

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.135.5

© 1992 г. Н. В. Богомазова, О. А. Слесаренко,  
Г. С. Вокун, И. М. ЖарскийВЛИЯНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ГЛУБИНЕ  
ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ НА ЕМКОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ  
ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК

В рамках исследования электрофизических свойств электродов, покрытых полупроводниковой оксидной пленкой, авторами ранее было показано влияние полевой ионизации на емкость указанных пленок при однородном распределении глубоких и мелких донорных уровней. В этом случае был отмечен эффект сглаживания не-монотонности  $C^{-2}$ -зависимости при учете полевой ионизации по механизму Френкеля - Пула [1]. Наряду с этим представляет интерес изучение влияния неоднородности распределения по глубине примесных центров на вольт-фарадные характеристики полупроводниковых пленок в системе электрод - электролит. В работе рассматривается пример гауссовского распределения донорных уровней. Такое распределение соответствует концентрации примесей, внедренной, например, методом ионной имплантации в неупорядоченные аморфные матрицы. Частным случаем подобной системы являются исследуемые авторами полупроводниковые пленки неактивирующихся металлов, имплантированные ионами платины, палладия и др.

Распределение электронов по энергетическим уровням моделировалось в рамках принятого одноэлектронного приближения. Корреляционные эффекты и взаимодействие примесных центров между собой передавались «размытием» их энергетических уровней в энергетической щели. При этом для примесных центров в приповерхностной области полупроводника учитывался эффект их ионизации по механизму Френкеля - Пула. При определении локальной плотности заряда  $\rho$  учитывался вклад как мелких и глубоких доноров (соответственно  $\rho_D$  и  $\rho_{D_1}$ ), так и электронов в дырок зоны проводимости (соответственно  $\rho_n$  и  $\rho_p$ ), т. е.

$$\rho = \rho_D + \rho_{D_1} + \rho_n + \rho_p \quad (1)$$

Значения  $\rho_D$  и  $\rho_{D_1}$  рассчитывались по формулам, приведенным в [1], а  $\rho_n$  и  $\rho_p$  по формулам, известным из физики полупроводников [2]. Вместе с тем при неоднородном распределении примесных центров  $\rho$  является функцией не только локальных значений потенциала  $\varphi$  и напряженности поля  $E = -\varphi'$ , но и координаты  $x$

$$\rho = \rho(\varphi, \varphi', x). \quad (2)$$

При этом считается, что ось  $x$  перпендикулярна поверхности и направлена в глубь полупроводника. Система уравнений, описывающая распределение потенциала и плотности заряда в зависимости от удаления от межфазной границы, замыкается разностным аналогом уравнения Пуассона:

$$\varphi'' = \frac{\rho}{\epsilon \epsilon_0} \quad (3)$$

Сделаем некоторые алгебраические преобразования

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{dE}{dx} = -\frac{\rho}{\epsilon \epsilon_0} \quad (4)$$

$$\int_0^x dE = \frac{1}{\epsilon\epsilon_0} \int_0^x \rho dx, \quad (5)$$

$$E_0 = \frac{Q}{\epsilon\epsilon_0}, \quad (6)$$

$$Q = E_0 \epsilon\epsilon_0 \quad (7)$$

и используя выражение для дифференциальной емкости  $C$

$$C = \frac{dQ}{d\varphi}, \quad (8)$$

получаем

$$C = \epsilon\epsilon_0 \frac{dE_0}{d\varphi_0} \quad (9)$$

В таком случае для определения емкости изучаемой системы необходимо полное решение уравнения Пуассона, что позволит по вычисленным значениям напряженности поля  $E_0$  и потенциала  $\varphi_0$  на межфазной границе рассчитать дифференциальную емкость полупроводниковой пленки:

