

Отсюда следует, что формирование вида температурной зависимости общей электропроводности зависит от соотношения слагаемых в скобках. При  $\nu_n \Delta E_{\kappa_n} > \nu_{эл} \Delta E_{\kappa_{эл}}$  проводник имеет «электролитоподобный» характер температурной зависимости  $\kappa$ , при  $\nu_n \Delta E_{\kappa_n} < \nu_{эл} \Delta E_{\kappa_{эл}}$  — полупроводниковый. Граничной является точка, в которой  $\nu_n \Delta E_{\kappa_n} \approx \nu_{эл} \Delta E_{\kappa_{эл}}$  или, иначе,  $\nu_n \approx \approx 1 / \left( 1 + \frac{\Delta E_{\kappa_{эл}}}{\Delta E_{\kappa_n}} \right)$ . Поскольку обычно  $\Delta E_{\kappa_{эл}}$  в несколько раз больше, чем  $\Delta E_{\kappa_n}$ , то даже при значительном преобладании ионного вклада в общей проводимости ( $\nu_n > 0,5$ ) основное влияние на формирование вида ее температурной зависимости оказывает полупроводниковая составляющая. Лишь при  $\nu_n \approx 0,9$  и более температурная зависимость электропроводности приобретает характер, типичный для расплавленного чисто ионного проводника.

1. Великанов А. А. Электронно-ионная проводимость неметаллических расплавов.— Ионные расплавы, 1974, вып. 2, с. 146—159.
2. Зинченко В. Ф., Великанов А. А., Шевчук П. П. Исследование ионного переноса в расплавленных халькогенидах таллия.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1975, № 5, с. 437—439.
3. Великанов А. А., Зинченко В. Ф. Природа транспорта тока в халькогенидных расплавах.— В кн.: V Всесоюзное совещание по электрохимии: Тез. докл. М., 1975, ч. 1, с. 27—29.
4. Транспорт тока в халькогенидных расплавах / А. А. Великанов, Т. А. Кусницына, О. Н. Мустаца, В. Ф. Зинченко.— В кн.: Структура и свойства некристаллических полупроводников. Л.: Наука, 1976, с. 366—369.

Киевский  
автомобильно-дорожный институт

Поступила  
22 декабря 1981 г.

УДК 535.417:541.135:546.23.

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЛАЗЕРНОЙ ИНТЕРФЕРОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТИ РОСТА ТОНКИХ ПЛЕНОК CdSe В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

А. Т. Васько, Е. М. Циковкин, Ю. С. Краснов

Скорость роста полупроводниковых пленок является важным кинетическим параметром, позволяющим получать информацию о закономерностях электрохимического синтеза полупроводников, а также о свойствах получаемого материала. В данной работе рассматривается возможность применения лазерной интерферометрии для определения толщины тонких пленок CdSe и оценки скорости роста этих пленок на

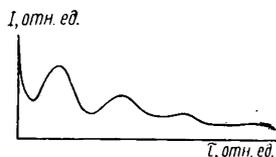


Рис. 1. Интерференция света в растущей пленке CdSe, представленная в виде зависимости тока фотодатчика от времени электролиза.

различных подложках в процессе электролиза. Применение этого метода позволяет получать информацию о толщине покрытия непосредственно в процессе электролиза, что важно для изучения кинетики электроосаждения CdSe и управления этим процессом. Использование лазерной интерферометрии дает возможность исключить, например, такие проблемы весового метода, как адгезия полупроводникового слоя к подложке, определение истинной поверхности электрода, высушивание образцов и другие. Метод лазерной интерферометрии основан на регистрации интерференционных эффектов, возникающих в твердых плен-

