

ker N. R.//Planta. 1984. 160. P. 550—558. [16] Караваев В. А., Шагурина Т. Л., Кукушкин А. К., Солицев М. К.//Изв. АН СССР, сер. биол. 1985, N 3. С. 458—461. [17] Рощина В. В., Кукушкин А. К.//Биохимия. 1984. 49, N 7. С. 1121—1126. [18] Риске Дж.//Механизм действия антибиотиков/Ред. Г. Ф. Гаузе. М. 1969. [19] Arnon D. I.//Experientia. 1966. 32, N 273. P. 1—15. [20] Crofts A. R. et al.//Biochim. Biophys. Acta. 1983. 723. P. 202—218. [21] Тимошин А. С. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М. (МГУ), 1984. [22] Иванченко В. М., Избавителей С. П., Маршакова М. Н.//Изв. АН БССР, сер. биол. наук. 1984. № 1. С. 28—34. [23] Slovacek R. E., Vannister T. T.//Biochim. Biophys. Acta. 1973. 325. P. 114—121. [24] Тарчевский И. А., Андрианова Ю. Е.//Физиология растений. 1980. 27, № 2. С. 341—347. [25] Бухов Н. Г., Карапетян Н. В., Воскресенская Н. П.//Там же. 1983. 30, № 5. С. 938—943. [26] Карапетян Н. В.//Успехи современной биологии. 1977. 83, № 3. С. 370—386. [27] Караваев В. А., Кукушкин А. К., Шагурина Т. Л., Солицев М. К.//Физиология растений. 1985. 32, № 2. С. 274—279.

Поступила в редакцию
10.04.86

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1987. Т. 28. № 4

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 541.14:535.217

ЛАЗЕРНОЕ НИКЕЛИРОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

А. А. Еременко, В. В. Заддэ, А. К. Зайцева, Е. К. Козлова,
А. И. Портнягин, А. Н. Романченко, А. Е. Филиппов

(кафедра общей физики и волновых процессов)

Исследования, описанные в работах [1, 2], свидетельствуют о том, что действие лазерного излучения на систему «металл—раствор» приводит к значительному ускорению электрохимических процессов. Причина этого эффекта связана прежде всего с локальным нагревом поверхностной области раствора. Обнаружено, что увеличение скорости химического процесса сопровождается внутренней упорядоченностью осадка.

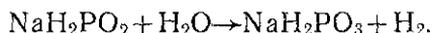
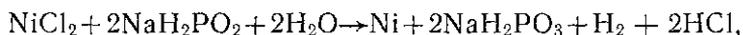
Данная работа посвящена исследованию особенностей протекания автокаталитической реакции восстановления никеля при лазерном воздействии на систему «полупроводник—раствор».

Эксперименты по оптическому никелированию полупроводников проводились по следующей схеме. В кварцевую кювету ($2 \times 5 \times 10$ см) с рабочим раствором, состав которого приведен в работе [3], помещались на расстоянии 1—2 мм от переднего окна кюветы кремниевые образцы (толщиной 0,1—0,5 мм и площадью 0,5—20 см²). Через окно кюветы на образец направлялся луч лазера диаметром 0,5—5 мм. В качестве образцов использовались пластины *p*-кремния, *n*-кремния, а также пластины с диодной структурой (с *p*—*n* переходом) — фотопреобразователи. Их внешний вид показан на рис. 1. Основной объем образца (база) был легирован бором (*p*-сторона), тонкий поверхностный слой толщиной 5 мкм дополнительно легирован фосфором (*n*-сторона). Глубина залегания *p*—*n* перехода — 0,8 мкм. В качестве источника оптического излучения использовался YAG:Nd³⁺-лазер ($\lambda = 1,06$ мкм), средняя мощность которого изменялась от 5 до 100 Вт.

Спектрометрические измерения показали, что слой стандартного раствора для химического никелирования толщиной 1—2 мм пропускает до 70% оптического излучения с длиной волны $\lambda = 1,06$ мкм. Для сравнения: пластины кремния *n*-типа толщиной 0,5 мм пропускали

22% падающего излучения, *p*-типа — 25%, а фотопреобразователя — 17%. Таким образом, видно, что при данной схеме проведения эксперимента основная часть излучения поглощалась объемом полупроводника.

