

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИРИДИЯ НА АРСЕНИД ГАЛЛИЯ ИЗ СУЛЬФАМАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ ГЕКСАХЛОРИРИДИЕВОЙ (IV) КИСЛОТЫ

© Т. П. Бекезина\*, М. С. Вайсбеккер\*\*, В. А. Бурмистрова, В. Г. Божков

Научно-исследовательский институт полупроводниковых приборов,  
634034, г. Томск, ул. Красноармейская, д. 99а  
E-mail: \* t-bekezina@mail.ru; \*\* mariya\_vaisbekker@mail.ru

Поступила в Редакцию 20 декабря 2023 г.  
После доработки 28 декабря 2023 г.  
Принята к публикации 29 декабря 2023 г.

*Исследована природа катодной поляризации в электролите иридия на основе сульфатного раствора  $H_2[IrCl_6]$ . Данные спектроскопических исследований показали, что иридиевый электролит содержит биядерные кислородмостиковые сульфатные комплексы Ir(III, IV). Изучена микроструктура и профили распределения осадка иридия в контактах с различным диаметром. Структура осадка иридия отличается высокой дисперсией. Показано, что неравномерность профиля осадка иридия по площади контакта и зависимость его толщины от диаметра контакта может быть снижена при изменении гидродинамических условий электроосаждения металла (перемешивании электролита магнитной мешалкой или ультразвуком) и в условиях электрохимической поляризации. Контакты Ir–GaAs с барьером Шоттки характеризуются высоким качеством электрофизических параметров и хорошей воспроизводимостью вольт-амперных характеристик. Уменьшение толщины осадка иридия и толщины эпитаксиального слоя n-GaAs приводит к увеличению высоты барьера выпрямляющих контактов Ir–GaAs.*

Ключевые слова: иридий; электрохимическое осаждение; арсенид галлия; энергия активации; УФ-видимая спектроскопия; ИК-спектроскопия; атомно-силовая микроскопия; барьеры Шоттки; сульфатный электролит; гексахлориридиевая кислота

DOI: 10.31857/S004446182312006X; EDN: PAZAFD

Иридий может быть использован в полупроводниковой микроэлектронике, в частности, для создания диодов на основе контактов с барьером Шоттки. Этот металл отличается тугоплавкостью (температура плавления ~2447 К), высокой химической инертностью, стойкостью к окислению [1]. Контакты Ir–GaAs с барьером Шоттки, полученные электронно-лучевым напылением, имеют однородную и мелкозернистую структуру, сохраняют хорошие параметры при быстром отжиге в течение 10 с по крайней

мере до 800°C [2]. Иридий имеет максимальную среди исследованных металлов платиновой группы энергию активации взаимодействия в системе M–GaAs (~3.15 эВ), процесс межфазного взаимодействия иридия с арсенидом галлия происходит в интервале 500–650°C (начало — 500°C) [2–4]. В полупроводниковых устройствах иридий используется преимущественно для получения контактов с барьером Шоттки к нитриду галлия (GaN) и различным гетероструктурам на его основе [5–8], а также в качестве диффузионных

барьеров [9]. Тонкие пленки иридия для этих целей получают в основном методами магнетронного или электронно-лучевого распыления. Эти два процесса требуют достаточно сложного и дорогого оборудования. Кроме того, иридий имеет очень высокую температуру плавления, что затрудняет нанесение металла на полупроводник физическими методами. Во многих случаях эта проблема решается путем электрохимического осаждения металла.

Для электроосаждения иридиевых покрытий на металлы используются хлоридные, бромидные, броматные, сульфатные, сульфатные, фосфатные, щелочные электролиты.\* Наиболее экономичными и стабильными являются сульфатные электролиты на основе хлоридных соединений иридия [10], а также электролиты, полученные растворением металлического иридия в сульфаминовой кислоте при воздействии переменного тока промышленной частоты [11].

Первые попытки создания электроосажденных контактов Ir к GaAs были предприняты В. А. Батенковым с сотр. из электролитов, полученных растворением металлического иридия в растворах хлороводородной и сульфаминовой кислот при воздействии переменного тока [12–14]. Однако использованные авторами электролиты характеризуются большой трудоемкостью подготовки, быстрым старением. Электроосаждение иридия из сульфатного электролита происходит при повышенных температурах с низким выходом по току (~0.5–0.6%), а контакты отличаются относительно невысоким качеством электрофизических характеристик. К этому можно добавить низкую устойчивость полученных таким образом иридиевых контактов к воздействию повышенных температур и длительной выдержке на воздухе.

Существенный шаг в получении качественных контактов Ir–GaAs с барьером Шоттки был сделан при разработке электролита для электрохимического осаждения Ir на GaAs [15]. Исследуемый электролит содержит сульфатные комплексы иридия неустановленной структуры, образующиеся в водном растворе, содержащем ( $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$ ): гексахлориридиевую кислоту ( $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$ ) (в пересчете на иридий 3–6.5), сульфаминовую кислоту ( $\text{H}_3\text{NSO}_3$ ) (30–60), при термообработке раствора на водяной бане при температуре около  $100^\circ\text{C}$  в течение 3–4 ч до перехода исходной красно-коричневой окраски раствора в устойчивую оранжево-желтую (лососевую).

\* Грилихес С. Я., Тихонов К. И. Электрохимические и химические покрытия. Теория и практика. Л.: Химия, 1990. С. 199–200.

Детальное исследование электрофизических параметров контактов Ir–GaAs с барьером Шоттки, полученных из данного электролита, представлено в [16]. Термическая устойчивость контактов Ir–GaAs, а также контактов с двухслойной металлизацией Pt/Ir–GaAs при кратковременных воздействиях (10 мин в атмосфере водорода) температуры в интервале  $300\text{--}550^\circ\text{C}$  рассмотрена в [17]. Используемый в данной работе электролит иридирования позволяет получать качественные, термостабильные (до  $550^\circ\text{C}$ ) выпрямляющие контакты Ir–GaAs, Pt/Ir–GaAs с электрофизическими характеристиками, близкими к идеальным. Особенностью результатов является более высокая термическая устойчивость контактов с малыми диаметрами.

Цель работы — установление природы катодной поляризации при электроосаждении Ir на *n*-GaAs из разработанного электролита иридирования, определение состава комплексов иридия, морфологии поверхности контактов и профилей распределения осадков Ir в окнах различного диаметра, получение выпрямляющих контактов Ir–GaAs с качественными, хорошо воспроизводимыми электрофизическими характеристиками.

### Экспериментальная часть

Исследования проводили на промышленных структурах *n-n*<sup>+</sup>-GaAs (100) (САГ-4, САГ-4Б) (АО «Элма-Малахит»), легированных оловом, выращенных МОС-гидридным способом [методом газовой эпитаксии из металлоорганического соединения галлия,  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ , и арсина,  $\text{AsH}_3$ ] [18], с толщиной эпитаксиального слоя (*l*) 0.7–1.0 мкм и неоднородным распределением примеси ( $N_D$ ): концентрация в приповерхностном слое толщиной 0.2 мкм —  $8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , в остальной области —  $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . В некоторых случаях использовались структуры, полученные также МОС-гидридной эпитаксией (АО «НИИПП»), с толщиной *n*-слоя 0.3 мкм и концентрацией примеси  $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Омический контакт со стороны *n*<sup>+</sup>-слоя ( $N_D = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) создавали электроосаждением сплава AuGe (0.2 мкм) с последующим отжигом в атмосфере водорода при температуре  $400^\circ\text{C}$  в течение 10 мин и последующим осаждением слоя золота толщиной 2 мкм.\*\*

\*\* Карпович Н. В. Разработка процессов формирования границ раздела арсенид галлия, фосфид индия–электрохимически осажденный металл для создания СВЧ-диодов миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов длин волн: Автореф. канд. дис. Томск: ТГУ, 1990. 24 с.

