

УДК 538.971

© 1993

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ СУЛЬФИДНОГО ПАССИВИРУЮЩЕГО ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ $A^{III}B^V$

В. Н. Бессолов, М. В. Лебедев, Е. Б. Новиков

Предложена феноменологическая модель, описывающая сульфидную пассивацию поверхности полупроводников $A^{III}B^V$ с точки зрения процессов переноса зарядов между полупроводником и пассивирующим раствором. Модель основана на том, что образование сульфидного пассивирующего покрытия происходит в процессе фотоэлектрохимической реакции, в ходе которой полупроводник окисляется, причем скорость образования пассивирующего покрытия определяется скоростью выхода электронов из полупроводника в раствор, а также энергией связи атомов в приповерхностном слое полупроводника и теплотой образования сульфидного покрытия. Показано, что скорость образования пассивирующего покрытия зависит от типа проводимости и уровня легирования полупроводника, концентрации и водородного показателя раствора, а также интенсивности света, падающего на границу раздела полупроводник/электролит. В рамках модели рассмотрена пассивация различных соединений типа $A^{III}B^V$.

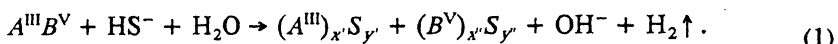
В настоящее время прогресс в области микро- и оптоэлектроники тесным образом связан с использованием полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$. Однако их поверхностные свойства являются серьезным препятствием на пути создания многих приборов, не позволяя в полной мере раскрыть высокие потенциальные возможности этих материалов. Хорошо известно, что контакт поверхности полупроводников $A^{III}B^V$ с воздухом приводит к возникновению поверхностных состояний, наличие которых определяет высокую скорость поверхностной рекомбинации. В связи с этим активно разрабатываются различные методы пассивации, которые позволили бы улучшить и стабилизировать свойства поверхности.

Широкое применение в последние годы получил метод сульфидной пассивации, заключающийся в обработке поверхности полупроводников в сульфидных растворах [1-2]. Этот метод позволяет значительно снизить плотность поверхностных состояний [2] и за счет этого улучшить характеристики биполярных транзисторов [1, 3], фотоприемников [4-6], лазеров [7-8] и других полупроводниковых приборов. Сульфидная пассивация была успешно применена для модификации свойств поверхности GaAs [1-5], GaAlAs [6, 7, 9], InP [9-12], InAs и GaP [9]. Тем не менее до сих пор остается неясным ряд принципиальных вопросов, касающихся химических процессов, протекающих на поверхности полупроводников при сульфидировании. Были предложены различные подходы к описанию сульфидной пассивации [13-17], однако исчерпывающей модели, рассматривающей химические и кинетические аспекты пассивации, до сих пор не создано.

В данной работе предлагается феноменологическая модель, описывающая сульфидную пассивацию полупроводников $A^{III}B^V$ с точки зрения фотоэлектрохимической реакции образования пассивирующего покрытия.

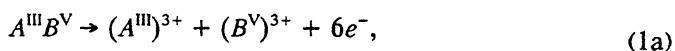
В процессе пассивации полупроводник приводится в контакт с сульфидным раствором (обычно это водный раствор сульфида натрия или сульфида аммония) и выдерживается определенное время, необходимое для образования сульфидного пассивирующего покрытия. Термин «пассивирующее покрытие» мы используем в значении: покрытие, затрудняющее химическую реакцию между поверхностью полупроводника и содержащимся в воздухе кислородом. Слой естественного окисла на поверхности полупроводника травится в щелочной среде сульфидного раствора [18] до получения свободной от кислорода поверхности. Для того чтобы разорвать химические связи между молекулами оксида и поверхностью полупроводника, требуется затратить энергию ΔH_0 . При этом происходит разрыв связей между атомами A^{III} и B^V , так как травление окисного слоя происходит путем удаления комплексов, содержащих атомы полупроводника. После удаления оксидов на поверхности начинают образовываться химические связи между атомами A^{III} и/или B^V и атомами серы. Образование этих связей идет с выделением энергии ΔH_s . Процесс формирования пассивирующего покрытия заканчивается, когда толщина сульфидной пленки достигает примерно одного мономолекулярного слоя [19]. Дальнейшее рассмотрение будет посвящено процессам, протекающим при сульфидировании и не будет затрагивать скорости и механизма удаления окисного слоя.