Обычно термохимическое восстановление никеля ведется из специальных растворов, обязательно включающих вещество-восстановитель гипофосфит натрия. Автокаталитическая реакция протекает в несколько стадий [3]:



Обычно этот процесс проводят при температуре раствора $t = 90\text{—}98^\circ\text{C}$. Скорость образования осадка не превышает 20—30 Å/с.

Проведенные нами эксперименты показали, что при локальном оптическом воздействии на полупроводник скорость осаждения никеля из данного раствора возрастает в 10—15 раз и достигает величины

Рис. 1. Внешний вид фотопреобразователя: 1 — токосъемники *n*-стороны, 2 — токосъемник *p*-стороны, 3 — *n*-сторона, 4 — *p*-сторона

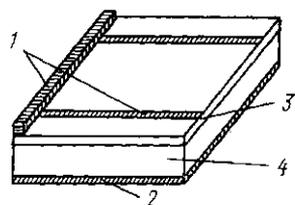
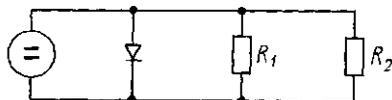


Рис. 2. Эквивалентная схема фотоэлемента, погруженного в раствор



400—450 Å/с. Измерения толщины осадка проводились с помощью электронного микроскопа. При этом температура в области реакции, как и при обычном способе осаждения [3], не превышала 98°C . Процесс осаждения никеля протекал столь интенсивно, что, перемещая оптический луч по поверхности образца, можно было «писать» металлическим осадком на поверхности кремния.

Особый интерес представлял случай, когда из раствора были исключены все специальные добавки, необходимые для процесса автокаталитического химического никелирования. В этом случае раствор представлял собой электролит для гальванического восстановления никеля [4]. При нагреве такого электролита обычными методами в отсутствие внешнего электрического источника процесс восстановления никеля не происходит. Однако при лазерном воздействии на систему полупроводник—электролит восстановление никеля идет со скоростью 5—10 Å/с.

При лазерном воздействии осадок образовывался в области, размеры которой не превышали диаметра луча. При этом основная масса осадка сосредоточивалась в центре области, характерные размеры его (диаметр пятна, ширина полосы) не превышали 0,5 мм. При этом осадок образовывался всегда на *n*-стороне фотоэлемента, независимо от того, какая сторона (*n* или *p*) образца подвергалась лазерному воздействию.

Было исследовано осаждение Ni на полупроводники *p*- и *n*-типа. Обнаружено, что восстановление никеля при лазерном нагреве происходит только на полупроводниках *p*-типа. Следует отметить, что в случае равномерного нагрева полупроводника процесс осаждения никеля идет по всей поверхности независимо от его электронной структуры.

Исследовалась структура наносимых покрытий. Как показал рентгенографический анализ, обычно образуются осадки аморфного типа [3], а покрытия, наносимые при лазерном нагреве, имеют поликристаллическую структуру с включениями монокристаллических блоков. Покрытия при оптическом стимулировании химического процесса получаются более плотными, чем при традиционных способах нагрева в течение одного и того же времени проведения реакции.

Рассмотрим механизм ускорения реакции восстановления никеля из водных растворов при лазерном воздействии на полупроводник.

Как известно [5], скорость электродного процесса определяется электрическими и тепловыми условиями на границе полупроводник—электролит:

$$v = k \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \left\{ \exp\left(\frac{Fa}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{Fa}{RT}\right) \right\},$$

где k — константа, зависящая от химической природы пары полупроводник—электролит [5], F — число Фарадея, E_0 — энергия активации реакции, a — поляризация электрода, T — температура в системе, R — универсальная газовая постоянная.

Поляризация полупроводникового электрода обычно задается либо при помощи внешнего электрического источника и вспомогательного электрода, либо при помощи внешнего оптического источника. В первом случае электрическое состояние границы определяется внешним электрическим полем, во втором — полем, возникающим вследствие внутреннего фотоэффекта в полупроводнике. Повышение температуры осуществляется с помощью печки (термостата) или лазерного излучения.

В наших экспериментах лазерное излучение изменяло одновременно и электрическое, и термическое состояние системы: температуру и поляризацию электрода. Нагрев стимулировал автокаталитическую реакцию никелирования, а фотоэлектрическое преобразование — гальванический процесс восстановления металла. Совместное и согласованное протекание этих процессов, вероятно, и явилось причиной ускорения химического никелирования.

