) наблюдаются процессы испарения и роста кристалла. В системе кристалл–(активный газ) протекают процессы адсорбции, растворения (травления) и оксидирования полупроводника. Наконец, в системе полупроводник–(конденсированная фаза), в частности электролит, имеют место процессы растворения кристалла.

Поверхности разрыва фаз полупроводник–вакуум и полупроводник–пар

Простейший случай самоорганизации поверхности кристаллов кремния и германия связан с явлением реконструкции поверхности и образованием двумерных фаз [9–11]. Эти состояния, как правило, отвечают установлению термодинамического равновесия кристалл–поверхность и могут быть в терминах подхода Гиббса описаны как поверхности разрыва фаз кристалл–вакуум. Кратко охарактеризуем эту систему. Уменьшение для поверхностных атомов числа ближайших соседей отражается на изменении характера химических связей поверхностных атомов. Это проявляется в первую очередь в снижении участия в химической связи *s*-орбиталей поверхностных атомов [12]. Исследование поверхности ковалентных кристаллов методом дифракции медленных электронов показало, что, как правило, структура поверхностных слоев отлична от соответствующих плоскостей в объеме кристалла. Для большинства поверхностных структур при изменении температуры наблюдаются двумерные фазовые превращения двух типов: порядок–беспорядок и порядок–порядок. Примером перехода порядок–беспорядок служит исчезновение структуры Si (111) — 7×7 при температурах выше 880°C . Обратимые переходы порядок–порядок наблюдаются на гранях (110) и для вицинальных граней кремния Si (211), на которых фиксируется переход регулярной системы одноатомных ступеней в систему ступеней двухатомной высоты [13,14]. Реальная структура поверхностных элементарных ячеек точно известна лишь в немногих случаях. Относительно просто описывается структура Si (100) — 2×1 в варианте асимметричного димера. Особенность этой структуры состоит в том, что поверхностные атомы соседних рядов смещаются навстречу друг другу и образуют между собой химическую связь. Такое смещение вызывает релаксацию их ближайших соседей.

Рассмотрение явлений самоорганизации в системе кристалл–пар удобно провести на примере процессов испарения кристаллов кремния и германия [15–17]. Вблизи точки плавления состав газовой фазы в основном определяется моноатомными частицами. Содержание полиатомных кластеров не превышает долей процента. Температурная зависимость скорости испарения позволяет определить, что энергия активации равна теплоте сублимации: для германия — 346.9 ± 16.7 кДж/моль и для кремния — 438.9 кДж/моль, при этом значение предэкспоненциального множителя по порядку величины составляет 10^{28} ат/(см² · с). Скорость испарения граней (111), (110), (100) и (211) в пределах экспериментальной точности одинакова. На грани (111) наблюдается образование плоских ямок травления, имеющих ступенчатую структуру, и по скорости смещения ступеней в процессе испарения можно было оценить, что за счет изменения размеров ямок травления удаляется всего лишь менее 1% суммарной убыли кремния [16].

Таким образом, процесс испарения протекает равномерно по всей поверхности кристалла. Это значит, что традиционно используемое рассмотрение процесса по механизму терраса–излом–ступень не точно. Из перечисленных фактов следует вывод, что строение реакционной зоны в процессах испарения одинаково для кристаллов с различной ориентацией поверхности.

Процессы испарения кремния и германия протекают по механизму безбарьерных реакций, для которых энергия активации равна энтальпии сублимации кристалла [2]. Лимитирует процесс стадия отрыва атома, отвечающая конфигурации ”положение у полукристалла”, т.е. структуре дважды координированного атома. В количественном отношении организация поверхностной разрыва полупроводник–вакуум и полупроводник–(пар атомов исходного кристалла) мало различается и характеризуется небольшим увеличением энтропии.

Реакционная зона в системах полупроводник–газ и полупроводник–жидкость

Процессы растворения и оксидирования полупроводников основаны на реакциях взаимодействия с галогенами, кислородом и другими окислителями. Огромный экспериментальный материал, накопленный к настоящему времени, нашел отражение в ряде обзоров [18–21]. Опираясь на них, проведем обсуждение результатов в свете поставленной проблемы.

В табл. 1 суммированы кинетические характеристики основных типов химических реакций, протекающих на поверхностях кристаллов кремния и германия: адсорбция, растворение кристаллов в жидкостях и растворение кристаллов в газе (химическое испарение).

Таблица 1. Кинетические характеристики химических реакций, протекающих на поверхностях кристаллов кремния и германия

Тип реакции	Интервал температуры, °С	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(К · моль)
Испарение Si, Ge; Si + O ₂ , Ge + O ₂ (термическое окисление)	600–1000	250–340	0–80
Реакции Ge и Si с Cl ₂ , Br ₂ , I ₂ , тетрагалюиды	200–500	125–170	0–40
Растворение Si, Ge в жидкостях	25–100	60–80	–20–(–80)
Адсорбция O ₂ , S ₂ , Br ₂	200–600	0 ± 6.0	–80

Константа скорости k определяется по формуле

$$k = \nu \exp(\Delta S/R) \exp(-\Delta H/RT), \quad (1)$$

Здесь T — температура, R — газовая постоянная, ΔS — энтропия и ΔH — энтальпия активации реакции, ν — частотный фактор.

Из табл. 1 видно, что все реакции взаимодействия активной газовой фазы с кристаллом полупроводника, приводящие к образованию газообразных продуктов, характеризуются небольшой величиной возрастания энтропии, а процессы адсорбции и растворения кристаллов в жидкости сопровождаются уменьшением энтропии активации на 20–80 Дж/(К · моль). В последних двух случаях ярко выражен эффект самоорганизации реакционной зоны. Структура реакционной зоны, как правило,

не тождественна структуре мономолекулярного адсорбционного слоя. Образованию хемосорбционного слоя обычно сопутствует возникновение реконструированного слоя приповерхностных атомов. Для отдельных типов реакций обнаружено формирование сверхмонослойных покрытий, которое можно условно назвать слоем физически адсорбированных молекул [21,22].

В системах кремний (германий)–галоген характерно образование соединений ди- и тетрагалогенидов. Схематично характер процессов в рассматриваемых системах поясняется на рис. 1. При адсорбции галогенов на атомарно-чистой поверхности имеет место безактивационное образование преадсорбционного состояния с утратой трансляционных степеней свободы и частичным сохранением вращательных степеней. Образование тетрагалюидов протекает через структуру сверхмонослойной адсорбции. Такая структура является устойчивой и сохраняется на поверхности при переходе из газовой фазы в неспецифический растворитель, например в системе Ge–(Br₂ + GeBr₄) [23,24].