1) Химическая реакция. В общем виде химическую реакцию образования сульфидного покрытия можно записать следующим образом:



Кроме ионов HS^- , в растворе присутствуют также ионы S^{2-} и молекулы H_2S . Однако в диапазоне щелочности $pH = 8 \div 14$ в растворе содержатся в основном ионы HS^- . Реакция сульфидирования, идущая с участием ионов S^{2-} и молекул H_2S , записывается аналогично реакции (1). Стехиометрические коэффициенты x и y могут в общем случае принимать значения от 1 до 5 (например, GaS , In_2S_3 , Sb_2S_3). Однако анализ поверхностного состава показывает, что обычно после сульфидирования на поверхности присутствуют соединения типа $(A^{III})_2S_3$ и/или $(B^V)_2S_3$ [19, 20].

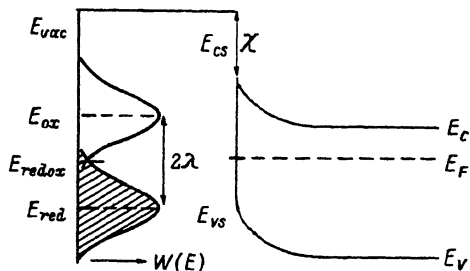
Так как в ходе реакции сульфидирования меняется степень окисления компонентов полупроводника (полупроводник окисляется) и иона водорода (водород восстанавливается), то эта реакция относится к классу окислительно-восстановительных и может быть записана в виде двух полуреакций



В уравнении (16) ион H^+ является окисленной (Ox), а молекула водорода — восстановленной (Red) формами вещества в сольватированном состоянии. При этом вакантным электронным состояниям соответствует энергия E_{Ox} , а заполненным — E_{Red} (рис. 1). Энергетический уровень $E_{Red,Ox}$, рассматриваемый как аналог уровня Ферми для системы «связанных» электронов в растворе [21], находится между уровнями E_{Ox} и E_{Red} на расстоянии λ , равном энергии реорганизации раствора. Из уравнений (1a) и (16) видно, что во время реакции происходит перенос зарядов между полупроводником и пассивирующим раствором.

Рис. 1. Энергетическая диаграмма границы раздела полупроводник/электролит.

Здесь $W(E)$ — вероятность того, что Ox - или Red -частица обладает энергией E .



2) Кинетика образования пассивирующего покрытия. Скорость образования пассивирующего покрытия V определяется, во-первых, скоростью переноса зарядов между полупроводником и пассивирующим раствором и, во-вторых, вероятностями разрыва связей между атомами A^{III} и B^V W_{BB} и образования связей между атомами A^{III} и/или B^V и атомами серы W_{BF} и может быть записана в следующем виде:

$$V = W_{BB} \nu_{ct} W_{BF}. \quad (2)$$

Вероятность разрыва химических связей равна

$$W_{BB} = A \exp \left(- \frac{\Delta H_0}{kT} \right), \quad (3)$$

а вероятность образования связей в свою очередь равна

$$W_{BF} = B X_s \exp \left(\frac{\Delta H_s}{kT} \right), \quad (4)$$

где X_s — доля ионов HS^- в растворе вблизи поверхности полупроводника. При этом константы A и B определяются свойствами пассивирующего раствора (его химической активностью).