Катодные поляризационные кривые регистрировали в потенциодинамическом режиме с помощью потенциостата-гальваностата ИРС-Pro М (НТФ «Вольта»). Поляризационные измерения проводили в кварцевой трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве катодов использовали образцы GaAs с рабочей поверхностью 0.1–0.2 см<sup>2</sup>. Перед поляризационными измерениями поверхность образцов подвергали химической обработке в аммиачно-перекисном травителе состава NH<sub>4</sub>OH:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O = 10:3.5:500 (использовали реактивы марки ос.ч. производства ООО «Сигма-Тек») в течение 10 с с расчетной скоростью травления 0.12 мкм·мин<sup>-1</sup>, затем промывали деионизованной водой марки «А», ОСТ 11.029.003-80 (АО «НИИПП»), с сопротивлением 18 МОм 30 с и обрабатывали в аммиачном растворе состава NH<sub>4</sub>OH:H<sub>2</sub>O = 1:5 с наложением ультразвукового поля 30 с, повторно промывали водой 30 с и сушили в потоке газообразного азота марки 5.0 (ООО «Хорст»). Согласно данным контактной вольтамперометрии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [19], после обработки арсенида галлия в полирующем аммиачном травителе на поверхности полупроводника образуется оксид GaAsO<sub>4</sub>, в котором оба компонента GaAs находятся в высших степенях окисления. Фазы элементного мышьяка и оксида As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ответственные за формирование поверхностных электронных состояний [20], практически отсутствуют. Последующая обработка (декапировка) в аммиачном растворе способствует растворению оксида GaAsO<sub>4</sub>. Финишная обработка в деионизованной воде приводит к формированию на поверхности арсенида галлия преимущественно Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Омические контакты и нерабочую поверхность образцов защищали химически стойким лаком ХВ-784 (ЗАО «Научно-производственная компания ЯрЛИ»). В качестве вспомогательного электрода применяли платиновую пластину марки Пл99.9 (АО «ЕЗ ОЦМ»). Электродом сравнения служила платиновая проволока марки Пл99.9 (АО «ЕЗ ОЦМ»), вмонтированная во фторопластовый держатель. Потенциал проволочного платинового электрода измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода в отдельной порции исследуемого электролита. Все потенциалы приведены относительно хлоридсеребряного электрода сравнения (х.с.э.).

Для приготовления электролитов использовали H<sub>2</sub>[IrCl<sub>6</sub>] водную с содержанием иридия 19.94 и 20.71% марки ч. и ч.д.а. соответственно (ОАО «Аурат»), H<sub>3</sub>NSO<sub>3</sub> марки х.ч. (ЗАО «ВЕКТОН») и деионизованную воду. Для проведения экспериментов с наложением ультразвукового поля применя-

ли термостатируемую ультразвуковую ванну типа ПСБ-1335-05 (ЗАО «ПСБ-ГАЛС»). Постоянную температуру в ячейке поддерживали с помощью данной ультразвуковой ванны. Точную температуру электролита в ячейке измеряли ртутным термометром.

Для определения природы катодной поляризации при электроосаждении иридия использовали температурно-кинетический метод [21]. Исследования проводили в электролите с содержанием исходных компонентов (г·л<sup>-1</sup>): H<sub>2</sub>[IrCl<sub>6</sub>] (в пересчете на иридий) — 5, H<sub>3</sub>NSO<sub>3</sub> — 50 — в интервале температур 20–65°C. С использованием серии катодных поляризационных кривых, зарегистрированных при различных значениях температуры электролита, строили зависимости логарифма плотности тока от обратной температуры для потенциалов, соответствующих области выделения металла. Из тангенса угла наклона полученных прямых рассчитывали значения эффективной энергии активации.

Ионный состав комплексов иридия в исследуемом электролите изучали спектроскопическими методами. Электронные спектры поглощения в УФ-видимой области получали на спектрометре Evolution 600 (Thermo Scientific) в диапазоне длин волн 200–900 нм. Спектрофотометрическое определение проводили в кварцевых кюветах с толщиной слоя раствора 0.1 см. Для записи спектров исследуемые растворы разбавляли в необходимое число раз. Инфракрасные спектры снимали на ИК-Фурье-спектрометре NIKOLET 5700 FTIR (Thermo Electron Corporation) со встроенной приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с алмазным кристаллом в диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup>. Образцы твердых фаз готовили упариванием иридиевого электролита и высушиванием его на воздухе.

Контакты Ir–GaAs создавали по стандартному технологическому маршруту с использованием фотолитографического процесса осаждением иридия в окна в пленке (маске) диэлектрика SiO<sub>2</sub>. Оксид кремния толщиной 0.5 мкм получали пиролитическим окислением моносилана (использовали SiH<sub>4</sub> марки 5.5, ООО «Хорст») при температуре 360°C.\* В диэлектрическом покрытии SiO<sub>2</sub> по маске фоторезиста вытравливали окна с различными диаметрами в растворе HF:NH<sub>4</sub>F:H<sub>2</sub>O = 90:690:186 (об%) (использовали реактивы марки ос.ч. производства ООО «Сигма-Тек»). Диапазон диаметров контактов (D) — от 5 до 500 мкм. Электроосаждение иридия

\* Скоробогатова Л. А., Зубрицкий С. М., Петров А. Л., Семенов А. Л. Технологии материалов для микро- и нанoeлектроники: Учебное пособие. 2009. С. 25–27.

в окна проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке в гальваностатическом режиме без наложения и с наложением ультразвукового поля. Толщина электрохимического осадка иридия контролировалась временем осаждения и изменялась в диапазоне 50–250 нм. Толщину покрытий измеряли с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4М (ООО «ЕвроЛаб»).

Начальная обработка поверхности GaAs перед нанесением диэлектрика включала предварительную химическую очистку (в основном с целью обезжиривания) путем последовательной обработки в моноэтанолаmine ( $C_2H_7NO$ ), диметилформамиде ( $C_3H_7NO$ ) и изопропиловом спирте ( $i-C_3H_7OH$ ) (использовали растворители марки ос.ч. производства ООО «Реахим»). Финишная обработка поверхности арсенида галлия непосредственно перед электроосаждением иридия в окна проводилась аналогично образцам для электрохимических исследований.

Исследования морфологии поверхности тонких иридиевых покрытий в контактах с различным диаметром проводили методом атомно-силовой микроскопии на микроскопе Solver-HV (ООО «НТ-МДТ»). Профили распределения осадка металла в окнах и его толщину оценивали на конфокальном профилометре S-Neox (Sensofar).

Измерения вольт-амперных характеристик сформированных контактов проводили на зондовой станции Cascade Microtech M150 с использованием анализатора электрических характеристик полупроводниковых приборов B1500A (Agilent Technologies). Основные электрофизические параметры контактов Ir–GaAs с барьером Шоттки — эффективную и измеряемую высоту барьера,  $\phi_{bi}$  (эВ) и  $\phi_{bm}$  (эВ) соответственно, показатель идеальности,  $n$ , и последовательное сопротивление,  $R_s$ , определяли из вольт-амперных кривых\* [17].

### Обсуждение результатов

Катодные потенциодинамические поляризационные кривые, зарегистрированные в исследуемом электролите при различных температурах, можно разделить на пять участков (рис. 1). На кривых отчетливо видны два участка предельного тока (участки II, IV), в определенной области потенциалов существует линейная зависимость между потенциалом и логарифмом плотности тока (участок III).