Рассмотрим особенности реакций на примере взаимодействия германия с бромом и серой:

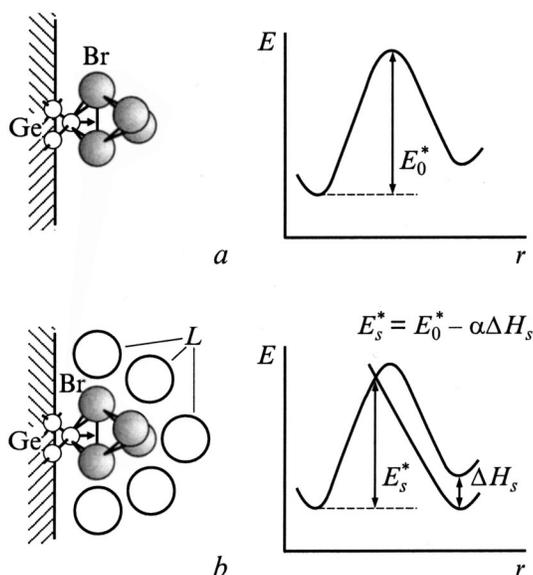
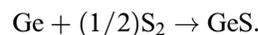
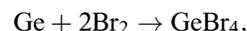


Рис. 1. Строение реакционной зоны при взаимодействии в системах германия с бромом. *a* — реакция в газовой фазе, *b* — реакция в неполярном растворителе. L — молекулы растворителя. Справа схематично показано изменение энергии системы при движении по координате реакции. E_0^* — энергия активации реакции в газовой фазе, E_s^* — энергия активации реакции в неполярном растворителе, ΔH_s — теплота сольватации продукта реакции.

На рис. 2 и 3 показаны зависимости скорости реакции w от парциального давления реагентов p . Качественно видно, что зависимости имеют вид кривых, выходящих на предельные значения, различающиеся для разных температур опыта. Данные для реакции с бромом описываются уравнением вида [22]

$$w = k_2 b p_{\text{Br}_2} (1 + b p_{\text{Br}_2})^{-1}, \quad (2)$$

в котором

$$k_2 [\text{ат} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}] = 10^{28} \exp(-137.9/RT),$$

$$b [\text{Торр}^{-1}] = 1.75 \cdot 10^{-3} \exp(37.6/RT).$$

Данные для реакции сульфидирования описываются уравнением вида [25,26]

$$w = k_2 \beta p_{\text{S}_2} (1 + \beta p_{\text{S}_2})^{-1}, \quad (3)$$

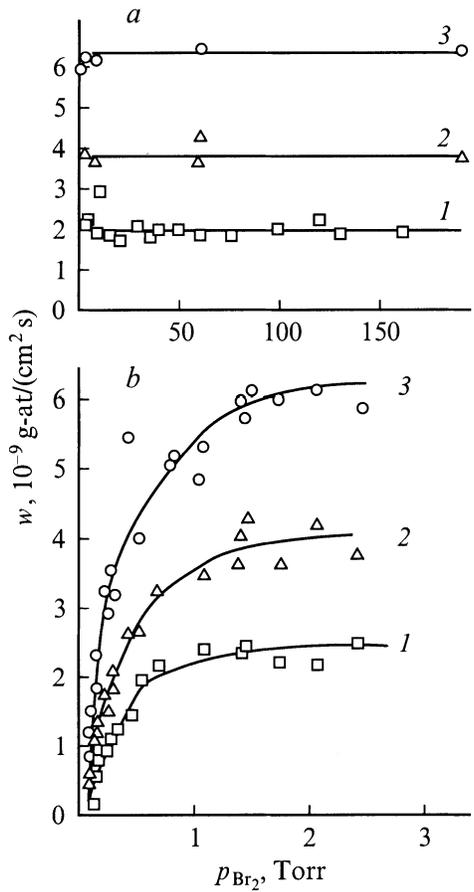


Рис. 2. Изменение скорости взаимодействия германия с бромом в зависимости от давления брома. Температура реакции T , °C: 1 — 270, 2 — 280, 3 — 290. На рис. *a* и *b* — разные диапазоны давления.

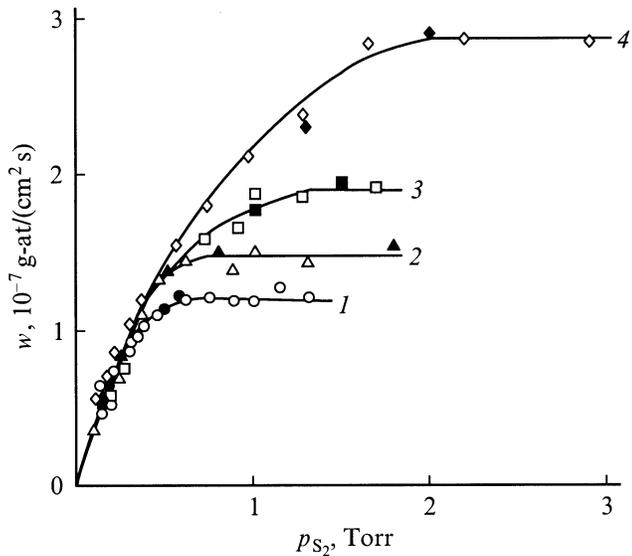


Рис. 3. Изменение скорости взаимодействия германия с парами серы в зависимости от ориентации кристалла и температуры T , °C: 1 — 500, 2 — 510, 3 — 520, 4 — 530.

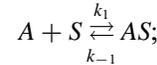
в котором

$$k_2[\text{ат} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}] = 1.2 \cdot 10^{29} \exp(-182.6/RT),$$

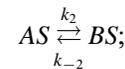
$$\beta[\text{Торр}^{-1}] = 4.9 \cdot 10^{-10} \exp(146.3/RT).$$

Анализ приведенных закономерностей можно сделать на обобщенной модели реакций данного типа. Обозначим частицу газа A , адсорбционный центр на поверхности твердого тела S , продукт реакции B и AS и BS — адсорбированные частицы A и B . Тогда схема реакции описывается трехстадийным процессом:

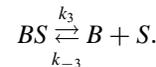
1) адсорбция реагента



2) превращения в адсорбционном слое



3) десорбция продукта и регенерация поверхностного центра



Обычно удается измерить скорость процесса в условиях его стационарного протекания, когда концентрация промежуточных продуктов AS и BS постоянны во времени.

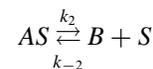
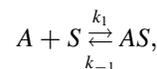
Если процесс протекает так, что в последовательности стадий скорость превращения в адсорбционном слое будет замедленной, т.е. $k_{-2} < k_2$, и каждая из констант $k_1, k_{-1}, k_3 > k_2$, получаем

$$w = k_2 b p_A (1 + b p_A)^{-1}, \quad (4)$$

$$b = k_1/k_{-1} = b_0 \exp(q/RT). \quad (5)$$

Здесь b — константа адсорбционного равновесия. При больших давлениях $b p_A > 1$, $w = k_2$ и скорость реакции перестает зависеть от давления p_A , а при малых давлениях $b p_A < 1$, $w = k_2 b p_A$ и скорость реакции линейно зависит от давления, а энергия активации процесса в этой области занижена по сравнению с энергией активации в области нулевого порядка реакции на величину теплоты адсорбции реагента q .