Каждый атом в кристаллической решетке цинковой обманки имеет четыре связи, каждая из которых образована двумя электронами с противоположными спинами. В то же время каждый атом A^{III} или B^V , входящий в сульфидное соединение, образующееся на поверхности, имеет по три химические связи. Это означает, что в процессе сульфидирования одна из связей становится лишней и для образования пассивирующего покрытия необходимо, чтобы электроны локализованные на ней, либо вышли в раствор, либо перешли на другие энергетические состояния в полупроводнике. Это могут быть либо состояния в зоне проводимости, либо в валентной зоне (переход на последние имеет смысл рассматривать только в полупроводниках p -типа). Кроме того, эти электроны могут захватываться поверхностными состояниями. Строго говоря, электронам, локализованным на оборванных связях, соответствуют энергетические уровни, отличные от уровней валентных электронов в объеме, но это отличие не является принципиальным, и мы будем для простоты считать, что после разрыва связи электрон остается в валентной зоне (рис. 2, а). Источником энергии, необходимой для заброса электрона в зону проводимости или на поверхностные состояния, может стать, например, реакция образования химических связей между атомами A^{III} и/или B^V и атомом серы, идущая с выделением энергии ΔH_s . Другим вероятным источником энергии может служить поглощение света с энергией квантов $h\nu$, превышающий ширину запрещенной зоны полупроводника E_g (рис. 2, б).

Перенос зарядов, согласно принципу Франка—Кондона, может происходить только между состояниями с одинаковыми уровнями энергии. Однако в общем

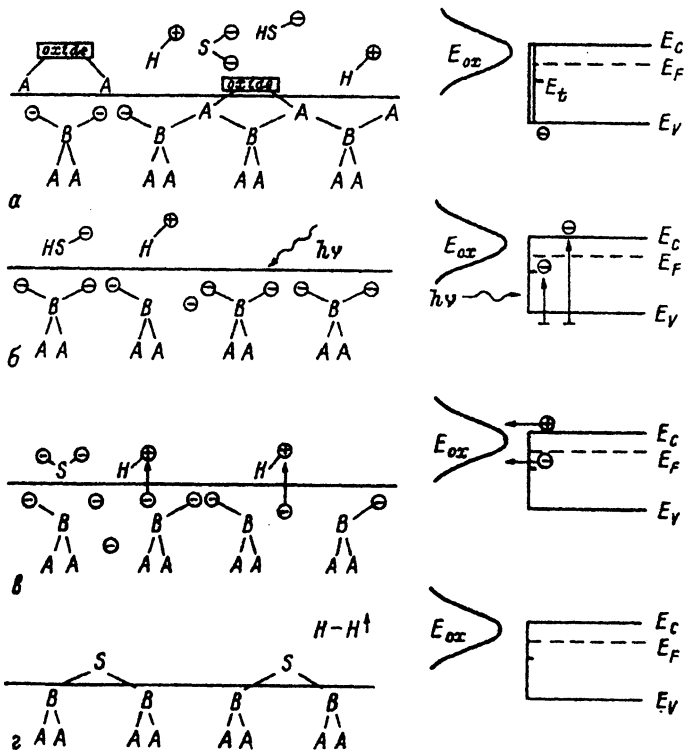


Рис. 2. Схематическое изображение процессов, идущих при образовании сульфидного покрытия, и соответствующие им энергетические диаграммы.

а — разрыв связей между атомами A^{III} и B^V и диссоциация иона HS^- ; б — переход электрона, локализованного на оборванной связи, в зону проводимости или на поверхностное состояние; в — выход электрона из полупроводника в раствор; г — образование химических связей между атомами полупроводника и серы.

случае уровни энергии заполненных электронных состояний в полупроводнике и вакантных состояний в растворе не совпадают. Тем не менее перенос зарядов между этими уровнями возможен за счет тепловых флуктуаций дипольных моментов частиц в полярной среде [22], приводящих к размытию электронных энергетических уровней в растворе (рис. 1).

Как видно из реакции (1), для образования монослойного сульфидного покрытия необходимо, чтобы из полупроводника в раствор вышло определенное количество электронов ($\sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$). Эти электроны могут перейти в раствор только с соблюдением принципа Франка—Кондона. Однако в случае реакции между полупроводниками типа $A^{III}B^V$ и сульфидным раствором, идущей с восстановлением водорода, вблизи потолка валентной зоны полупроводника не существует вакантных состояний в растворе (рис. 3). Поэтому выход электрона в раствор возможен либо через зону проводимости, либо через поверхностные состояния (рис. 2, в).