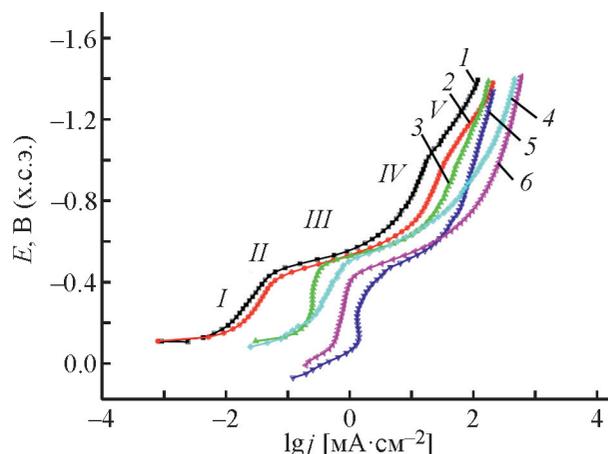


Рис. 1. Катодные потенциодинамические поляризационные кривые эпитаксиального арсенида галлия  $n$ -типа, зарегистрированные в сульфатном электролите иридия при различных температурах.

Скорость развертки потенциала —  $20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ; состав исходных компонентов электролита ( $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$ ):  $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$  (в пересчете на иридий) — 5,  $\text{H}_3\text{NSO}_3$  — 50.

$T$  ( $^\circ\text{C}$ ): 1 — 23; 2 — 35; 3 — 45; 4 — 45, с наложением ультразвукового поля; 5 — 65; 6 — 65, с наложением ультразвукового поля.

Экспериментально установлено, что при плотностях тока, соответствующих первым двум участкам, осаждения иридия практически не происходит, выход иридия по току близок к нулю. Предполагается, что в указанной области плотностей тока идет восстановление комплексных соединений трех- и четырехвалентного иридия до низших степеней окисления. Электровосстановление комплексов иридия до металла, сопряженное с реакцией выделения водорода, происходит при плотностях тока, соответствующих линейному (тафелевскому) участку поляризационной кривой и области второго предельного тока (участки III, IV). После достижения участка второго предельного тока происходит преимущественно выделение водорода (участок V).

По величине эффективной энергии активации определяли тип поляризации (табл. 1). В области потенциалов  $-0.45 \div -0.60 \text{ В}$ , соответствующих линейным участкам поляризационных кривых, значения эффективной энергии активации лежат в пределах  $84\text{--}52 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , что свидетельствует об электрохимической (кинетической) природе катодной поляризации. Таким образом, замедленной стадией процесса электровосстановления соединений иридия до металла в указанной области потенциалов является стадия переноса заряда через межфазную границу. С ростом поляризации значения эффективной энергии активации постепенно уменьшаются от 52 до

\* Божков В. Г. Контакты металл–полупроводник: физика и модели. Томск: Изд. Дом Том. гос. ун-та, 2016. С. 121, С. 196–200.

Таблица 1

Значения эффективной энергии активации процесса электроосаждения иридия на эпитаксиальные структуры  $n-n^+$ -GaAs (100) из сульфатного электролита иридирования

Поляризация электрода $E$ , В (х.с.э.)	Эффективная энергия активации, кДж·моль <sup>-1</sup>
-0.45	83.7
-0.50	81.6
-0.55	58.9
-0.60	51.9
-0.65	46.5
-0.70	39.6
-0.80	36.3
-0.90	36.3
-1.00	34.5
-1.10	27.3

27 кДж·моль<sup>-1</sup>. Из этого следует, что вначале преобладает электрохимическая поляризация (участок III), которая переходит в область смешанной кинетики (участок IV), а затем в диффузионную поляризацию (участок V).

Данные по электроосаждению иридия и поляризационные измерения с наложением ультразвукового поля подтверждают кинетический тип поляризации в электролитах иридирования при плотностях тока, соответствующих тафелевским участкам поляризационных кривых. Линейные участки поляризационных кривых, зарегистрированные при температурах 45 и 65°C с наложением (рис. 1, кривые 4, 6) и без наложения ультразвукового поля (рис. 1, кривые 3, 5), практически совпадают. Область второго предельного тока, обусловленного диффузионными ограничениями, на поляризационных кривых, полученных с наложением ультразвукового поля, смещается в сторону больших плотностей тока. Скорость электроосаждения иридия с наложением ультразвукового поля возрастает незначительно. Однако в этом случае осадки иридия, согласно данным атомно-силовой микроскопии, имеют более мелкозернистую структуру [15]. Скорость осаждения иридия при плотностях тока, соответствующих области потенциалов  $-0.40 \div -0.60$  В, не зависит от перемешивания.

Изучено влияние плотности тока, концентрации исходных компонентов электролита, температуры, pH и режима осаждения на скорость осаждения иридия, его выход по току, качество покрытия (адгезию, зернистость, сплошность, металлический блеск и т. д.). Оптимальный состав исходных компонентов для приготовления электролита иридирования оце-

нен теоретически и проверен экспериментально в интервале концентраций иридия 2.5–6.5 г·л<sup>-1</sup> и сульфаминовой кислоты 30–60 г·л<sup>-1</sup>. При уменьшении концентрации иридия в электролите ниже 3 г·л<sup>-1</sup> качественных осадков при комнатной температуре получить не удается. Покрытия иридием темные и не имеют металлического блеска. При увеличении концентрации иридия выше 5 г·л<sup>-1</sup> качество осадка и выход по току практически не изменяются, поэтому использовать большее количество дорогостоящего иридия нецелесообразно.

Показано, что диапазон pH электролита иридирования имеет важное значение. При величине pH электролита менее 0.5 существенно понижается выход иридия по току из-за сопряженного выделения водорода. При величине pH больше 0.8 в растворе возможно протекание реакций аквакации и гидратации, окислительно-восстановительных процессов [22], что может привести к изменению состава электролита и его быстрому старению. Присутствие сульфаминовой кислоты в электролите помимо задания величины pH служит для уменьшения внутренних напряжений в осадке. Таким образом, содержание сульфаминовой кислоты, требуемой для образования комплексов с иридием при концентрации последнего 3–6.5 г·л<sup>-1</sup> и при одновременном поддержании необходимой величины pH электролита, составляет 30–60 г·л<sup>-1</sup>.

Влияние плотности тока на скорость осаждения и выход иридия по току изучали в интервале 0.05–3.5 А·дм<sup>-2</sup> (0.5–35 мА·см<sup>-2</sup>), температуры электролита — 20–80°C. Установлено, что при плотностях тока менее 0.1 А·дм<sup>-2</sup> осадки иридия неравномерны, имеют сотовую структуру. При электролизе при плотностях тока более 3 А·дм<sup>-2</sup> наблюдается образование иридиевой черни, осаждающейся в виде точечных островков поверх блестящего осадка иридия. При электроосаждении из электролита с содержанием иридия 5 г·л<sup>-1</sup> при комнатной температуре и плотности тока 0.3–0.5 А·дм<sup>-2</sup> выход металла по току составляет 9–14%, скорость осаждения иридия — 0.005–0.007 мкм·мин<sup>-1</sup>. При температуре 60–65°C и плотности тока 0.3 А·дм<sup>-2</sup> получены качественные покрытия иридием с выходом по току, близким к 100%, скорость осаждения иридия составляет 0.045 мкм·мин<sup>-1</sup>. Толщина иридиевого покрытия на арсениде галлия составляла не более 0.3 мкм. Электрохимическое осаждение иридия с наложением ультразвукового поля позволяет получать мелкокристаллические осадки.