Если же реакция в адсорбционном слое протекает столь быстро, что может считаться мгновенной, то общая схема процесса описывается двумя стадиями:



и скорость процесса можно определить

$$w = k_2 \Theta_{AS} = k_2 (k_1 p_A + k_{-2} p_B) / (k_1 p_A + k_{-1} + k_2). \quad (6)$$

Это выражение становится проще для условий проточного реактора $p_B \ll p_A$ и для случая необратимой хемосорбции А, $k_{-1} = 0$:

$$w = k_2 \beta p_A (1 + \beta p_A)^{-1}, \quad (7)$$

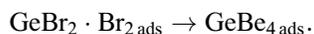
где

$$\beta = k_1/k_2 = (k_{01}/k_{02}) \exp[-(E_1 - E_2)/RT], \quad (8)$$

а E_1 и E_2 — энергии активации стадий адсорбции и десорбции соответственно. При малых давлениях А $\beta p_A < 1$, скорость процесса выражается как $w = k_1 p_A$, и это значит, что процесс будет определяться скоростью стадии адсорбции. При условии $\beta p_A > 1$ скорость процесса составляет $w = k_2$, не зависит от давления и лимитируется стадией десорбции.

При формально одинаковом виде уравнения (4) и (7) описывают физически разные ситуации. Уравнение (4) характеризует скорость процесса при ограничении его стадией химического превращения в адсорбционном слое. В этом случае предшествующая стадия адсорбции реагентов и последующая стадия десорбции продуктов реакции рассматриваются как равновесные. Уравнение (7) характеризует протекание процесса с соизмеримыми скоростями адсорбции реагента и десорбции продуктов. При изменении в широком диапазоне давлений реагентов природа лимитирующей стадии меняется таким образом, что при малых давлениях медленной будет стадия адсорбции, а при больших — процесс лимитирует стадия десорбции продукта.

Теплота адсорбции брома на бромированной поверхности германия, очевидно, будет существенно ниже теплоты адсорбции на атомарно-чистой поверхности германия. При этом адсорбция приобретает обратимый характер, а замедленной будет реакция в адсорбционном слое



Поскольку нет оснований предполагать больших значений для теплот адсорбции GeBr_4 , стадию десорбции тетраброма германия мы считаем быстрой. И так, в этом случае скорость процесса будет описываться уравнением вида (4), которое отвечает экспериментальному (2). Здесь имеется соответствие не только качественное. Важно обратить внимание, что величина $b_0 = 1.75 \cdot 10^{-3} \text{ Торр}^{-1}$ отвечает характерному значению константы адсорбционного равновесия в случаях образования подвижного адсорбционного слоя.

Вопрос о механизме реакций является центральным в химической физике вообще и в химической физике поверхностей в частности, и, конечно, никакая схема, построенная лишь на логических посылах, не может считаться доказанной. Решающее значение имеет непосредственное экспериментальное обнаружение промежуточных продуктов, предсказываемых данной схемой. Не всегда такой эксперимент удастся поставить, но в рассматриваемом случае он оказался возможным. Используя метод автоматической эллипсометрии, степень

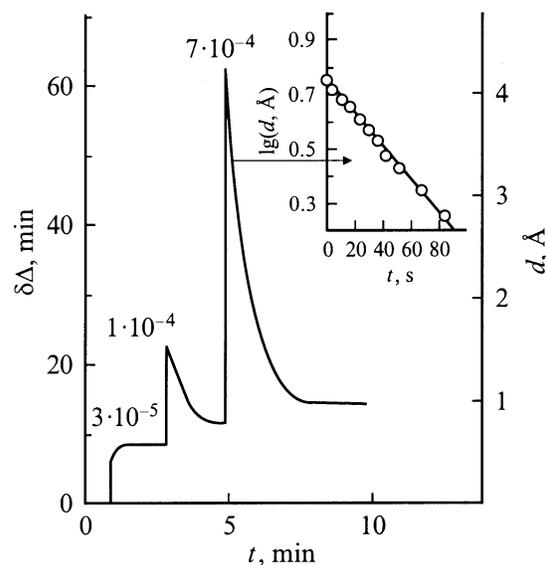


Рис. 4. Изменение толщины слоя адсорбированного брома при различных экспозициях образца германия (давление в единицах Торр указано на рисунке). На вставке — расчет скорости образования тетраброма германия. Температура 190°C.

покрытия поверхности германия молекулами брома была определена непосредственно в процессе химической реакции. На рис. 4 приводятся данные этого эксперимента. Показано, что при малых экспозициях атомарно-чистой поверхности германия в парах брома (несколько минут при давлении $3 \cdot 10^{-5}$ Торр) на поверхности происходит необратимая хемосорбция монослоя атомов брома, толщина слоя 1.14 Å. При увеличении давления до 10^{-4} Торр и выше наблюдается быстрый рост покрытия до 6 Å и экспоненциальное уменьшение покрытия со временем до толщин порядка 1.0–1.5 Å. Постоянная экспоненциального спада, определенная из этих зависимостей, с хорошей точностью равна константе скорости травления германия в области малых давлений брома.

Таким образом, результаты экспериментов подтверждают предположение, что реакция окисления германия с образованием GeBr_4 протекает лишь при образовании сверхмонослойного заполнения поверхности молекулами брома.

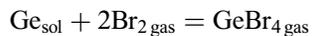
Как это часто бывает, практически интересная система оказывается весьма сложной для детального анализа физико-химических закономерностей, и приходится находить системы, обладающие свойствами модельности. В этом отношении нас интересуют реакции кремния и германия с галогенами. В частности, для реакции образования GeBr_4 при взаимодействии германия с бромом имеется хороший экспериментальный материал. Важно и то, что в этом случае удастся сравнить кинетические закономерности одной и той же реакции, протекающей на границах полупроводник–газ и полупроводник–раствор [23,24].

Тетрабромид германия кипит при 186°C при нормальном давлении, а при более низких температурах это малополярная жидкость, в которой хорошо растворимы пары брома и есть возможность наблюдения реакции германия с раствором брома в тетрабромиде германия. Естественно ожидать, что энергия активации процесса растворения будет занижена на величину теплоты растворения продукта, т.е. в данном случае — на величину теплоты испарения GeBr_4 .

Скорость растворения кристаллов германия на гранях (111) и (110) зависит от концентрации растворенного брома c :

$$w = w_0 bc(1 + bc)^{-1}, \quad (9)$$

где w_0 — скорость реакции в области нулевого порядка и $b = b_0 \exp(q/RT)$. Кристаллы германия (100) растворяются так, что до концентрации 1.3 М выполняется линейный закон $w = kc$, а при повышении концентрации скорость перестает зависеть от концентрации. Температурная зависимость скорости растворения в области нулевого порядка не меняется от ориентации кристалла и энергия активации равна 104.5 кДж/моль. Для реакции в газовой фазе



энергия активации равна 137.9 кДж/моль. Различие между ними с хорошей точностью равно теплоте испарения GeBr_4 , составляющей 37.6 кДж/моль.