ках при падении лазерного луча (максимумы и минимумы). Эти эффекты могут наблюдаться как в проходящем, так и в отраженном свете, в нашем случае они фиксировались в отраженном свете и представлены в виде синусоидальной затухающей зависимости тока фотодатчика от времени:  $I=f(\tau)$  (рис. 1), что соответствует интерференции в поглощающих пленках [1]. Определив количество интерференционных максимумов по кривой  $I=f(\tau)$ , можно рассчитать толщину пленки [2]:

$$\Delta = \frac{\lambda k}{2(n^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}}, \quad (1)$$

где  $\Delta$  — толщина пленки, мкм;  $\lambda$  — длина волны света лазерного луча, мкм;  $k$  — количество максимумов;  $n$  — коэффициент преломления плен-

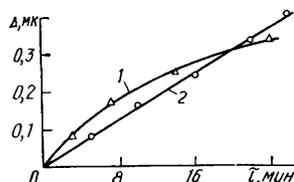
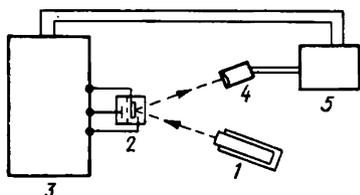


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 — лазер; 2 — электрохимическая ячейка; 3 — потенциостат; 4 — фотодатчик; 5 — регистрирующий потенциометр.

Рис. 3. Зависимость толщины пленки CdSe от времени электролиза: 1 — на подложке из титана Вt1; 2 — из стекла, покрытого SnO<sub>2</sub>.

ки;  $\theta$  — угол падения лазерного луча, град. При малых углах  $\theta$  допустимо с хорошим приближением использовать формулу

$$\Delta \cong \frac{\lambda k}{2n}. \quad (2)$$

Принципиальная схема экспериментальной установки представлена на рис. 2. Она включает лазер ЛГ-209, светопроницаемую электрохимическую ячейку, источник стабилизированного питания — потенциостат П-5827М, кремниевый фотодатчик и регистрирующее устройство — потенциометр планшетного типа ПДП4-002. Электроосаждение проводили в 2 М сернокислом электролите, содержащем 0,003 г·ион/л SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и 0,03 г·ион/л Cd<sup>2+</sup> [3] на подложках из титана Вt1 и стекла, покрытого слоем SnO<sub>2</sub>. Начальная плотность тока составляла 2 мА/см<sup>2</sup>, температура 20±0,5°. Получаемые в таком режиме осадки по данным рентгенофазового анализа и фотоэлектрохимических исследований представляют собой слои селенида кадмия, близкие по составу к стехиометрическому CdSe.

Результаты экспериментов и рассчитанные по ним данные приведены ниже, при этом значения величин, входящих в формулы (1) и (2), составили:  $\lambda=0,63$  мкм;  $k_{Вt1}=4$ ;  $k_{SnO_2}=5$ ;  $n=3,95$ :

	$\Delta_i$ , мкм	$\tau_i$ , мин		$\Delta_i$ , мкм	$\tau_i$ , мин
Подложка из стекла, покрытого SnO <sub>2</sub>	0,081	5,4	Подложка из титана Вt1	0,081	3,2
	0,162	11,1		0,162	7,4
	0,244	16,6		0,244	14,1
	0,325	22,0		0,325	24,4
	0,404	27,5			

Зависимость толщины пленки CdSe от времени электролиза представлена на рис. 3 и в виде эмпирических уравнений для подложек из титана Вt1 и стекла, покрытого SnO<sub>2</sub>:

$$\Delta_{Вt1} \cong 4,046 \cdot 10^{-2} \cdot \tau^{0,664}; \quad (3)$$

$$\Delta_{SnO_2} \cong 1,47 \cdot 10^{-2} \cdot \tau, \quad (4)$$

где  $\Delta_{\text{Вт1}}$ ,  $\Delta_{\text{SnO}_2}$  — толщина пленок CdSe на подложках из Вт1 и SnO<sub>2</sub> соответственно, мкм;  $\tau$  — время электролиза, мин.