Исследуемый электролит стабилен в работе, не теряет электрохимической активности после длительного хранения (в течение четырех лет) [15]. Показано,



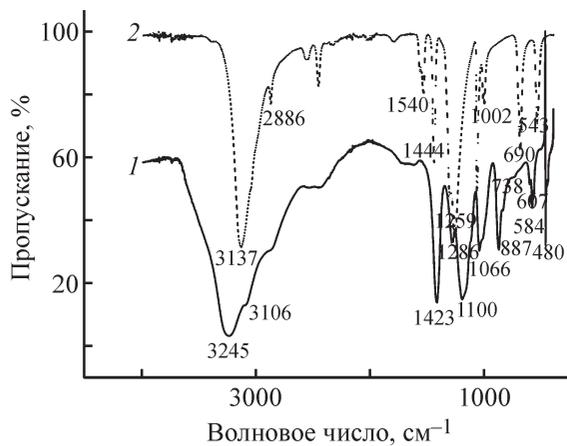


Рис. 3. ИК-спектры сульфатного иридиевого электролита (1) и сульфаминовой кислоты (2).

Состав исходных компонентов электролита (г·л<sup>-1</sup>): H<sub>2</sub>[IrCl<sub>6</sub>] (в пересчете на иридий) — 5, H<sub>3</sub>NSO<sub>3</sub> — 50.

деформационных колебаний NH<sub>2</sub>-группы сдвинуты в сторону более низких значений на 120 и 160 см<sup>-1</sup> соответственно. Такое изменение частот в спектре можно объяснить координацией сульфаминовой кислоты с атомом иридия через атом азота [27]. Наблюдаемый сдвиг частоты валентных колебаний N—S-группы от 690 см<sup>-1</sup> для свободной сульфаминовой кислоты до 732 см<sup>-1</sup> также свидетельствует о координации сульфатных лигандов с атомом иридия через атом азота. Большее значение  $\nu_{\text{as}}(\text{N—S})$  обусловлено большей прочностью N—S-связи в сульфатном комплексе иридия по сравнению с сульфаминовой кислотой [27].

В ИК-спектре исследуемого соединения иридия (рис. 3, кривая 1) наблюдается сравнительно сильная полоса поглощения при 878 см<sup>-1</sup>. Согласно данным [28, 29], полосы поглощения в области 760–880 см<sup>-1</sup> характерны для асимметричных валентных колебаний биядерных кислородмостиковых комплексов платиновых и других переходных металлов,  $\nu_{\text{as}}(\text{M—O—M})$ , имеющих линейную структуру. Для биядерных кислородмостиковых комплексов Ru(IV) и Os(IV) соответствующие полосы поглощения выявляются при 886 и 848 см<sup>-1</sup> [29]. В мономерных сульфатных комплексах платиновых металлов указанные полосы поглощения в ИК-спектрах отсутствуют [27]. ИК-спектр «желтого» сульфата иридия имеет следующие полосы поглощения: 3037–3360, 1400–1470, 1100–1220, 857–884, 600 см<sup>-1</sup> [23]. Появление полосы поглощения при 857–884 см<sup>-1</sup> также свидетельствует о мостиковой структуре последнего. Полосы поглощения в области 606–584 и 460 см<sup>-1</sup> могут быть обусловле-

ны образованием координационных связей Ir—O и Ir—OH<sub>2</sub> (аква-комплексов иридия) соответственно [30].\*

Таким образом, на основании спектроскопических исследований, полученных нами, и известных из литературы [11, 23–30], можно предположить, что в рабочем электролите иридия преимущественно содержатся сульфатные биядерные кислородмостиковые комплексы иридия, в которых один ион иридия имеет степень окисления +3, а другой — +4. Выход иридия по току рассчитывали исходя из средней (суммарной) степени окисления иридия +3.5. Для установления брутто-формулы и конкретной структуры комплексов иридия необходимо проведение дополнительных исследований.

Исследования морфологии поверхности иридиевых покрытий проводили для контактов Ir—GaAs с диаметрами 500, 50 и 5 мкм, полученных при электрохимическом осаждении без перемешивания (рис. 4). Хорошо видна мелкозернистая структура. Средний размер зерен несколько увеличивается с уменьшением диаметра с 25–30 нм в контакте диаметром 500 мкм до 40 нм в контакте диаметром 5 мкм [16]. Отметим, что, как и для напыленных контактов, зернистость иридиевых осадков, по нашим данным, наименьшая среди известных электроосажденных контактов к GaAs на основе Ni, Pd, Rh и Pt [3].

Значительно сильнее проявляется неоднородность контактов разного диаметра, осажденных без перемешивания, по толщине металлизации (рис. 5, а). С уменьшением диаметра контакта толщина осадка иридия значительно возрастает. Этим можно объяснить увеличение размеров зерен иридия в окнах малого диаметра. При этом, в дополнение к зависимости толщины осадка от диаметра контакта, ярко выражен и рост толщины осадка к периферии контакта. Изменение гидродинамических условий осаждения иридия (перемешивание электролита магнитной мешалкой) приводит к выравниванию толщин осадков для контактов разного диаметра (рис. 5, б).

Неравномерное осаждение иридия по площади контакта, зависимость толщины осадка от диаметра окна обусловлены действием так называемого «краевого эффекта» при электрохимическом осаждении металла через маску [31, 32]. Вблизи краев маски происходит искривление (сгущение) силовых линий электрического поля, которое приводит к увеличению

\* Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. С. 253–255.

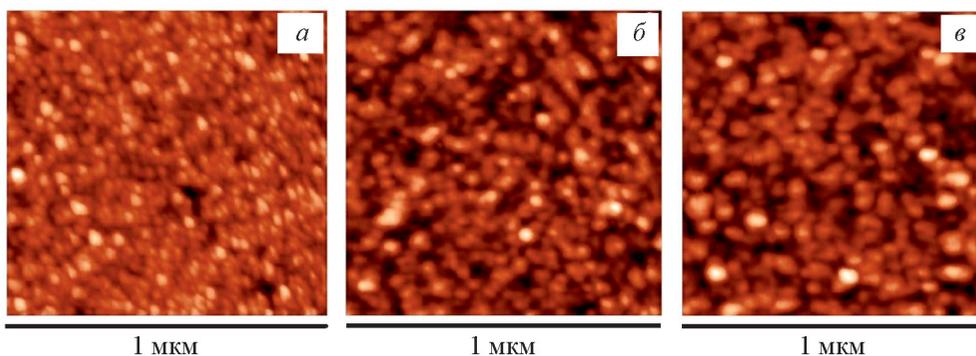


Рис. 4. Изображение рельефа иридиевой пленки, полученное методом атомно-силовой микроскопии, в контактах Ir-GaAs диаметром: *a* — 500, *б* — 50, *в* — 5 мкм.

Состав исходных компонентов электролита (г·л<sup>-1</sup>): H<sub>2</sub>[IrCl<sub>6</sub>] (в пересчете на иридий) — 5, H<sub>3</sub>NSO<sub>3</sub> — 50; плотность тока 3 мА·см<sup>-2</sup>; температура 25°C; без перемешивания раствора.

в этой области локальной плотности тока. Скорость осаждения иридия при плотностях тока, соответствующих области предельного тока, заметно возрастает. В результате небольшое увеличение плотности тока из-за краевых эффектов приводит к значительному увеличению толщины осадка от центра к периферии контакта. Сгущение силовых линий электрического тока в окна малого диаметра выше в сравнении с окнами большого диаметра. Поэтому увеличение локальной плотности тока в малых окнах приводит к увеличению толщины осадка иридия с уменьшением их диаметра.