Рассмотрим более подробно фотоэлектрохимический механизм увеличения скорости реакции. Лазерное излучение приводит к появлению эдс в фотоэлементе. В растворе возникает «микрогальванический элемент». Катодом служит сторона фотопреобразователя, заряжающаяся под действием света отрицательно (*n*-область полупроводника), а анодом — сторона, заряжающаяся положительно (*p*-область). Возможны и другие схемы возникновения «микрогальванического элемента» [6]. На рис. 2 приведена эквивалентная электрическая схема короткозамкнутого фотоэлемента, погруженного в жидкую фазу. Ток короткого замыкания фотоэлемента зависит от величин сопротивлений R_1 и R_2 . Сопротивление R_1 определяется химическими процессами на границе электролит—полупроводник и характеризует интенсивность химической реакции на поверхности полупроводника. Сопротивление R_2 называется сопротивлением растекания [7] и определяется только геометрией фотоэлемента и его материалом.

При погружении полупроводника в дистиллированную воду исключается практически любой окислительно-восстановительный процесс на поверхности полупроводника, в том числе и восстановление металлов; следовательно, сопротивление R_1 бесконечно велико. Ток короткого замыкания зависит только от величины сопротивления R_2 . Когда же фотоэлемент облучается в электролите, сопротивление R_1 уменьшается вследствие протекания через границу полупроводник—электролит тока электрохимической реакции

$$J_x = J_{k1} - J_{k2}.$$

В обоих случаях фотоэлемент освещался излучением с $\lambda = 1,06$ мкм и измерялась зависимость тока короткого замыкания $J_{k1, k2}$ от интенсивности I падающего излучения. Результаты, приведенные на рис. 3, показывают, что для всех значений мощности падающего излучения ток короткого замыкания больше в случае помещения фотопреобразователя в дистиллированную воду, при этом $J_x \approx 0,1$ А.

Зная J_x , можно оценить скорость химической реакции по закону Фарадея:

$$m = J_x k t, \quad v = J_x k,$$

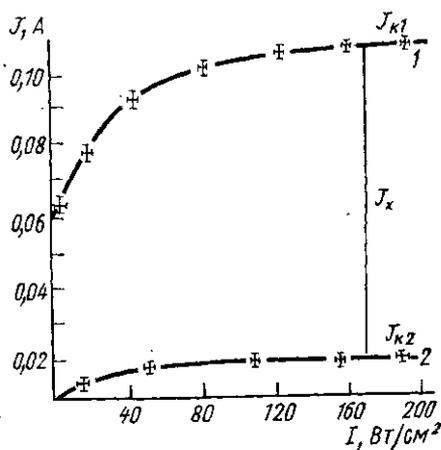


Рис. 3. Зависимость фототока короткого замыкания от интенсивности лазерного излучения: фотопреобразователь помещен в воду (1) и в электролит (2)

где k — электрохимический эквивалент. По оценкам $v = 10$ А/с, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Оптическое излучение не только инициирует автокаталитическую термохимическую реакцию восстановления металла, но и приводит к процессам фото- и термогенерации носителей в материале полупроводника, которые в свою очередь могут вызвать и гальваническое осаждение никеля на поверхности полупроводника.

Таким образом, лазерное воздействие на систему «полупроводник—электролит» приводит к ускорению восстановления никеля и упорядочению структуры осадка, а механизм увеличения скорости осаждения связан с совокупностью теплового и электрического действия лазерного излучения на данную систему.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Еременко А. А. и др. // Квант. электроника. 1984. 11, № 8. С. 1677—1679.
 [2] Еременко А. А. и др. Препринт физ. фак. МГУ № 19/1984. М., 1984. [3] Горбунова К. М. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1980. 25, № 2. С. 175—188. [4] Ямпольский А. М. Меднение и никелирование. Л., 1979.
 [5] Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. М., 1984. [6] Бункин В. Ф., Лукьянчук Б. С., Шафеев Г. А. // Письма в ЖЭТФ. 1984. 39, № 10. С. 464—466.
 [7] Васильев А. М., Ландсман А. П. Полупроводниковые фотопреобразователи. М., 1971.

Поступила в редакцию
15.01.86
После переработки
03.02.87