Итак, ясно, что в выражении для скорости процесса в области нулевого порядка экспоненциальный множитель имеет вид

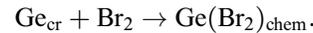
$$\exp[(E_{\text{gas}} - \alpha q_{\text{GeBr}_4})/RT],$$

где E_{gas} — энергия активации реакции в газовой фазе, а q_{GeBr_4} — теплота испарения GeBr_4 . Данное выражение формально отвечает линейному соотношению между энергией активации и энтальпией процесса, причем здесь $\alpha = 1$, и это означает, что формы активированного комплекса и продукта реакции мало различаются. Надо учесть, что состояние молекул брома в растворе тетрабромиде германия соответствует понижению энергии адсорбции на величину, отвечающую теплоте растворения q_{ds} . Вблизи поверхности германия молекула брома может локализоваться с эффективной теплотой адсорбции q_{ads} . При отсчете от стандартного состояния теплота адсорбции равна

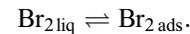
$$q_{\text{ads}}^0 = q_{\text{ads}} + q_{\text{ds}}.$$

Это означает, что величина эффективной теплоты адсорбции q_{ads} определяется двумя основными факторами: структурой раствора и строением поверхности кристалла, граничащего с раствором. Если при изменении концентрации раствора значительно возрастает энтальпия смещения, то это влечет за собой снижение теплоты адсорбции активного компонента раствора.

Весь процесс растворения германия мы имеем возможность представить как многостадийную реакцию. Первая стадия отвечает быстрой необратимой хемосорбции брома на атоме поверхности кристалла, возникающем в результате завершения предшествующих актов растворения:



На этой стадии имеет место реконструкция приповерхностной области германия, и степень ее завершенности определяет энергетику последующего обратимого взаимодействия молекул брома:



Ориентационная зависимость скорости растворения кристалла возникает как следствие особенностей адсорбционного взаимодействия на этой стадии. В частности, при хемосорбции брома на поверхности Ge (100) реконструкция, по-видимому, протекает легко и при монослойном заполнении последующее взаимодействие с молекулами брома возможно лишь за счет сил, определяющихся межмолекулярным взаимодействием.

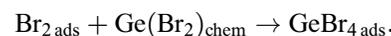
Для поверхностей Ge (111) и (110) на стадии образования домонослойного покрытия перестройка приповерхностной области не завершается, и становится возможным эффективное взаимодействие молекул брома с атомами подповерхностного слоя. Качественно это будет означать, что

$$b^{(100)} > b^{(111)} > b^{(110)} \quad \text{и} \quad q^{(100)} < q^{(110)} < q^{(111)}.$$

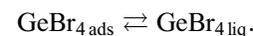
Значение b_0 можно оценить как отношение полных статистических сумм для молекул брома, находящихся в приповерхностной области и в глубине раствора, естественно при этом считать, что в приповерхностной области молекулы утрачивают одну степень поступательного движения, нормального к поверхности кристалла:

$$b_0 = h/(2\pi MRT)^{1/2}d, \quad (10)$$

где h — постоянная Планка, M — молекулярный вес, d — длина диффузионного смещения молекул брома. В рассматриваемом случае $M = 160$, $d \approx 5 \cdot 10^{-8}$ см. Оценки на основе этого выражения дают величину, с точностью до 50% отвечающую значению предэкспоненциального множителя кинетического уравнения для скорости растворения поверхности кристалла германия (100). Другими словами, в случае Ge (100) процесс растворения протекает по механизму прямого соударения молекул Br_2 с хемосорбционным комплексом $\text{Ge}(\text{Br}_2)_{\text{chem}}$. Лимитирует процесс стадия превращения в адсорбционном слое



Конечный продукт в данном случае тождествен молекуле растворителя и десорбируется легко:



Систему $\text{GeBr}_4\text{--Br}_2$ можно отнести к типу регулярных растворов, для которых не наблюдается изменений в структуре при изменении концентрации раствора. Это означает, например, что можно плавно перейти от растворов брома в тетрабромиде германия до растворов тетрабромида германия в броме. По мере увеличения концентрации брома в растворе наступает такой случай, когда молекулы брома располагаются уже не только в пустотах, окруженных молекулами тетрабромида германия, но становится возможным прямой контакт между молекулами брома. Такое наступает, начиная с концентрации брома 3 М, когда на одну молекулу приходится меньше четырех молекул GeBr_4 . Это обстоятельство объясняет нулевой порядок реакции растворения Ge (100) в растворах с концентрацией брома выше 2 М.

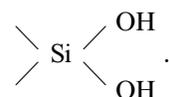
Новый тип поверхностных структур возникает при реакциях в полярных растворителях: $\text{Ge} + (\text{Br}_2 + \text{CCl}_4 + \text{CH}_3\text{OH})$. Это удается зафиксировать по величине отрицательной энтропии активации реакции. Эффект самоорганизации чувствителен к структуре растворителя. Так, в растворителе $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CCl}_4$ удается наблюдать в явном виде участие мономерных молекул CH_3OH [11].

Процессы, протекающие на границе раздела полупроводник–электролит, необходимо анализировать с учетом распределения потенциала в слое Гельмгольца и в полупроводнике, т. е. в организацию реакционной зоны включается слой области пространственного заряда [11,27]. Двойной электрический слой на металлах обычно состоит из плотной части адсорбированных катионов в окружении сольватной оболочки и диффузно размытой части. Плотная часть носит название слоя Гельмгольца и имеет толщину 4–5 Å. Толщина же диффузно размытой части зависит от концентрации электролита, изменяясь в диапазоне от нескольких микрон до нескольких ангстрем. Образование двойного электрического слоя протекает как установление динамического равновесия двух конкурирующих процессов — перехода ионов металла в раствор, облегчаемого взаимодействием с молекулами растворителя, в виде сольватированных катионов и обратного процесса разрядки катионов и встраивания их в решетку металла. В случае установившегося равновесия скорости этих процессов одинаковы и их величина характеризуется током обмена. Значения токов обмена можно определить из электрохимических измерений и независимых экспериментов, использующих изотопные методы. При смещении равновесия за счет поляризации электрода равенство скоростей нарушается и в зависимости от типа поляризации преобладает один из процессов: анодный, или процесс окисления, перехода в раствор катионов; либо катодный, процесс восстановления (разрядки) ионов и встраивания их в решетку. Страние двойного электрического слоя на границе раздела полупроводник–электролит становится сложнее. Кроме слоя Гельмгольца и диффузионного слоя, возникающих со стороны электролита, существует в приповерхностной области полупроводника слой, заряженный относительно

объема полупроводника, обычно называемый областью пространственного заряда. Протяженность области пространственного заряда часто составляет единицы микрон. Это означает, что падение потенциала на границе раздела распределится так, что его большая часть будет приходиться на область пространственного заряда и лишь меньшая — на слой Гельмгольца. В отличие от металлического электрода при изменении поляризации полупроводника на его поверхности меняется концентрация носителей заряда, причем могут возникнуть условия, приводящие к образованию слоев обогащения, обеднения или инверсии проводимости относительно объема кристалла. Описание этой системы должно определяться закономерностями процессов в двух взаимозависимых подсистемах: атомно-ионной и электронно-ионной. Токи обмена атомно-ионной подсистемы для типичных полупроводников, как правило, малы. Так, для процесса растворения германия эта величина составляет 10^{-10} А/см². Токи обмена электронно-ионной подсистемы обычно на несколько порядков выше и лежат в диапазоне 10^{-6} – 10^{-2} А/см². Следовательно, равновесие на границе раздела полупроводник–электролит по электронно-ионной подсистеме устанавливается легко и быстро, а атомно-ионная подсистема ведет себя как медленная. Экспериментально это проявляется в том, что скорость саморастворения полупроводника, определяемая по экстраполяции анодных и катодных участков до точки пересечения при стационарном потенциале, дает значение скорости саморастворения на 1–2 порядка ниже величин, полученных из весовых измерений [11].