По мнению авторов [31, 32], равномерность толщины и профили электроосажденных металлов контролируются главным образом плотностью тока и температурой. Согласно [33, 34], краевой эффект

можно также значительно снизить, уменьшив ширину (площадь) микроструктуры, усилив перемешивание электролита или увеличив толщину изолирующей маски. Существенную роль при этом могут играть кинетические закономерности осаждения [33, 35–37]. В условиях электрохимической поляризации все точки катода равноценны, и плотность тока оказывается постоянной на поверхности катода. В этом случае происходит равномерное осаждение покрытия по всей площади микроструктуры. Диффузионная (концентрационная) катодная поляризация ухудшает равномерность покрытия. Интенсивное перемешивание электролита улучшает процесс массопереноса, уменьшает толщину диффузионного слоя, в значительной степени устраняет неравномерность покрытия, связанную с концентрационной поляризацией [33,

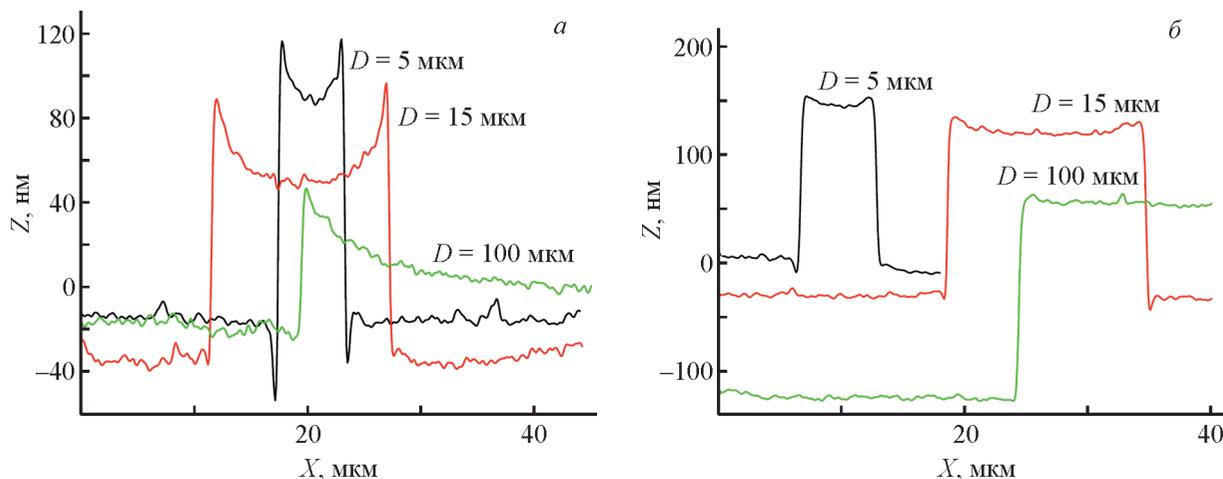


Рис. 5. Распределение толщины иридиевых осадков по сечению контактов различного диаметра (*D*), осажденных без перемешивания (*a*) и с перемешиванием электролита магнитной мешалкой (*б*).

Состав исходных компонентов электролита (г·л<sup>-1</sup>): H<sub>2</sub>[IrCl<sub>6</sub>] (в пересчете на иридий) — 5, H<sub>3</sub>NSO<sub>3</sub> — 50; плотность тока 3 мА·см<sup>-2</sup>; температура 25°C.

36]. При плотностях тока, соответствующих области предельного тока на катодной поляризационной кривой (участок  $IV$ ), осаждение иридия протекает при смешанном диффузионно-кинетическом контроле. Поэтому снижение диффузионных ограничений при перемешивании электролита, обеспечивающих создание диффузионного слоя равномерной толщины, в значительной степени способствует выравниванию толщины осадка иридия по площади контакта и снижению зависимости его толщины от диаметра окна.

Равномерность осаждения покрытий зависит также от геометрических факторов, в частности, от размера анода и катода [31]. Для электродов одинакового размера должно быть равномерным распределение тока осаждения и толщины осадка. Нами экспериментально было установлено, что уменьшение соотношения площадей платинового электрода и полупроводникового образца также улучшает равномерность толщины осадка в окнах с разным диаметром и приводит к более равномерному профилю.

Исследование электрофизических характеристик контактов Ir–GaAs, полученных с использованием разработанного нами электролита, подтвердило их высокое качество [16]. Прямые вольт-амперные характеристики иридиевых контактов (рис. 6), полученные электрохимическим осаждением без перемешивания и с перемешиванием электролита, отличаются высокой воспроизводимостью и линейностью в полулогарифмическом масштабе в широком диапазоне токов. Показатель идеальности  $n < 1.1$  для всех

диаметров контактов, эффективная высота барьера  $\phi_{bi}$  равна 0.90 эВ и практически совпадает с высотой барьера иридиевых контактов, полученных электронно-лучевым напылением [1, 38, 39] (табл. 2). Перемешивание электролита магнитной мешалкой способствует выравниванию толщины иридиевого покрытия по площади окна для контактов с различными диаметрами. Уменьшение толщины малых контактов с 200 до 90–100 нм приводит к небольшому увеличению показателя идеальности, но в целом  $n$  остается  $< 1.1$ . При этом значения измеряемой  $\phi_{bm}$  и эффективной  $\phi_{bi}$  высоты барьера несколько возрастают, а последовательное сопротивление  $R_s$  уменьшается (табл. 2).

О высоком качестве контактов Ir–GaAs с барьером Шоттки свидетельствует также низкий уровень дисперсии электрофизических параметров для контактов одинакового диаметра. Наблюдается небольшой рост дисперсии параметров с уменьшением диаметра контактов.

Зависимость высоты барьера от толщины металлизации отмечена в ряде работ [40, 41]. В данной работе показано, что уменьшение толщины осадка иридия до 35–50 нм приводит к еще большему увеличению высоты барьера контакта Шоттки. Так, для иридиевых контактов толщиной порядка 50 нм с  $D = 500$  мкм  $\phi_{bm} = 0.942$  эВ, а для  $D = 5$  мкм  $\phi_{bm} = 0.926$  эВ. Тогда как для контактов толщиной 90–100 нм с  $D = 500$  мкм  $\phi_{bm} = 0.887$  эВ, а для  $D = 5$  мкм  $\phi_{bm} = 0.883$  эВ. Таким образом, изменяя толщину металлизации контакта, можно варьировать высоту барьера Шоттки.

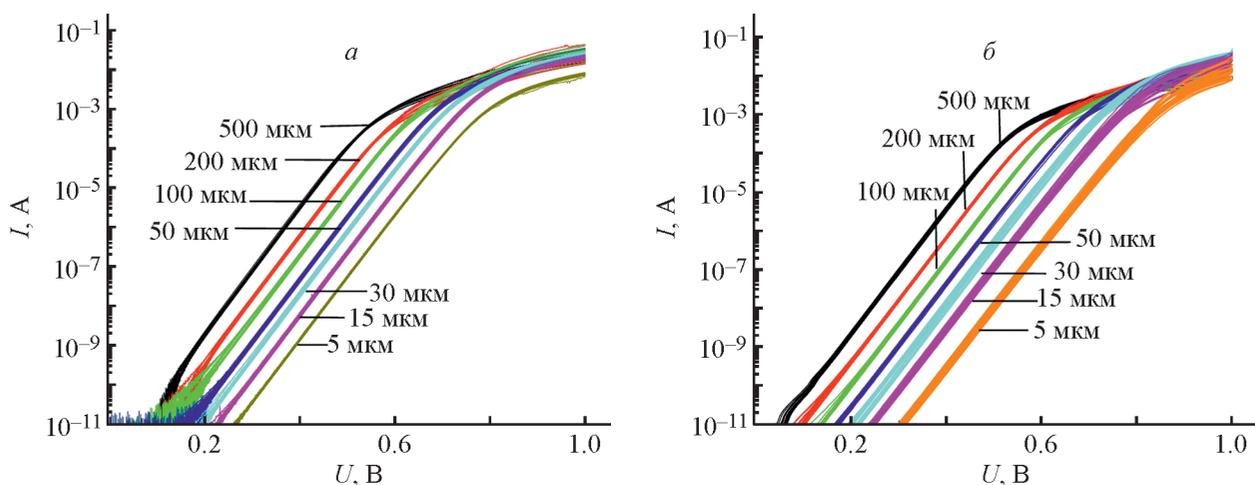


Рис. 6. Прямые вольт-амперные характеристики выпрямляющих контактов Ir–GaAs с различным диаметром, осажденных из иридиевого электролита без перемешивания (по 20 штук каждого диаметра) (а) и с перемешиванием магнитной мешалкой (по 30 штук) (б).