Скорость переноса зарядов, как показал Гершер [23], определяется следующим выражением:

$$v_{ct} = C_n d \left(\frac{kT}{\pi \lambda} \right)^{1/2} n_s c_{ox} \exp \left(- \frac{(E - E_{ox})^2}{4 \lambda kT} \right), \quad (5)$$

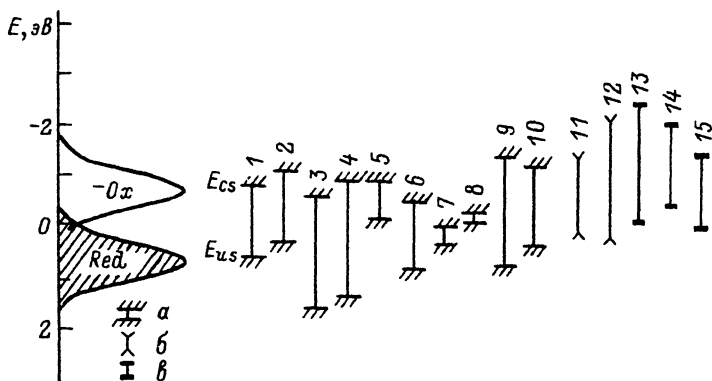


Рис. 3. Относительное положение энергетических зон полупроводников $A^{III}B^V$ и потенциала водородного электрода $\phi_{в. з.}$.

a — наст. раб., b — [24], $в$ — [25]. 1 — GaAs, pH = 8; 2, 11, 14 — GaAs, pH = 14; 3 — GaP, pH = 8; 4, 12, 13 — GaP, pH = 14; 5 — GaSb, pH = 8; 6 — InP, pH = 8; 7 — InAs, pH = 8; 8 — InSb, pH = 8; 9 — AlAs, pH = 8; 10 — AlSb, pH = 8; 15 — InP, pH = 14.

где C_d — коэффициент захвата электронов, равный произведению сечения захвата S_d на тепловую скорость электронов v_d ; d — расстояние, на которое должен протуннелировать электрон, чтобы перейти с поверхности полупроводника на Ox частицу в растворе (равное по порядку величины толщине слоя Гельмгольца); n_s — концентрация электронов на поверхности полупроводника (на единичный объем); c_{ox} — концентрация частиц Ox в растворе ($\lg c_{ox} = -pH$); E — энергия электрона, выходящего с поверхности полупроводника в раствор.

Энергия реорганизации раствора λ представляет собой изменение свободной энергии раствора при изменении заряда частицы Ox на единицу и может быть записана в виде [22]

$$\lambda = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty - \epsilon_{st}} \right), \quad (6)$$

где a — ионный радиус частицы; ϵ_∞ — оптическая диэлектрическая проницаемость среды; ϵ_{st} — статическая диэлектрическая проницаемость среды. Оцененная нами энергия реорганизации для раствора сульфида натрия оказалась равной примерно 0.7 эВ.

Следует отметить, что использованный нами метод построения энергетических диаграмм полупроводник/электролит (рис. 3) отличается от общепринятого. Обычно отправной точкой для определения энергетического положения E_{sc} служит потенциал плоских зон, определяемый экспериментально и откладываемый от уровня $E_{f,ред.ox}$ [21]. Однако в настоящее время значения потенциалов плоских зон для большинства полупроводников типа $A^{III}B^V$ неизвестны (исключение составляют наиболее изученные соединения, такие как GaAs, InP и GaP). Поэтому для построения энергетических диаграмм мы воспользовались моделью Шокли—Андерсона, согласно которой дно зоны проводимости E_{sc} отстоит от уровня вакуума E_{vac} на энергию электронного средства полупроводника χ . За начало отсчета принимался потенциал водородного электрода, зависящий, как известно, от величины pH. На рис. 3 показаны также экспериментально определенные положения энергетических зон некоторых полупроводников, взятые из работ [24, 25]. Видно, что использование модели Шокли—Андерсона не искажает качест-

венной картины происходящих процессов а сказывается лишь на количественных оценках, но точность которых мы не претендуем.