Известно, что кремний в водной среде относительно инертен из-за того, что поверхность его пассивируется плотным слоем диоксида кремния. Реакция протекает активно лишь в щелочной среде, в которой высока растворимость гидроокисей кремния [11]. Скорость реакции по мере увеличения концентрации щелочи возрастает до максимального значения и по мере перехода в область концентрированных растворов замедляется. Другая важная особенность связана с различием в скоростях растворения кристаллов с различной ориентацией поверхности. Ясно, что реакция растворения протекает как химическое взаимодействие поверхностных атомов кремния с молекулами воды. Более того, такое взаимодействие — многостадийный процесс, и начальным этапом его будет стадия адсорбции молекул воды на поверхности кристалла. Стадии выделения водорода и выхода поверхностного атома из решетки кристалла, видимо, являются замедленными. На завершающих стадиях идет гидратация образующегося гидрооксида кремния.

Начальная стадия взаимодействия поверхностных атомов кремния характеризуется быстрой хемосорбцией молекул воды, приводящей к образованию адсорбционного комплекса, имеющего предположительно структуру



На этой же стадии перестройка приповерхностной области кремния дает зависимость скорости растворения от ориентации поверхности кристалла. В дальнейшем в результате адсорбции молекул воды на адсорбционных комплексах $=\text{Si}(\text{OH})_2$ завершается окисление кремния до образования H_2SiO_3 , переход которого в раствор определяется участием ионов гидроксила

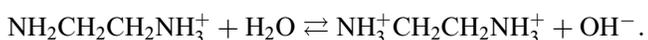
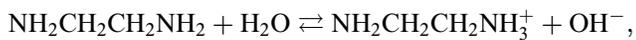


и последующей гидратацией продуктов реакции в растворе. Становится ясным, что в этом процессе молекулы воды ведут себя двояким образом: на стадии адсорбционного взаимодействия проявляют себя как частицы окислителя, а на стадиях завершающего взаимодействия выступают как сольватирующие агенты. Следовательно, кинетическое уравнение для процесса растворения кремния в щелочах нужно искать в виде

$$w = k\theta_{\text{H}_2\text{O}}c_{\text{sat}}^\alpha. \quad (11)$$

Здесь $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ характеризует степень заполнения поверхности кремния молекулами воды в процессе растворения, а сомножитель c_{sat} — растворимость продуктов реакции и отражает эффект сольватации молекулами воды. Качественно это означает, что скорость растворения возрастает по мере увеличения растворимости, т. е. концентрации щелочи, до тех пор пока в концентрированных растворах будет достаточно свободных молекул воды. Если же молекулы воды будут находиться лишь в гидратных оболочках катиона и гидроксила, то степень заполнения поверхности кремния молекулами воды $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ будет резко падать, что и повлечет падение скорости растворения кремния. Отсюда следует, что скорость растворения зависит от термодинамической активности воды.

На рис. 5 показано, как изменяется скорость растворения кремния в водных растворах этилендиамина [28]. Этилендиамин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ в водных растворах ведет себя как основание вследствие ионизации по схеме



Это надо понимать так, что растворение кремния в таких растворах должно протекать аналогично тому, как оно протекает в растворах щелочи. Однако на рис. 5 хорошо видна та особенность, что при изменении концентрации этилендиамина скорость растворения проходит через два максимума: первый при концентрации 0.04–0.05 мольных долей, а второй — 0.5 мольных долей этилендиамина. Можно считать, что максимум в области 0.5 мольных долей этилендиамина по своей природе аналогичен максимуму на зависимости скорости растворения кремния в щелочах. Но природа максимума в области низких концентраций явно связана со структурой водного раствора. Дело в том, что жидкая

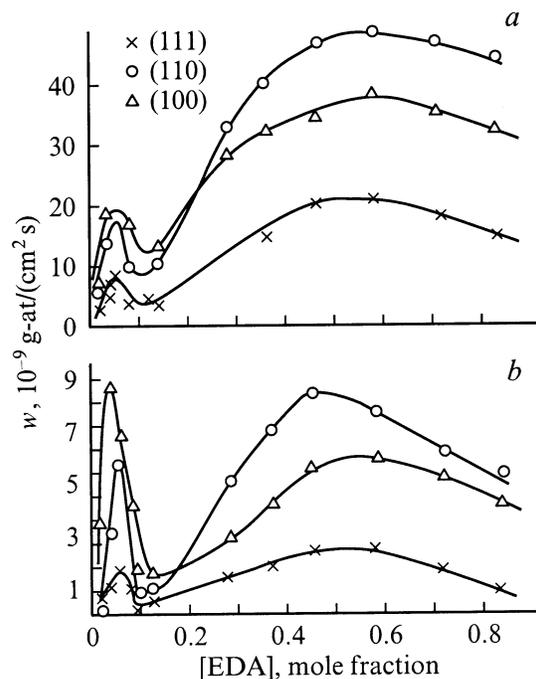


Рис. 5. Зависимости скорости растворения кристаллов кремния (111), (110), (100) от изменения состава раствора. Концентрации этилендиамина в растворе выражены в мольных долях. Приводятся зависимости для 30 (а) и 70°С (b).

вода не является изотропной средой, а характеризуется льдоподобным лабильным каркасом из молекул воды, связанных друг с другом водородными связями. Такой каркас имеет весьма ажурное строение и в его полости могут попадать молекулы воды. Расположенные в полостях каркаса молекулы воды относительно подвижны, и их термодинамические характеристики близки к значениям газообразной воды. Учитывая данные сведения, будем считать, что при низких концентрациях этилендиамина его гидратация не вызывает значительных изменений структуры воды и заключается в вытеснении молекул воды, находящихся в пустотах льдоподобного каркаса.

Эти два практически важных случая, описывающих кинетику растворения кремния в водных растворах, позволяют сделать два заключения. Во-первых, мы убедились, что раствор нельзя рассматривать как изотропную жидкую среду и необходимо учитывать реальную молекулярную структуру раствора. Во-вторых, становится ясным, что при стационарности процесса растворения мы наблюдаем эффекты, определяемые адсорбционными процессами, протекающими на границе полупроводник–раствор.