Адекватность зависимости  $\Delta=f(\tau)$  уравнению  $\Delta=c\cdot\tau^d$  установлена с помощью метода выравнивания, при котором эта зависимость в координатах  $y_i=\lg \Delta_i$ ,  $x_i=\lg \tau_i$  представляет собой прямую, описываемую уравнением  $y=\lg a+bx$ , справедливым для любого полученного значения  $\Delta_i$  и  $\tau_i$  ( $a$  и  $b$  — некоторые константы). Коэффициенты  $c=4,046 \times 10^{-2}$ ,  $d=0,664$ , входящие в уравнение (3), рассчитаны методом средних, путем решения системы уравнений:

$$\begin{cases} y_1 + y_2 = 2 \lg c + d(x_1 + x_2); \\ y_3 + y_4 = 2 \lg c + d(x_3 + x_4), \end{cases} \quad (5)$$

$$\begin{cases} y_1 + y_2 = 2 \lg c + d(x_1 + x_2); \\ y_3 + y_4 = 2 \lg c + d(x_3 + x_4), \end{cases} \quad (6)$$

где  $x_{1,\dots,4} = x_i = \lg \tau_i$ ;  $y_{1,\dots,4} = y_i = \lg \Delta_i$ .

Скорость роста пленки CdSe на подложке из стекла, покрытого SnO<sub>2</sub>, определяется как первая производная по времени от функции (4):

$$V_{\text{SnO}_2} = \frac{\partial \Delta_{\text{SnO}_2}}{\partial \tau} = \text{const} = 1,47 \cdot 10^{-2} \quad (7)$$

и является независимой от времени величиной, в то время как на титане Вт1 она зависит от времени электролиза:

$$V_{\text{Вт1}} = \frac{\partial \Delta_{\text{Вт1}}}{\partial \tau} = \frac{\partial (4,046 \cdot 10^{-2} \cdot \tau^{0,664})}{\partial \tau} = 2,69 \cdot 10^{-2} \cdot \tau^{-0,336}, \quad (8)$$

где  $V_{\text{Вт1}}$  и  $V_{\text{SnO}_2}$  — скорость роста пленки CdSe на Вт1 и SnO<sub>2</sub> соответственно, мкм/мин. Если рассматривать изменение скорости с течением времени как величину, противоположную по знаку ускорению, то есть как торможение процесса роста пленки, то можно записать

$$f_{\text{Вт1}} = - \frac{\partial V_{\text{Вт1}}}{\partial \tau} = - \frac{\partial^2 (4,046 \cdot 10^{-2} \cdot \tau^{0,664})}{\partial \tau^2} = 9,04 \cdot 10^{-3} \cdot \tau_i^{-1,336}, \quad (9)$$

где  $f_{\text{Вт1}}$  — торможение процесса на Вт1, мкм/мин<sup>2</sup>.

Анализ кривой  $I=f(\tau)$  показывает (см. рис. 1), что информация о толщине и скорости роста пленки селенида кадмия может быть получена лишь в начальный период ее роста, когда толщина еще мала и позволяет зарегистрировать отраженный световой сигнал. Это соответствует времени электролиза 25 мин. Из-за значительного поглощения света слоем CdSe с увеличением его толщины интенсивность отраженного сигнала ослабевает, что приводит к затуханию синусоидальной зависимости  $I=f(\tau)$ . Верхний предел толщины, определяемой данным методом, ограничивается экспериментальными возможностями регистрации интерференционных максимумов или минимумов отраженного светового сигнала, интенсивность которого по мере роста пленки уменьшается. Таким образом, в условиях получения тонких слоев селенида кадмия метод лазерной интерферометрии [4] является вполне надежным и целесообразным. Он позволяет определять толщину пленок CdSe в любой момент времени электролиза, а также оценивать скорость роста пленки. Анализ уравнений (3) и (4) указывает на различный характер кинетики процесса электрохимического осаждения тонких слоев CdSe на титане и стекле, покрытом SnO<sub>2</sub>. Зависимость скорости роста пленки от времени на титане Вт1, вероятно, обусловлена увеличением сопротивления электрода вследствие растущего слоя полупроводника и, следовательно, замедлением скорости электроосаждения. Постоянная скорость процесса электроосаждения CdSe на стекле, покрытом SnO<sub>2</sub>, очевидно, вызвана установлением некоторого стационарного состояния как следствия двух противоположно направленных процессов: первый — уменьшение сопротивления электрода из-за эффекта шунтирования слоя SnO<sub>2</sub> (с большим удельным сопротивлением) растущим слоем CdSe (с меньшим удельным сопротивлением) и второй — увеличение