$$C \approx \epsilon\epsilon_0 \frac{\Delta E_0}{\Delta \varphi_0} \quad (10)$$

Данная задача осложнена тем, что искомое решение уравнения Пуассона характеризуется неустойчивостью, являясь сепаратрисой, разделяющей два класса расходящихся кривых, что схематически представлено на рис. 1. Зависимость  $\varphi$  от  $x$  определялась по методу Эйлера. Для каждого значения  $\varphi_0$  значение  $E_0$  вычислялось методом последовательных приближений. Из рис. 1 видно, что по мере уточнения приближения область устойчивости расширяется. В силу чувствительности процедуры по отношению к выбору  $E_0$  значение  $E_0$  удается фиксировать с достаточной точностью. При  $\Delta E_0 \approx 10^{-2}$  полученные авторами решения с точностью 3% совпадают с результатами, полученными по данной схеме в работе [3] для случая однородного распределения примесных центров (рис. 2, кривая 1). В приведенных здесь расчетах  $\Delta E_0 \approx 10^{-3}$ .

В результате численного решения авторами указанной задачи на ЭВМ установлены графические зависимости обратного квадрата дифференциальной емкости полупроводниковой пленки от величины потенциала на границе электрод/электролит. Полученные зависимости представлены на рис. 2. В качестве исходных параметров полупроводника принимались следующие значения: эффективной плотности состояний в зоне проводимости  $N_c = 10^{25} \text{ м}^{-3}$ ; относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon = 10$ ; температуры (с учетом постоянной Больцмана)  $kT = 0,026 \text{ эВ}$ ; энергии залегания примесей на мелких и глубоких донорных уровнях по отношению ко дну зоны проводимости соответственно  $E_{D_1} = -0,05 \text{ эВ}$  и  $E_{D_2} = -0,5 \text{ эВ}$ ; энергетической щели для мелких и глубоких примесных состояний  $\sigma_1 = \sigma_2 = 0,01 \text{ эВ}$ . Величины интегральной плотности доноров  $i$ -го типа  $N_{D_i}^*$  выражались в относительных единицах.

$$N_{D_i}^* = \frac{N_{D_i}}{N_c}, \quad (11)$$

где  $N_{D_i}$  — интегральная плотность доноров,  $\text{м}^{-3}$ .

Распределение примесных центров, образующих мелкие донорные уровни, принималось однородным по всей толщине исследуемой пленки в равном 0,1. Для глубоких донорных уровней учитывалось неоднородное, а именно гауссовское распределение примесных центров. При этом концентрации примеси рассчитывалась по формуле [4]:

$$N_{D_i}^* = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} e^{-(x^* - R_p)^2 / 2\Delta R_p^2}, \quad (12)$$

где  $\Phi$  — доза имплантированных частиц,  $\text{см}^{-2}$ ;  $R_p$  — средний проекционный пробег;  $\Delta R_p$  — среднеквадратичное отклонение от проекционного пробега;  $x^*$  — расстояние от поверхности, выраженное в относительных единицах

$$x^* = \frac{x}{\delta}, \quad (13)$$

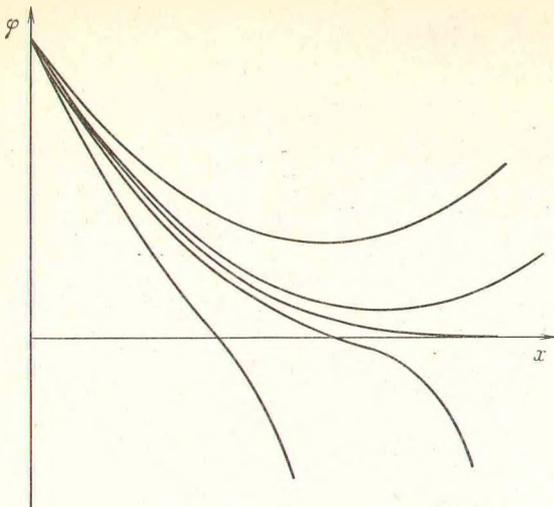


Рис. 1

Рис. 1. Семейство различных решений уравнения Пуассона

Рис. 2. Зависимость обратного квадрата дифференциальной емкости полупроводниковой пленки от потенциала при однородном (1) и гауссовском (2-6) распределении глубоких донорных уровней. Значения  $\Phi$ ,  $R_p$ ,  $\Delta R_p$  соответственно: 2 -  $9,98 \cdot 10^{13}$ , 2,19, 0,95; 3 -  $3,15 \cdot 10^{12}$ , 0,7, 0,3; 4 -  $7,52 \cdot 10^{11}$ , 0,7, 0,3; 5 -  $3,76 \cdot 10^{11}$ , 0,7, 0,3; 6 -  $3,01 \cdot 10^{11}$ , 0,7, 0,3

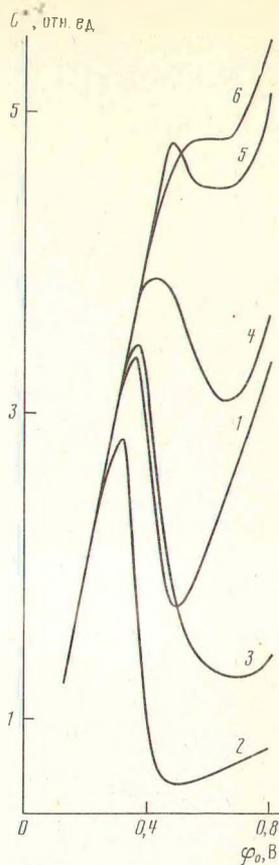


Рис. 2

где  $x$  — расстояние от поверхности, нм;  $\delta$  — эмпирический коэффициент пересчета, равный 10 нм. Аналогично пересчитывались значения  $R_p$  и  $\Delta R_p$  с тем, чтобы привести их в соответствие с  $x^2$ . Для полученных значений дифференциальной емкости  $C^*$  с учетом (13) и (9) получим

$$C^* = \frac{\delta}{\epsilon \epsilon_0} C \quad (14)$$

где  $C$  — дифференциальная емкость, Ф/м<sup>2</sup>. Вычисления проводились при варьировании значений  $\Phi$ ,  $R_p$ ,  $\Delta R_p$ .

Как видно из представленных вольт-фарадных зависимостей (рис. 2), в случаях, соответствующих кривым 5 и 6, наблюдается эффект сглаживания характерных «пиков» (кривая 1). Аналогичный эффект был описан авторами [3] в случае разброса энергетических уровней в энергетической щели полупроводника. Характер таких сглаженных  $C^{-2}$ ,  $\phi$ -зависимостей, рассчитанных в рамках принятого описания, соответствует характеру экспериментально полученных вольт-фарадных зависимостей на электродах, покрытых полупроводниковой оксидной пленкой [5]. Это позволяет использовать указанную модель, а также математический аппарат для описания реально существующих систем, в частности дефектных пленок диоксида титана, сформированных на поверхности титановых электродов и легированных различными примесями методом ионной имплантации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жарский Н. М., Слесаренко О. А., Бокун Г. С., Кожух А. В. // Электрохимия. 1989. Т. 25. С. 1676.
2. Куреев Д. С. // Физика полупроводников. М.: Высш. шк., 1969. С. 182.
3. Dean M. H., Stimming V. // J. Electroanal. Chem. 1987. V. 228. P. 135.

4. Симонов В. В., Корнилов Л. А., Шашелев А. В., Шокин Е. В. Оборудование ионной имплантации М.: Радио и связь, 1988. С. 10.  
5. Жарский П. М., Кожух А. В., Слесаренко О. А., Богомалова П. В. // Электрохимия. 1990. Т. 26. С. 500.