Подводя итог, отметим, что процесс окисления следует описывать как многостадийную химическую реакцию. Лимитирующей стадией оказывается стадия химического превращения в адсорбционном слое, который формируется в общем случае из частиц окислителя и полярного растворителя. Свободная энергия активации ΔG^\ddagger этой

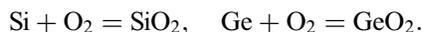
стадии понижается на некоторую долю α энергии растворения образующегося продукта реакции ΔG_{ds} . Количественно скорость процесса растворения w может быть представлена в виде

$$w = n_s \nu \theta_1 \theta_2 \exp [(-\Delta G^\ddagger - \alpha \Delta G_{ds})/RT], \quad (12)$$

где n_s — плотность поверхностных атомов; ν — термическая частота их колебаний; θ_1 и θ_2 — степени заполнения поверхности адсорбированными частицами окислителя и полярного растворителя соответственно.

Критические условия перехода процесса из режима травления в режим оксидирования

Известно, что при взаимодействии кремния и германия с кислородом могут образовываться газообразные монооксиды и слои конденсированной фазы диоксидов этих элементов:



Аналогично при взаимодействии германия с серой



Условия образования летучего продукта SiO или защитного слоя SiO₂ зависят от температуры и парциального давления окислителя так, что при повышенных температурах и невысоких давлениях окислителя предпочтительно протекание процесса травления. А при высоких парциальных давлениях кислорода и невысоких температурах преобладает процесс роста диэлектрического слоя. Критические условия для перехода реакции

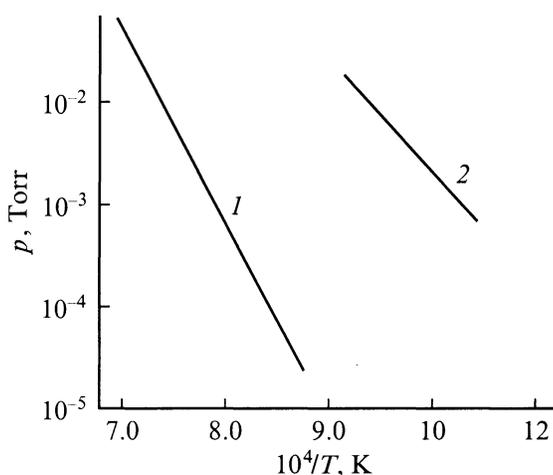
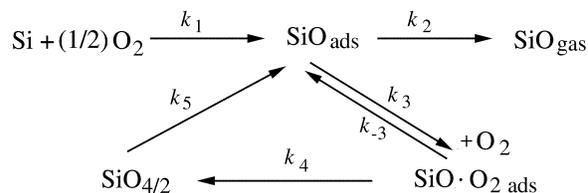
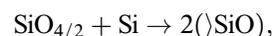


Рис. 6. Зависимость давления окислителя от обратной температуры образца, определяющая критические условия процессов травления — оксидирования кремния кислородом (1) и закисью азота (2).

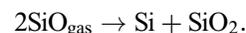
из одного режима в другой были найдены для реакции кремния с кислородом и закисью азота (рис. 6) [29]. Взаимодействие кислорода с кремнием протекает как многостадийный и двухмаршрутный процесс, основные черты которого соответствуют схеме



Здесь учтено, что в тонких слоях оксида возможна реакция восстановления SiO₂, характеризующая константой скорости k_5 :



приводящая к восстановлению чистой поверхности кремния. Энергия активации этой стадии составляет 403.8 кДж/моль. В приведенной схеме не учтена обратная реакция диспропорционирования:



Оценки показывают, что энергия активации такой реакции приблизительно 146 кДж/моль. Эта реакция может служить причиной образования дефектов упаковки на границе раздела Si–SiO₂ — явления, постоянно наблюдаемого в процессах термического окисления кремния.

Качественно следует различать 3 основных случая. Во-первых, в условиях низких давлений кислорода и высоких температур основной маршрут реакции протекает по стадиям 1 и 2. Это соответствует режиму газового травления кремния кислородом, когда продуктом реакции будет монооксид кремния. Второй маршрут отвечает образованию SiO₂ и протекает через стадии 1, 3, 4. Наконец, существует режим процесса, когда вклады рассмотренных двух маршрутов соизмеримы. Такие режимы связаны критическими условиями по значениям давления и температуры, которые можно выразить

$$p_{\text{cr}} = p_0 \exp [(-E_2 - E_4 + q_3)/RT], \quad (13)$$

$$p_0 = b_{03}^{-1} k_{02}/k_{04} \simeq b_{03}^{-1},$$

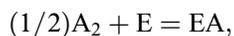
поскольку $k_{02} \simeq k_{04}$. Здесь E_2 , E_4 — соответственно энергии активации стадий 2 и 4, а q_3 — теплота адсорбции окислителя на стадии 3.

В представленной схеме принципиальным моментом является обратимость стадии 3, и методом эллипсометрии удастся доказать обратимость адсорбции молекул O₂ и N₂O на оксидированной поверхности кремния, а также получить изотерму адсорбции этих газов.

Иногда критические условия определялись на основе термодинамической модели исходя из данных о равновесной упругости пара молекул SiO. Не занимаясь детальным анализом ошибочности такого подхода, обратим лишь внимание, что в рамках этой модели следовало бы ожидать независимости критических условий от сорта молекул окислителя. Однако установлено, что показатель экспоненты в выражении для случая N₂O равен 204 кДж/моль, тогда как для O₂ он составляет 376 кДж/моль. Очевидно, что такое различие возникает из-за разницы теплот обратимой сверхмонослойной адсорбции молекул O₂ и N₂O. В частности, это означает, что теплота адсорбции на окисированной поверхности кремния для молекул O₂ выше, чем для N₂O.

Установление структуры и характеристик активированного комплекса строгим образом может быть получено из результатов расчета профиля потенциальной поверхности для системы взаимодействующих атомов. Для рассматриваемых реакций возможен простой анализ, который позволяет прийти к важным качественным выводам.

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



составляет

$$\Delta H = (1/2)\Delta H_1 + \Delta H_2,$$

где ΔH_1 — энтальпия атомизации A₂ и ΔH_2 — энтальпия образования EA. Для экзотермических реакций $\Delta H < 0$. Анализ экспериментальных данных для реакций с образованием продуктов двухвалентного германия и кремния показывает, что

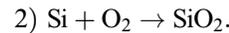
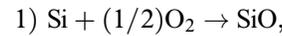
$$|\Delta H_1 + \Delta H_2| \approx E_2.$$

Это значит, что реакция и образование двухвалентных соединений протекают как безбарьерные. Безбарьерный характер протекания реакции соответствует такому случаю, когда активированный комплекс плавно меняет структуру от состояния, соответствующего минимуму потенциальной энергии, к структуре конечного продукта. Барьерный характер протекания процесса определяет образование некоторого особого комплекса, который перестраиваясь, дает конечный продукт. В ряде случаев времена жизни такого комплекса превышают 10⁻¹² с и тогда становится возможным говорить об образовании промежуточного продукта.