Анализ энергетических диаграмм показывает, что в случае узкозонных полупроводников InAs и InSb выход электронов с энергией E_{sc} в раствор невозможен (рис. 3). Тем не менее, как известно, процесс сульфидной пассивации InAs имеет место [9]. Для того чтобы объяснить это противоречие, следует учесть процессы генерации неосновных носителей заряда, идущие при поглощении света. Из-за малости соотношения эффективных масс электронов и дырок в этих полупроводниках при поглощении кванта видимого света ($h\nu \sim 2$ эВ) возбужденный электрон находится значительно выше дна зоны проводимости. В случае если время выхода электрона из полупроводника в раствор меньше, чем время термализации «горячего» электрона, процесс пассивации этих соединений может определяться выходом электронов, имеющих энергию, сравнимую с энергией E_{ox} . Возможность выхода «горячих» электронов из полупроводника в раствор была показана в [26].

3) Зависимость скорости пассивации от типа проводимости полупроводника. Как было показано выше, скорость образования сульфидного пассивирующего покрытия на поверхности полупроводников $A^{III}B^V$ определяется скоростью выхода электронов с поверхности полупроводника в раствор, а также вероятностями разрыва и образования химических связей. Вероятности W_{BB} и W_{BF} практически не зависят от типа проводимости и уровня легирования полупроводника. При этом как тип проводимости, так и уровень легирования влияют на распределение по энергиям электронов, способных участвовать в фотоэлектрохимической реакции, а следовательно, и на скорость переноса зарядов.

Поток электронов, выходящих в раствор в случае пассивации полупроводников n -типа (кроме n -InAs, который характеризуется отсутствием барьера для электронов), можно представить в виде суммы вкладов, даваемых электронами, выходящими с различных энергетических уровней: со дна зоны проводимости на поверхности, с поверхностных состояний, а также туннелирующих сквозь потенциальный барьер (рис. 4). В последнем случае энергия выходящих электронов E^* определяется механизмом преодоления барьера (полевая или термополевая эмиссия) и зависит от уровня легирования полупроводника.

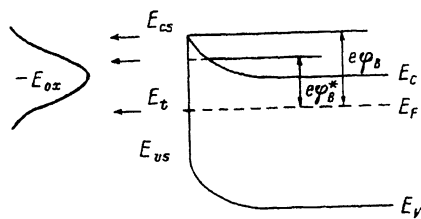
Таким образом, скорость переноса зарядов пропорциональна

$$v_{ct} \sim N_c \exp\left(-\frac{e\varphi_B}{kT}\right) \exp\left(-\frac{(E_{sc} - E_{ox})^2}{4\lambda kT}\right) + N_c \exp\left(-\frac{e\varphi_B^*}{kT}\right) \times \\ \times \exp\left(-\frac{(E^* - E_{ox})^2}{4\lambda kT}\right) + n_t \exp\left(-\frac{(E_t - E_{ox})^2}{4\lambda kT}\right). \quad (7)$$

Здесь N_c — эффективная плотность состояний в зоне проводимости; φ_B — высота поверхностного потенциального барьера; E_{sc} — энергия дна зоны проводимости на поверхности полупроводника; φ_B^* — эффективная высота потенциального барьера; E^* — энергия электрона, туннельно проходящего сквозь поверхностный потенциальный барьер; n_t — концентрация электронов на поверхностных состояниях; E_t — энергетический уровень поверхностного состояния.

Вклад в v_{ct} , даваемый тремя рассматриваемыми механизмами выхода электронов, неодинаков. В GaAs n -типа при отсутствии освещения величина φ_B составляет примерно 0.8 эВ, т. е. концентрация электронов проводимости на поверхности мала (порядка $5 \cdot 10^3$ см $^{-3}$). А так как типичное значение плотности поверхностных состояний в GaAs $\sim 10^{12}$ см $^{-2}$, то перенос зарядов при пассивации слаболегированного полупроводника происходит главным образом через поверх-

Рис. 4. Схематическое изображение процесса выхода электронов с поверхности полупроводника n -типа в сульфидный раствор.



ностные состояния (при условии равновесности элементарного акта переноса заряда). При увеличении уровня легирования начинает сказываться термополевая эмиссия:

эффективная высота потенциального барьера φ_B^* понижается, так как барьер становится туннельно прозрачным для электронов. Тем самым увеличивается вклад электронов проводимости, выходящих в раствор. При этом следует ожидать, что скорость переноса зарядов будет возрастать с увеличением уровня легирования полупроводника. В GaAs n -типа термополевая эмиссия начинает проявляться при уровне легирования порядка $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ [27].

При освещении границы раздела полупроводник/электролит высота потенциального барьера уменьшается, причем степень уменьшения зависит от интенсивности падающего света. Расчеты, проведенные согласно [28], показывают, что при интенсивности падающего света $I \sim 10^{-2} \text{ Вт/см}^2$ (что соответствует обычным комнатным условиям) диффузионный потенциал U_D в n -GaAs составляет примерно 0.3—0.4 эВ. При этом вклад электронов проводимости, выходящих в раствор как с уровня E_{cs} , так и туннелирующих сквозь потенциальный барьер, должен возрастать с увеличением уровня освещенности, в то время как вклад электронов, выходящих через поверхностные состояния, не зависит от интенсивности падающего света [29]. Таким образом, следует ожидать значительного увеличения скорости образования пассивирующего покрытия при освещении границы раздела полупроводник/электролит.

В p -GaAs перенос зарядов осуществляется через зону проводимости. Концентрация электронов проводимости вблизи поверхности пренебрежимо мала, поэтому при отсутствии освещения скорость переноса зарядов будет низкой. При освещении полупроводника концентрация электронов определяется генерационно-рекомбинационными процессами, идущими под действием падающего света. Концентрация электронов вблизи поверхности n_s определяется следующим выражением:

$$n_s = \alpha \eta \Phi_0 \tau_n \exp \left(\frac{eU_d}{kT} \right), \quad (8)$$

где α — коэффициент поглощения падающего излучения, η — внутренний квантовый выход, Φ_0 — плотность потока падающих на полупроводник фотонов, τ_n — время жизни неосновных носителей заряда. Так как τ_n уменьшается при увеличении концентрации акцепторов, степени компенсации и концентрации глубоких центров в объеме полупроводника [30], то в отличие от n -типа в p -типе увеличение уровня легирования влечет за собой снижение скорости выхода электронов.

Скорость образования пассивирующего покрытия на поверхности твердых растворов полупроводников $A^{III}B^V$ должна зависеть как от значений ΔH_0 и ΔH_s , так и от положения дна зоны проводимости E_{cs} , т. е. от состава твердого раствора. Следует отметить, что скорость образования пассивирующего покрытия должна зависеть от ориентации поверхности полупроводника из-за различия в величине потенциала плоских зон [22], а также различий в структуре и химическом составе поверхностного слоя.

Как было показано в ряде работ [31–33], сульфидная пассивация GaAs приводит к смещению положения поверхностного уровня Ферми по направлению к потолку валентной зоны. В работе [32] этот эффект рассматривается как следствие происходящего во время пассивации перераспределения плотности поверхностных состояний внутри запрещенной зоны. Было показано, что плотность поверхностных состояний с энергией $E_c - 0.58$ эВ после сульфидирования значительно уменьшается, в то время как плотность поверхностных состояний с энергией $E_c - 1.15$ эВ остается очень высокой, что приводит к перепиннингованию уровня Ферми вблизи потолка валентной зоны.

Процесс перераспределения плотности поверхностных состояний связан, по-видимому, с процессами удаления окисного слоя и образования на поверхности сульфидного пассивирующего покрытия. Поэтому, исследуя кинетику изменения высоты приповерхностного барьера, можно получить информацию о скорости образования пассивирующего покрытия. Такая попытка была сделана в работе [33], в которой *in situ* методом поляризационной спектроскопии исследовалась кинетика формирования приповерхностного потенциального барьера в процессе сульфидной пассивации. Было показано, что скорость изменения высоты барьера в GaAs зависит от типа проводимости полупроводника (скорость движения поверхностного уровня Ферми была существенно выше в *n*-GaAs, чем в *p*-GaAs). Кроме того, в работе была получена зависимость скорости изменения высоты потенциального барьера от уровня легирования полупроводника и концентрации пассивирующего раствора (скорость для *p*-GaAs тем выше, чем ниже уровень легирования и чем выше концентрация раствора). Видно, что экспериментальные результаты, полученные в работе [33], хорошо согласуются со следствиями модели.

Предлагаемая модель может быть расширена на случай пассивации полупроводников $A^{III}B^V$ из газовой фазы. При пассивации в парах сероводорода имеют место адсорбция молекул H_2S на поверхности полупроводника и их последующая диссоциация [34]. Образование химических связей между серой и атомами полупроводникового соединения будет также происходить в результате фотоэлектрической реакции между полупроводником и адсорбированными ионами, сопровождаемой переносом зарядов.

Таким образом, в данной работе предложена мысль, описывающая сульфидную пассивацию полупроводников $A^{III}B^V$ с точки зрения процессов переноса зарядов между поверхностью полупроводника и пассивирующим раствором. Пассивация происходит в процессе фотоэлектрохимической реакции образования сульфидного покрытия, в ходе которой полупроводник теряет электроны. Процесс образования пассивирующего покрытия должен ускоряться при увеличении уровня легирования полупроводника *n*-типа и замедляться при увеличении уровня легирования полупроводника *p*-типа. При этом скорость образования пассивирующего покрытия на поверхности полупроводника *n*-типа должен быть существенно выше, чем на поверхности полупроводника *p*-типа. Кроме того, скорость образования пассивирующего покрытия должна возрастать при увеличении температуры обработки, интенсивности света, падающего на границу раздела полупроводник/электролит, и концентрации ионов серы в растворе и при уменьшении водородного показателя раствора (следует учитывать, что уменьшение pH ниже некоторого предела может повлечь за собой прекращение травления окисного слоя). Скорость образования пассивирующего покрытия должна зависеть от энергии связи атомов в приповерхностном слое и теплоты образования сульфидного соединения, а также от ориентации поверхности полупроводника.

Авторы благодарны Б. В. Царенкову, вопросы которого существенно повлияли на уровень понимания проблемы. Авторы признательны Т. В. Львовой за полезные обсуждения.