Белорусский технологический институт, Минск

Поступила в редакцию 03.04.90

УДК 541.138.2:620.193

© 1992 г. В. П. Григорьев, В. М. Кравченко, Н. М. Герцианова, Н. Г. Аксенова

## ЗАВИСИМОСТЬ ПОРОГОВОГО СОСТАВА СПЛАВА Fe-Co ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

Ранее И. М. Колотыркиным и Г. М. Флорианович было показано, что бинарные сплавы Fe-Cr, Fe-Ni обладают граничной концентрацией, выше которой происходит переход контроля их растворения от одного компонента к другому [1-3]. Аналогичное явление наблюдалось и при растворении сплава Fe-Co в растворах  $H_2SO_4$  в присутствии ПАВ [4, 5]. Назовем эту концентрацию сплава для ингибированных сред пороговой в отличие от граничной, отвечающей растворам без ПАВ. Поскольку пороговая концентрация связана с наличием ПАВ на поверхности сплава, то очевидно, ее величина должна зависеть от объемной концентрации ПАВ.

В настоящей работе исследовались выплавленные в высокочастотных индукционных печах Fe-Co-сплавы, содержащие от 1,7 до 69 мол.% кобальта. Для сравнительных измерений использовали железо Армо и кобальт марки К-О. Исследования проводили в 0,5 М  $H_2SO_4$  с добавкой  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $2,5 \cdot 10^{-6}$  М перхлората 2-фенил-4-оксо-1,3-бензотиазинина (БТ) при 25 °С в атмосфере очищенного водорода. Образцы защищали наждачной бумагой, обезжиривали, промывали дистиллированной водой и высушивали. Растворение сплавов изучали в активной области потенциалов  $E$  (-0,2 - 0,05 В). Величины  $E$  приводятся по н. в. э. Количество железа и кобальта в растворе определяли фотоколориметрическим методом [6, 7].

При всех концентрациях БТ отмечено сильное взаимное влияние компонентов при растворении сплавов: значительное торможение пассивации железа и ускорение ее для кобальта по сравнению с их скоростями растворения из собственных фаз. Тесная взаимосвязь процессов растворения проявляется и в симбатном снижении их парциальных скоростей с ростом содержания кобальта в сплаве. Аналогичные закономерности отмечены ранее для ряда сплавов [1-3, 8-10].

Предварительными опытами установлено, что активное растворение сплавов Fe-Co в изучаемых условиях протекает в стационарном режиме.

В отсутствие БТ тафелевские коэффициенты анодных реакций пассивации  $b_A$  для Fe и Co равны соответственно 65 и 60 мВ (рис. 1). Последние отличаются от обычно приводимых в литературе величин  $b_A$  30-50 мВ [11]. Однако в определенных случаях и раньше были отмечены высокие значения  $b_A$  60 [12], 64-68 [13], 70 мВ [14], что объясняется, по видимому, различными механизмами растворения и условиями эксперимента. В частности, в соответствии с механизмом пассивации Fe по Я. Д. Зиглеру и А. Э. Ротиндану [15], возможно наблюдать значения  $b_A$  30-130 мВ в зависимости от степени зашунтирования поверхности электрода промежуточным продуктом.

С увеличением концентрации ПАВ возрастает его тормозящее действие на пассивацию кобальта и стимулирующее действие на пассивацию железа (рис. 1)<sup>1</sup>.

Величина  $b_A$  зависит от состава сплава и концентрации ПАВ (рис. 2, а). Увеличение сБТ приводит к возрастанию  $b_A$  для железа и снижению  $b_A$  для кобальта, что, по-видимому, может быть связано с различным влиянием добавки на стабильность пассивации этих металлов и анодные коэффициенты переноса.

Согласно рис. 2, а, сплавы Fe-Co при сБТ const делится на две группы: для одной  $b_A$  близки к значениям  $b_A$  для железа, для другой — для кобальта. Сплавы первой группы подчиняются закономерностям растворения железа, сплавам второй группы навязывается кинетика растворения кобальта. Действительно, как видно из

<sup>1</sup> Соответствующие данные получены и для остальных сплавов.