сопротивления электрода по мере увеличения толщины полупроводникового слоя CdSe. Анализируя характер изменения скорости роста пленки полупроводника, можно получать информацию о ряде его свойств, что дает возможность использовать метод лазерной интерферометрии для прогнозирования электрохимических параметров полупроводникового материала на стадии его получения.

1. Конвей Б. Е. Специальные методы изучения электродных процессов и электрохимической адсорбции.— В кн.: Методы измерения в электрохимии. М.: Мир, 1977, т. 1, с. 396—575.
2. Di Quarto F., Di Paola A., Sunseri C. Kinetics of growth of amorphous  $WO_3$  anodic films on tungsten.— J. Electrochem. Soc., 1980, 127, N 5, p. 1016—1019.
3. Пат. 4,064,326 (США). Photoelectrochemical cell containing chalcogenide redox couple and having storage capability / I. Manassen. — Оpubл. 20.12.77.
4. Глудкин О. П., Густов А. Е. Устройства и методы фотометрического контроля в технологии производства ИС.— М.: Радио и связь, 1981.— 112 с.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР

Поступила  
30 марта 1982 г.

УДК 541.135.3:669.872.3

## ВЫХОД ПО ТОКУ ИНДИЯ И ОЛОВА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

А. А. Омельчук, В. Н. Горбач, О. Г. Зарубицкий

Выход по току является важной характеристикой технического электролиза. Известно [1], что на выход металлов по току влияют плотность тока, температура, природа металла, геометрия электролизной ванны и др., однако характер влияния этих факторов однозначно не установлен. При электрохимическом растворении многих металлов в хлоридных расплавах образуются ионы разной валентности, что также сказывается на величине выхода по току.

Цель настоящей работы — изучить влияние электродных плотностей тока, взаимного расположения электродов на катодный и анодный выходы по току индия и олова, а также определить валентное состояние ионов этих металлов, участвующих в электродных процессах. Опыты по электролизу выполняли с жидкими металлическими электродами при температуре  $240^\circ$  в атмосфере аргона. В качестве материала электродов использовали индий Ин-00 или олово марки «ч. д. а.». Электролитом служила тщательно обезвоженная эвтектическая смесь состава, мол. %:  $ZnCl_2$  60 —  $KCl$  20 —  $NaCl$  20 с температурой плавления  $203^\circ$ , содержащая в качестве электромоторного вещества хлорид соответствующего металла в количестве 40 мас. %. Электролизер представлял собой алундовый цилиндрический стакан, который служил емкостью для расплава-электролита. Внутри него устанавливали два цилиндрических стакана из пирексового стекла, в дно которых были вварены молибденовые токоподводы. Стаканы служили емкостями для катодного и анодного металла. Электролиз проводили в гальваностатических условиях, количество электричества определяли медным кулонометром.

Результаты исследований катодного и анодного выходов по току приведены в табл. 1. По величине выхода по току, используя закон Фарадея, определяли среднюю валентность металла. Для исключения случайных ошибок, обусловленных саморастворением металла в исследуемых расплавах, последние перед измерениями в течение часа выдерживали над расплавленным металлом, затем подвергали предварительному электролизу. В контрольных опытах определяли коррозию