- [1] Sandroff C. J., Nottenburg R. N., Bischoff J.-C., Bhat R. // *Appl. Phys. Lett.* 1987. V. 51. N 1. P. 33—35.
- [2] Yablonovitch E., Sandroff C. J., Bhat R., Gmitter T. // *Appl. Phys. Lett.* 1987. V. 51. N 6. P. 439—441.
- [3] Nottenburg R. N., Sandroff C. J., Humphrey D. A., Hollenbeck D. A., Bhat R. // *Appl. Phys. Lett.* 1988. V. 52. N 3. P. 218—220.
- [4] Carpenter M. S., Melloch M. R., Lundstrom M. S., Tobin S. P. // *Appl. Phys. Lett.* 1988. V. 52. N 25. P. 2157—2159.
- [5] Mauk M. G., Xu S., Arent D. J., Mertens R. P., Borghs G. // *Appl. Phys. Lett.* 1989. V. 54. N 3. P. 213—215.
- [6] Новиков Е. Б., Хасиева Р. В., Шакиашвили Г. А. // *ФТП.* 1990. Т. 24. № 7. С. 1276—1278.
- [7] Tamanuki T., Koyama F., Iga K. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1991. V. 30. N 3. P. 499—500.
- [8] Katiyama S., Mori Y., Takhatashi Y., Ohnaka K. // *Appl. Phys. Lett.* 1991. V. 58. N 23. P. 2595—2597.
- [9] Oigawa H., Fan J.-F., Nannichi Y., Sugahara H., Oshima M. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1991. V. 30. N 3A. P. L322—L325.
- [10] Iyer R., Chang R. R., Dubey A., Lile D. L. // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 1988. V. 6. N 4. P. 1174—1179.
- [11] Lau W. M., Jin S., Wu X.-W., Ingrey S. // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 1990. V. 8. N 4. P. 848—855.
- [12] Tao Y., Yelon A., Sacher E., Lu Z. H., Graham M. J. // *Appl. Phys. Lett.* 1992 (in press).
- [13] Nannishi Y., Fan J.-F., Oigawa H., Koma A. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1988. V. 27. N 12. P. L2367—L2369.
- [14] Spindt C. J., Spicer W. E. // *Appl. Phys. Lett.* 1989. V. 55. N 16. P. 1653—1655.
- [15] Shin J., Geib K. M., Wilmsen W., Lilienta-Weber Z. // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1990. V. 8. N 3. Pt 1. P. 1894—1898.
- [16] Seo J.-W., Koker T., Agarwala S., Adesida I. // *Appl. Phys. Lett.* 1992. V. 60. N 9. P. 1114—1118.
- [17] Бессолов В. Н., Лебедев М. В., Львова Т. В., Новиков Е. Б. // *ФТП.* 1992. V. 34. № 6. С. 1713—1718.
- [18] Pourbaix V. // *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions.* New York, Pergamon, 1966. P. 644.
- [19] Carpenter M. S., Melloch M. R., Cowans B. A., Dardas Z., Delgas W. N. // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 1989. V. 7. N 4. P. 845—850.
- [20] Sandroff C. J., Hegde M. S., Chang C. C. // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 1989. V. 7. N 4. P. 841—844.
- [21] Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В. *Фотоэлектродимия полупроводников.* М.: Наука, 1983. С. 312.
- [22] Marcus R. A. // *Electrochim. Acta.* 1968. V. 13. N 4. P. 995—999.
- [23] Gerischer H. // *Surf. Sci.* 1969. V. 18. N 1. P. 97—122.
- [24] Kelly J. J., van den Meerakker J. E. A. M., Notten P. H. L., Tijburg R. P. // *Philips Tech. Rev.* 1988. V. 44. N 3. P. 61—74.
- [25] Memming R. // *Electroanalytical Chemistry.* V. 11 / Ed. A. J. Bard, Marcel Dekker. N. Y., 1979.
- [26] Boudreaux D. S., Williams F., Nozik A. J. // *J. Appl. Phys.* 1980. V. 51. N 4. P. 2158—2163.
- [27] Родерик Э. Х. *Контакты металл—полупроводник.* М., 1982. С. 209.
- [28] Константинов О. В., Царенков Б. В. // *ФТП.* 1990. Т. 24. № 12. С. 2126—2131.
- [29] Nishida M. // *J. Appl. Phys.* 1980. V. 51. N 3. P. 1669—1675.
- [30] Acket G. A., Nijman W., Lam H. // *J. Appl. Phys.* 1974. V. 45. N 7. P. 3033—3039.
- [31] Besser R. C., Helms C. R. // *Appl. Phys. Lett.* 1988. V. 52. N 20. P. 1707—1709.
- [32] Liu D., Zhang T., LaRue R. A., Harris J. S., Sigmon T. W. // *Appl. Phys. Lett.* 1988. V. 53. N 12. P. 1059—1061.
- [33] Berkovits V. L., Bessolov V. N., L'vova T. V., Novikov E. B., Safarov V. I., Khasieva R. V., Tsarenkov B. V. // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 70. N 7. P. 3707—3711.
- [34] Geib K. M., Shin J., Wilmsen C. W. // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 1990. V. 8. N 4. P. 838—842.