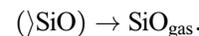
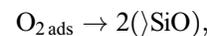
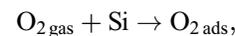
Маршрут реакции, приводящий к образованию слоя диоксида на поверхности полупроводника, соответствует режимам, лежащим справа и вверх от линий критических условий на рис. 6. Будем считать, что реакции окисления независимо от того, приводят ли они к образованию газообразного продукта или конденсированного, т. е. идет

ли реакция по маршруту 1 или 2, протекают через одну тождественную элементарную стадию разрыва или трансформации валентных связей центра $\rangle\text{SiO}$ с атомами решетки.

При проведении реакции кремния с кислородом в открытой системе, когда поток кислорода проходит над поверхностью кристалла кремния, существуют два стационарных состояния, отвечающих разным маршрутам:



Определенная совокупность значений давления кислорода и температуры отвечает протеканию реакции по каждому маршруту. При протекании реакции по первому маршруту реализуются две стадии:



Первая стадия протекает быстро через промежуточное преадсорбционное состояние с образованием комплекса $\rangle\text{SiO}$. Большой объем экспериментальных данных и результаты молекулярных расчетов показывают, что преадсорбционное состояние отвечает одноцентровой форме адсорбции, когда молекула кислорода утрачивает формы поступательного движения и сохраняет одну степень свободы вращательных движений. Это отвечает снижению энтропии молекул газа на 80–160 Дж/(К·моль). На какой бы грани кремния реакция не протекала, конечное состояние соответствует форме $(\rangle\text{Si}=\text{O})$, и это означает, что в приповерхностной области кристалла происходит реконструкция поверхности, более значительная на грани (111). Десорбция молекулы SiO в газовую фазу протекает как синхронный разрыв связей дважды координированной группировки силанона.

Таким образом, мы приходим к заключению о существовании при стационарном процессе окисления кремния кислородом двух структур: недиссоциированных молекул O₂ в состоянии преадсорбции и дважды координированной группировки силанона. Этот вывод обладает достаточной общностью, так как подобный характер процессов наблюдается и в системах Ge + O₂ и Ge + S₂. При изменении давления кислорода или температуры системы возможно перейти к другому стационарному состоянию, отвечающему протеканию реакции по маршруту 2. Эти критические условия соответствуют почти монослойному заполнению поверхности комплексами в виде $\rangle\text{SiO}$ и образованию сверхмонослойного заполнения кислорода. Эта третья форма организованных структур на поверхности характеризуется состоянием обратимой сверхмонослойной адсорбции молекул кислорода, обладающих определенной степенью двумерной подвижности. Уменьшение энтропии составляет 40 Дж/(К·моль).

Реакционная зона в процессах оксидирования полупроводников

Обширный экспериментальный материал накоплен по реакции термического оксидирования кремния. Совокупность установленных закономерностей позволяет характер процессов в системе кремний–кислород схематично представить на рис. 7. Процесс оксидирования можно описать последовательностью стадий:

- 1) $O_2^{\text{oxide}} \rightleftharpoons O_2^{\text{react. zone}}$,
- 1а) $\text{Si} + (1/2)O_2^{\text{react. zone}} \rightarrow \text{SiO} \cdot O_{\text{ads}}$ (мгновенно),
- 2) $\text{SiO} \cdot O_{\text{ads}} \rightarrow \text{SiO}_{2/2} \cdot O_{\text{ads}}$,
- 3) $\text{SiO}_{2/2} \cdot O_{\text{ads}} \rightarrow \text{SiO}_{4/2}$.

Первая стадия отвечает переходу растворенного в диоксиде кремния кислорода в область реакционной зоны. Затем мгновенно протекает стадия диссоциативной хемосорбции молекулы кислорода. Вторая стадия отвечает акту перехода атома кремния от кристалла в матрицу SiO_2 и третья, завершающая процесс, стадия встраивания образовавшейся структурной единицы $\text{SiO}_{2/2}O_{\text{ads}}$ в

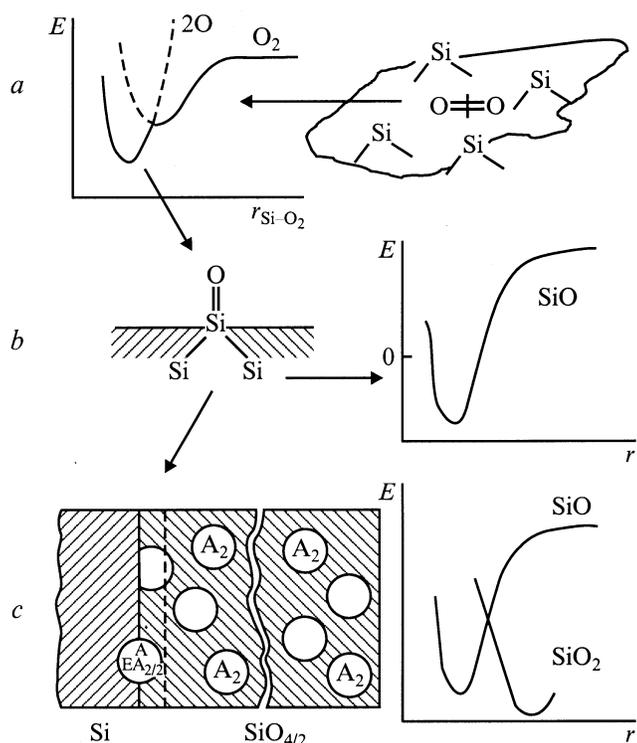


Рис. 7. Схема эволюции строения реакционной зоны и вид профилей энергии в зависимости от координаты реакции в системе кремний–кислород: *a* — преадсорбционное состояние и диссоциативная адсорбция O_2 ; *b* — стадия десорбции SiO ; *c* — реакция термического оксидирования кремния; А — атом кислорода, Е — атом кремния.

матрицу $\text{SiO}_{4/2}$. Процесс термического оксидирования полупроводников при анализе его как реакции на границе раздела (ковалентный кристалл)–диоксид в основных своих чертах сводится к механизму реакций растворения полупроводников в конденсированной фазе. Смысл такого подхода заключается в том, что лимитирующие стадии процессов образования как газообразного монооксида кремния, так и структурной единицы диоксида кремния по своей природе одинаковы и отвечают безбарьерному разрыву или трансформации химических связей дважды координированной группировки силанона SiO с атомами решетки.

Особенность процесса оксидирования заключается в том, что энергия активации этой стадии по сравнению с реакцией образования газообразного продукта занижена на величину энергии реорганизации кремнекислородной сетки диоксида кремния.

Для реакций, протекающих безбарьерно, характерно значение $\alpha = 1$. В рамках определения понятие энергии реорганизации отвечает величине энергии, выделяющейся при переносе частицы данного сорта из вакуума в интересующую нас среду. В том случае, когда продукт реакции имеет тот же химический состав, что и среда, эта величина эквивалентна теплоте испарения, или теплоте сублимации. Для случая полярных и молекулярных растворов времена молекулярной релаксации среды столь малы, что можно считать активированный комплекс или промежуточное соединение, возникающее в процессе реакции растворения, сольватированными полностью. Однако в реакциях термического оксидирования полупроводников скорости структурной релаксации соизмеримы со скоростью химической реакции на границе раздела фаз.