Состав исходных компонентов электролита ( $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$ ):  $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$  (в пересчете на иридий) — 5,  $\text{H}_3\text{NSO}_3$  — 50; плотность тока  $3 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ ; температура  $25^\circ\text{C}$ .

**Таблица 2**

Средние значения вольт-амперных характеристик выпрямляющих контактов Ir–GaAs с различным диаметром  $D$ , осажденных без перемешивания и с перемешиванием электролита магнитной мешалкой, до и после отжига при 300°C

Диаметр контакта $D$ , мкм	Показатель идеальности $n$	Измеряемая высота барьера $\phi_{bm}$ , эВ	Эффективная высота барьера $\phi_{bi}$ , эВ	Последовательное сопротивление $R_s$ , Ом
<b>Без перемешивания</b>				
До отжига				
500	$1.059 \pm 0.0024$	$0.883 \pm 0.0025$	$0.904 \pm 0.0027$	$17.58 \pm 6.371$
200	$1.058 \pm 0.0010$	$0.880 \pm 0.0013$	$0.903 \pm 0.0013$	$16.34 \pm 2.065$
100	$1.061 \pm 0.0016$	$0.878 \pm 0.0017$	$0.904 \pm 0.0013$	$10.42 \pm 3.104$
50	$1.072 \pm 0.0023$	$0.871 \pm 0.0061$	$0.901 \pm 0.0012$	$11.73 \pm 6.897$
30	$1.067 \pm 0.0060$	$0.868 \pm 0.0061$	$0.903 \pm 0.0059$	$8.73 \pm 1.076$
15	$1.079 \pm 0.0028$	$0.865 \pm 0.0048$	$0.905 \pm 0.0058$	$8.94 \pm 0.922$
5	$1.067 \pm 0.0024$	$0.870 \pm 0.0024$	$0.907 \pm 0.0034$	$18.38 \pm 2.186$
Отжиг при 300°C				
500	$1.075 \pm 0.0048$	$0.847 \pm 0.0031$	$0.871 \pm 0.0041$	$10.23 \pm 7.791$
200	$1.076 \pm 0.0022$	$0.837 \pm 0.0031$	$0.864 \pm 0.0030$	$5.13 \pm 4.060$
100	$1.079 \pm 0.0054$	$0.834 \pm 0.0074$	$0.864 \pm 0.0079$	$9.72 \pm 2.528$
50	$1.083 \pm 0.0085$	$0.833 \pm 0.0073$	$0.866 \pm 0.0048$	$8.05 \pm 1.063$
30	$1.091 \pm 0.0043$	$0.825 \pm 0.0030$	$0.865 \pm 0.0019$	$6.57 \pm 3.211$
15	$1.101 \pm 0.0663$	$0.812 \pm 0.0508$	$0.840 \pm 0.0341$	$8.51 \pm 4.336$
5	$1.112 \pm 0.0305$	$0.795 \pm 0.0192$	$0.849 \pm 0.0083$	$16.80 \pm 1.715$
<b>С перемешиванием</b>				
До отжига				
500	$1.057 \pm 0.0047$	$0.886 \pm 0.0032$	$0.906 \pm 0.0602$	$18.45 \pm 3.703$
200	$1.060 \pm 0.0024$	$0.883 \pm 0.0018$	$0.906 \pm 0.0039$	$16.14 \pm 3.947$
100	$1.061 \pm 0.0023$	$0.884 \pm 0.0021$	$0.909 \pm 0.0018$	$14.08 \pm 3.457$
50	$1.088 \pm 0.0096$	$0.868 \pm 0.0045$	$0.909 \pm 0.0018$	$7.21 \pm 1.490$
30	$1.084 \pm 0.0056$	$0.874 \pm 0.0037$	$0.913 \pm 0.0048$	$4.83 \pm 1.039$
15	$1.086 \pm 0.0099$	$0.878 \pm 0.0043$	$0.923 \pm 0.0061$	$4.94 \pm 1.731$
5	$1.096 \pm 0.0091$	$0.883 \pm 0.0048$	$0.946 \pm 0.0074$	$9.32 \pm 2.379$
Отжиг 300°C				
500	$1.065 \pm 0.0017$	$0.846 \pm 0.0054$	$0.866 \pm 0.0030$	$5.96 \pm 1.331$
200	$1.072 \pm 0.0032$	$0.836 \pm 0.0091$	$0.861 \pm 0.0088$	$4.09 \pm 1.016$
100	$1.087 \pm 0.0070$	$0.827 \pm 0.0074$	$0.859 \pm 0.0056$	$3.64 \pm 0.750$
50	$1.112 \pm 0.0188$	$0.808 \pm 0.0141$	$0.851 \pm 0.0049$	$3.78 \pm 0.701$
30	$1.159 \pm 0.0119$	$0.804 \pm 0.0064$	$0.852 \pm 0.0028$	$4.60 \pm 1.768$
15	$1.098 \pm 0.0098$	$0.816 \pm 0.0097$	$0.858 \pm 0.0086$	$3.12 \pm 2.114$
5	$1.102 \pm 0.0091$	$0.814 \pm 0.0080$	$0.875 \pm 0.0035$	$7.92 \pm 0.798$

Установлено также, что для полупроводниковых структур  $n-n^+$ -GaAs (100) с меньшей толщиной эпитаксиального слоя ( $l$ ) и практически одинаковой

концентрацией примеси ( $N_D$ ) изготовленные контакты Шоттки Ir–GaAs имеют вольт-амперные характеристики с меньшими значениями показателя

Таблица 3

Средние значения вольт-амперных характеристик выпрямляющих контактов Ir–GaAs с различным диаметром  $D$ , осажденных с перемешиванием электролита магнитной мешалкой на структуры  $n$ - $n^+$ -GaAs (100) ( $l = 0.3$  мкм,  $N_D = 6 \cdot 10^{16}$  см $^{-3}$ ), до и после отжига при 300°C

Диаметр контакта $D$ , мкм	Показатель идеальности $n$	Измеряемая высота барьера $\phi_{bm}$ , эВ	Эффективная высота барьера $\phi_{bi}$ , эВ	Последовательное сопротивление $R_s$ , Ом
До отжига				
500	1.048	0.900	0.919	17.682
200	1.049	0.900	0.920	15.434
100	1.052	0.898	0.921	9.644
50	1.053	0.895	0.923	9.081
30	1.058	0.893	0.930	9.442
15	1.066	0.894	0.942	3.392
5	1.084	0.889	0.946	3.812
Отжиг 300°C				
500	1.045	0.856	0.870	6.603
200	1.046	0.856	0.873	6.616
100	1.048	0.858	0.878	5.107
50	1.053	0.852	0.875	4.568
30	1.056	0.856	0.882	3.856
15	1.063	0.846	0.876	3.751
5	1.084	0.833	0.876	3.737

идеальности и большей величиной высоты барьера (табл. 3). Увеличение эффективной высоты барьера для полупроводниковой структуры  $n$ -GaAs/Ti/Au/Si:AlGaAs на (100)  $n^+$ -GaAs с более тонким эпитаксиальным слоем ( $l = 1.5$  мкм) в работе [42] связывают с наличием дефектов в более толстом слое ( $l = 2$  мкм), приводящим к уменьшению высоты барьера и в итоге к ухудшению характеристик диода.

Последующий отжиг исследуемых структур при умеренной температуре 300°C приводит к стабилизации электрофизических характеристик сформированных иридиевых контактов. При этом незначительно возрастают значения показателя идеальности  $n$  контактов всех диаметров, уменьшается последовательное сопротивление  $R_s$ , особенно для контактов с большой площадью. Заметное уменьшение высоты барьера  $\phi_{bm}$  (на 0.02–0.05 эВ) при отжиге при 300°C, вероятно, связано с изменением структуры промежуточного оксидного слоя в контакте, которое сопровождается изменением его зарядового состояния, влияющего на высоту барьера.

В данной работе также были получены качественные иридиевые контакты с диаметрами менее 5 мкм. Так, для контактов Ir–GaAs с  $D = 3$  мкм среднее зна-

чение показателя идеальности  $n = 1.087$  (в диапазоне 1.064–1.112; статистика 10 штук) и высота барьера  $\phi_{bm} = 0.862$  эВ,  $\phi_{bi} = 0.913$  эВ. Для контактов с  $D = 1.5$  мкм  $n = 1.095$  (в диапазоне 1.079–1.112; статистика 10 штук),  $\phi_{bm} = 0.862$  эВ,  $\phi_{bi} = 0.920$  эВ.

### Выводы

По результатам определения значений эффективной энергии активации процесса электровосстановления иридия в сульфатном электролите установлено, что при оптимальных условиях (катодной плотности тока 0.3–0.5 А·дм $^{-2}$ , температуре 20–65°C) электроосаждение иридия протекает при кинетическом контроле.

Показано, что исследуемый электролит иридия преимущественно содержит сульфатные биядерные кислородмостиковые комплексы иридия(III, IV). Осадки иридия отличаются мелкозернистой структурой.

Установлена зависимость толщины осадка иридия от диаметра контакта Ir–GaAs (рост с уменьшением диаметра) с одновременным утолщением металла от центра к периферии контакта. Показано, что электро-

осаждение иридия в условиях электрохимической поляризации, перемешивание электролита, уменьшение соотношения площади анода и катода в значительной степени устраняют этот эффект.

Установлено, что уменьшение толщины осадка иридия и толщины эпитаксиального слоя  $n$ -GaAs приводит к увеличению высоты барьера выпрямляющих контактов Ir–GaAs.

Разработанный электролит иридирования позволяет получать практически идеальные выпрямляющие контакты к арсениду галлия, Ir–GaAs, в том числе малого размера (диаметром до 1.5 мкм), имеющие хорошо воспроизводимые электрофизические характеристики.

### Благодарности

Спектроскопические исследования и измерения методом атомно-силовой микроскопии проведены с использованием оборудования Регионального центра коллективного пользования Национального исследовательского Томского государственного университета.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

Безкина Татьяна Петровна

ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-9027-132X>

Вайсбеккер Мария Сергеевна

ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-1078-4649>

Бурмистрова Виктория Андреевна

ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-7144-7908>

Божков Владимир Григорьевич, д.т.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-3854-9812>

### Список литературы

- [1] Yu K. M., Sands T., Jaklevic J. M., Haller E. E. Interfacial interactions of evaporated iridium thin films with (100) GaAs // *J. Appl. Phys.* 1987. V. 62. N 5. P. 1815–1820. <https://doi.org/10.1063/1.339562>
- [2] Lalinsky T., Greĭusova D., Z. Mozolova Z., Breza J. High-temperature stable Ir-Al/ $n$ -GaAs Schottky diodes // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 64. N 14. P. 1818–1820. <https://doi.org/10.1063/1.111988>
- [3] Sands T., Keramidias V. G., Yu K. M., Washburn J., Krishnan K. A comparative study of phase stability and film morphology in thin film M/GaAs systems (M = Co, Rh, Ir, Ni, Pd, and Pt) // *J. Appl. Phys.* 1987. V. 62. N 5. P. 2070–2079. <https://doi.org/10.1063/1.339553>
- [4] Schulz K. J., Musbah O. A., Chang Y. A. Interfacial reactions in the Ir/GaAs system // *J. Appl. Phys.* 1990. V. 67. N 11. P. 6798–6806. <https://doi.org/10.1063/1.345068>
- [5] Jeon C. M., Jang H. W., Lee J.-L. Thermally stable Ir Schottky contact on AlGaIn/GaN heterostructure // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 82. N 3. P. 391–393. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1536246>
- [6] Reddy V. R., Padma R., Reddy M. S. P., Choi C.-J. Annealing effects on electrical, structural, and morphological properties of Ir/ $n$ -InGaIn Schottky structures // *Phys. Status Solidi A.* 2012. V. 209. N 11. P. 2027–2033. <https://doi.org/10.1002/pssa.201228224>
- [7] Padma R., Lakshmi B. P., Reddy M. S. P. Electrical and structural properties of Ir/Ru Schottky rectifiers on  $n$ -type InGaIn at different annealing temperatures // *Superlattices and Microstructures.* 2013. V. 56. P. 64–76. <http://doi.org/10.1016/j.spmi.2012.12.016>
- [8] Курмачев В. А. Иридиевые контакты Шоттки для гетероструктур AlGaIn/GaN // *Электрон. техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы.* 2013. Вып. 1. С. 88–89. <https://www.elibrary.ru/QDFFYV>
- [9] Ngoepe P. N. M., Meyer W. E., Diale M., Auret F. D., van Schalkwyk L. Optical and electrical characterization of AlGaIn based Schottky photodiodes after annealing at different temperatures // *Physica B.* 2014. V. 439. P. 119–121. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.01.011>
- [10] Jones T. Iridium plating // *Metal Finishing.* 2004. V. 102. N 6. P. 87–103. [https://doi.org/10.1016/S0026-0576\(04\)82560-1](https://doi.org/10.1016/S0026-0576(04)82560-1)
- [11] Электроосаждение благородных и редких металлов / Под ред. Л. И. Каданера. Киев: Техника, 1974. С. 107–114.
- [12] Батенков В. А., Сысоева Л. Н. Влияние некоторых факторов на ВАХ контактов металл–полупроводник // *Вопросы химии. Тр. ТГУ. Сер. хим. Томск: Изд-во ТГУ, 1974. С. 162–165.*
- [13] Батенков В. А., Фомина Л. В., Панов Я. Г. Электроосаждение иридия на арсенид галлия // *Изв. Алтай. гос. ун-та.* 1996. № 1 (1). С. 65–67. <https://www.elibrary.ru/tndlfld>
- [14] Батенков В. А., Фомина Л. В., Сарыгина Е. М. Создание выпрямляющих контактов к арсениду галлия электроосаждением платиновых металлов // *Химия и хим. технология на рубеже тысячелетий: Материалы II Всерос. науч. конф. Томск, 26–28 ноября 2002 г. Томск: Изд-во ТПУ, 2002. Т. 2. С. 210–212.*
- [15] Пат. РФ 2530963 (опубл. 2014). Электролит для электрохимического осаждения иридия на арсенид галлия и способ его приготовления.

- [16] *Bozhkov B. G., Shmargunov A. V., Bekezina T. P., Torkhov N. A., Novikov V. A.* The Ir-*n*-GaAs Schottky barrier contacts made by electrochemical deposition // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. N 22. ID 2245505. <https://doi.org/10.1063/1.4867778>
- [17] *Божков В. Г., Бекезина Т. П., Бурмистрова В. А.* Диоды с барьером Шоттки на основе термостойких контактов Ir-GaAs и Pt/Ir-GaAs, созданных электрохимическим осаждением // Докл. ТУСУР. 2022. Т. 25. № 1. С. 48–52. <https://doi.org/10.21293/1818-0442-2021-25-1-48-52>
- [18] *Акчурин Р. Х., Мармалюк А. А.* МОС-гидридная эпитаксия в технологии материалов фотоники и электроники. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2018. С. 244–246. <https://www.elibrary.ru/VLLLNY>
- [19] *Бекезина Т. П., Мокроусов Г. М.* Формирование поверхности заданного состава у арсенида галлия // Неорган. материалы. 2000. Т. 36. № 9. С. 1029–1035 [*Bekezina T. P., Mokrousov G. M.* Preparation of GaAs surfaces of desired composition // *Inorganic Mater.* 2000. V. 36. N 9. P. 857–863. <https://doi.org/10.1007/BF02758691>].
- [20] *Offsey S. D., Woodall J. M., Warren A. C., Kirchner P. D., Chappell T. I., Pettit G. D.* Unpinned (100) GaAs surfaces in air using photochemistry // *Appl. Phys. Lett.* 1986. V. 48. N 7. P. 475–477. <https://doi.org/10.1063/1.96535>
- [21] *Горбачев С. В.* Влияние температуры на электролиз как кинетический метод исследования природы электрохимических процессов // Тр. 4-го совещания по электрохимии. М.: АН СССР, 1959. С. 61–71.
- [22] *Буслаева Т. М., Симонова С. А.* Состояние платиновых металлов в растворах / Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сб. обзорных статей / Сост. и ред. Ю. А. Золотов, Г. М. Варшал, В. М. Иванов. М.: Едиториал УРСС, 2003. С. 28–29.
- [23] *Попович Т. Н.* Электрохимическое осаждение иридия // Электрохимическое осаждение и применение покрытий драгоценными и редкими металлами: Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. Харьков, 1972. С. 78–82.
- [24] *Безносюк С. А., Фомина Л. В.* Моделирование строения сульфаматных аквакомплексов иридия(IV, III) и механизмов их активации в электрохимическом осаждении металла на поверхность // Изв. Алтай. гос. ун-та. Сер. Химия. 2003. № 3 (29). С. 7–12. <https://www.elibrary.ru/RDKZDL>
- [25] *Shinha S. B., Shopov D. Y., Sharminghausen L. S., Stein C. J., Mercado B. Q., Balcells D., Pedersen T. B., Reiher M.* Redox activity of oxo-bridged iridium dimers in an N,O-donor environment: Characterization of remarkably stable Ir(IV,V) complexes // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 9672–9683. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b04874>
- [26] *Babu R. R., Ramesh R., Gopalalakashnan R., Ramamurthi K., Bhagavannarayana G.* Growth, structural, mechanical and optical properties of pure and metal ions doped sulphamic acid single crystals // *Spectrochim. Acta. Part A.* 2010. V. 76. P. 470–475. <http://doi.org/10.1016/j.saa.2010.04.001>
- [27] *Griffith W. P., Pawson D.* Sulphamato-complexes of the platinum metals // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973. N 5. P. 524–526. <https://doi.org/10.1039/DT9730000524>
- [28] *Hewkin D. J., Griffith W. P.* Infrared spectra of binuclear complexes // *J. Chem. Soc. A: Inorg. Phys. Theor.* 1966. P. 472–475. <https://doi.org/10.1039/J19660000472>
- [29] *Griffith W. P.* Oxy-complexes and their vibrational spectra // *J. Chem. Soc. A: Inorg. Phys. Theor.* 1969. P. 211–218. <https://doi.org/10.1039/J19690000211>
- [30] *Mink J., Nemeth Cs., Hajba L., Sandstrom M., Goggin P. L.* Infrared and Raman spectroscopic and theoretical studies of hexaaqua metal ions in aqueous solution. // *J. Mol. Struct.* 2003. V. 661–662. P. 141–151. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2003.08.029>
- [31] *Li J., Zhang P., Wu Y., Liu Y. M., Xuan Y. M.* Uniformity study of nickel thin-film microstructure deposited by electroplating // *Microsyst. Technol.* 2009. V. 15. P. 505–510. <https://doi.org/10.1007/s00542-008-0754-5>
- [32] *Luo J. K., Chu D. P., Flewitt A. J., Spearing S. M., Fleck N. A., Milne W. I.* Uniformity control of Ni thin-film microstructures deposited by through-mask plating // *J. Electrochem. Soc.* 2005. V. 152. N 1. P. C36–C41. <https://doi.org/10.1149/1.1833320>
- [33] *Hume E. C., Deen W. M., Brown R. A.* Mass transfer analysis of electrodeposition through polymeric mask // *J. Electrochem. Soc.* 1984. V. 131. N 6. P. 1251–1258. <https://doi.org/10.1149/1.2115796>
- [34] *Tang J., Wang H., Liu R., Mao S., Zhao X., Ding G.* Study on non-uniformity of through-mask electroplated Ni thin-film // 2008 Int. Conf. on electronic packaging technology & high density packaging (ICEPT-HDP) [IEEE High density packaging (ICEPT-HDP). Shanghai, China, 2008.07.28–2008.07.31]. <https://doi.org/10.1109/icept.2008.4606993>
- [35] *Асоян А. Р.* Условия осаждения равномерных покрытий электролитического железа при восстановлении изношенных поверхностей деталей машин // Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та. 2011. № 2 (56). С. 18–21. <https://www.elibrary.ru/PVOOPP>
- [36] *Шульгин В. Г.* Распределение тока и повышение равномерности осаждения металлов в гальванотехнике и гальванопластике. Л.: ЛДНТ, 1983. С. 6–8.
- [37] *Медведев А., Семенов П.* Импульсная металлизация печатных плат // Технологии в электрон. пром-сти. 2005. № 4. С. 22–24. <https://www.elibrary.ru/LMXSDY>

- [38] *Barnard W. O., Myburg G., Auret F. D., Goodman S. A., Meyer W. E.* Metal contacts to gallium arsenide // *J. Electron. Mater.* 1996. V. 25. N 11. P. 1695–1702. <https://doi.org/10.1007/s11664-996-0024-1>
- [39] *Myburg G., Auret F. D., Meyer W. E., Louw C. W., van Staden M. J.* Summary of Schottky barrier height data on epitaxially grown *n*- and *p*-GaAs // *Thin Solid Films.* 1998. V. 325. N 1–2. P. 181–186. [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(98\)00428-3](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(98)00428-3)
- [40] *Ozdemir A. F., Goksu T., Yildirim N., Turut A.* Effect of measurement temperature and metal thickness on Schottky diode characteristics // *Physica B: Physics of Condensed Matter.* 2021. V. 616. ID 413125. <https://doi.org/10.1016/J.physb.2021.413125>
- [41] *Biber M., Güllu O., Forment S., Meirhaeghe R. L. Van, Turut A.* The effect of Schottky metal thickness on barrier height inhomogeneity in identically prepared Au/*n*-GaAs Schottky diodes // *Semiconductor Sci. Technol.* 2006. V. 21. N 1. P. 1–5. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/21/1/001>
- [42] *Al-Ahmadi N. A.* Shottky barrier inhomogeneities at the interface of different epitaxial layer thickness of *n*-GaAs/Ti/Au/Si:Al<sub>0.33</sub>Ga<sub>0.67</sub>As // *Heliyon.* 2020. V. 6. N 9. ID e04852. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04852>
-