Тогда как в объеме оксида атомы кремния имеют четверную координацию, промежуточное соединение, образующееся на стадии, лимитирующей процесс, имеет лишь тройную. Эта особенность является общей для всех рассматриваемых реакций термического оксидирования полупроводников. Воспользовавшись тем, что для систем с ковалентным типом связи приближение ближайших соседей является вполне точным, можно произвести расчеты энергии реорганизации промежуточных продуктов в рассматриваемых реакциях. Легко видеть, что интересующая нас величина есть

$$\Delta H_{\text{gas}} = \Delta H_{\text{E=O}} - 2\Delta H_{\text{E-O}},$$

где $\Delta H_{\text{E=O}}$ — энергия двойной связи в молекуле E=O , например в SiO , а $\Delta H_{\text{E-O}}$ — энергия одинарной связи E-O , например Si-O . Воспользовавшись данными для систем германий–сера, германий–кислород и кремний–кислород, получим значения ΔH , которые приведены в табл. 2. Оценки этих величин легко получить, пользуясь значениями прочности химических связей. По абсолютному значению энергия реорганизации ΔH максимальна для системы кремний–кислород. Это означает, что ука-

Таблица 2. Энтальпия и энтропия самоорганизации реакционной зоны в процессах термического оксидирования кремния и германия

Система	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/(К · моль)
Si/O ₂	134	111
Ge/O ₂	58	65
Ge/S ₂	30	42

званная система характеризуется максимальной эффективностью встраивания атомов полупроводника в сетку стеклообразного диэлектрического слоя. Используя ΔH и температуру, отвечающую среднему значению интервала, в котором протекают реакции оксидирования в указанных системах, были определены изменения энтропии ΔS , отвечающие самоорганизации реакционной зоны в условиях стационарности протекания процессов оксидирования.

Заключение

На примерах характерных полупроводников мы рассмотрели эффекты самоорганизации межфазных границ (поверхностей разрыва фаз и реакционных зон) для систем, лежащих в основе базовых технологических процессов микроэлектроники. Проведенный анализ показывает, что именно система кремний–кислород обладает максимальным эффектом самоорганизации реакционной зоны, или, как это принято называть, интерфейса кремний–(диоксид кремния).

Важно заметить, что в свое время надежды на получение совершенной по электрофизическим свойствам поверхности полупроводников были связаны с использованием техники высокого вакуума, и до недавнего времени оставались не осмысленными результаты по получению практически лишенной поверхностных электронных состояний границы раздела полупроводник–электролит. Сейчас ясно, что именно эффекты самоорганизации границ раздела полупроводник–электролит и полупроводник–диэлектрик лежат в основе технологии получения совершенной по электрофизическим свойствам поверхности полупроводника. Отсутствие поверхностных электронных состояний, в том числе рекомбинационных, в системе кремний–(диоксид кремния) — это фундаментальное явление, которое и определило современный уровень технологии интегральных схем. Из такого анализа следует, что для системы кремний–(диоксид кремния) степень самоорганизации оказывается максимальной в ряду многих возможных систем. Вот почему из большого числа химических соединений и элементов, обладающих свойствами полупроводников, лишь кремний удалось использовать в производстве [2,30].

Список литературы

- [1] А.В. Ржанов. *Электронные процессы на поверхности полупроводников* (М., Наука, 1971).
- [2] С.М. Репинский. *Поверхность*, № 7–8, 12 (1995).
- [3] И. Пригожин. *От существующего к возникающему* (М., Наука, 1985).
- [4] М. Эйген. *Самоорганизация материи и эволюция биологических макромолекул* (М., Мир, 1982).
- [5] Ю. Климонтович. *Успехи физ. наук*, **158** (1), 60 (1989).
- [6] Дж.В. Гиббс. *Термодинамика. Статистическая механика* (М., Наука, 1982).
- [7] А.В. Русанов. *Термодинамика поверхностных явлений* (Л., ЛГУ, 1960).
- [8] Г.К. Боресков. *Гетерогенный катализ* (М., Наука, 1988).
- [9] Б.А. Нестеренко, О.В. Снитко. *Физические свойства атомарно-чистой поверхности полупроводников* (Киев, Наук. думка, 1983).
- [10] Б.А. Нестеренко, В.Г. Ляпин. *Фазовые переходы на свободных гранях и межфазных границах в полупроводниках* (Киев, Наук. думка, 1990).
- [11] В.Г. Лифшиц. *Электронная спектроскопия и атомные процессы на поверхности кремния* (М., Наука, 1985).
- [12] С.М. Репинский. *Введение в химическую физику поверхности твердых тел* (Новосибирск, Наука, 1993).
- [13] B.Z. Olshanetsky, A.A. Shklyaev. *Surf. Sci.*, **67**, 681 (1977).
- [14] B.Z. Olshanetsky, A.A. Shklyaev, S.M. Repinsky. *Surf. Sci.*, **69**, 205 (1977).
- [15] M. Wautlet. *Surf. Sci.*, **134**, 803 (1983).
- [16] А.В. Кожухов, Б.З. Кантер, С.И. Стенин, З.Ш. Яновицкая. *Поверхность*, № 7, 54 (1988).
- [17] G.J. Russel, D.J. Haneman. *Electrochem. Soc.*, **114**, № 4. 398 (1967).
- [18] А.В. Ржанов, С.М. Репинский. *Журн. физ. химии*, **52** (12), 3044 (1978).
- [19] С.М. Репинский. *Успехи химии*, **52** (6), 922 (1983).
- [20] М.Р. Бакланов, С.М. Репинский. *Поверхность*, № 3, 79 (1984).
- [21] М.Р. Бакланов, С.М. Репинский, А.В. Ржанов. *Кинетика и катализ*, **31** (2), 292 (1990).
- [22] M.R. Baklanov, S.M. Repinsky. *Surf. Sci.*, **88**, 427 (1979).
- [23] С.М. Репинский, В.М. Елисеев, Л.Л. Свешникова. *Журн. физ. химии*, **55** (7), 1737 (1981).
- [24] В.М. Елисеев, С.М. Репинский, Л.Л. Свешникова. *Неорг. матер.*, **17** (9), 1529 (1981).
- [25] S.M. Repinsky, O.I. Semenova. *Thin Sol. Films*, **75**, 391 (1981).
- [26] С.М. Репинский, О.И. Семенова. *Неорг. матер.*, **14** (5), 831 (1978).
- [27] В.А. Мямлин, Ю.В. Плесков. *Электрохимия полупроводников* (М., Наука, 1965).
- [28] М.Р. Бакланов, С.М. Репинский. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, № 14, 89 (1981).
- [29] M.R. Baklanov, V.N. Kruchinin, S.M. Repinsky, A.A. Schklyaev. *Reactivity Sol.* **7**, 1 (1989).
- [30] С.М. Репинский. *Природа*, № 5, 8 (1997).

Редактор Т.А. Полянская

**Processes of semiconductor oxidation
and interphase composition**

S.M. Repinsky

Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia