

УДК: 621.315.592

ГЕТТЕРИРОВАНИЕ ПРИМЕСИ НЕОДНОРОДНО ЛЕГИРОВАННЫМ СЛОЕМ

© 2005 О.В. Александров, А.А. Криворучко

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

Поступила в редакцию: 16.03.05

Проанализирован процесс геттерирования загрязняющей примеси неоднородно легированным слоем. Анализ проводился численно с учетом скоростей прямой и обратной реакций комплексообразования между загрязняющей и легирующей примесями для случаев, когда реакция образования комплексов находится в равновесном и неравновесном состояниях. Показано, что скорость процесса геттерирования лимитируется либо скоростью комплексообразования, либо коэффициентом диффузии загрязняющей примеси. На процесс геттерирования оказывает замедляющее влияние снижение скорости диффузии загрязняющей примеси в сильно легированной части геттерирующего слоя. Проведено сравнение полученных решений с аналитическими для случая геттерирования однородным слоем.

ВВЕДЕНИЕ

Процесс геттерирования используется для очистки полупроводниковых пластин от загрязняющих быстродиффундирующих примесей (БДП) таких, как примеси переходных металлов Cu, Au, Fe, Co, Ni в кремнии, путем их локализации в областях расположенных вне активных областей полупроводниковых приборов или интегральных микросхем (ИМС). Известно, что металлические примеси вводят рекомбинационно-генерационные центры в запрещенную зону полупроводника, что приводит к уменьшению времени жизни неосновных носителей заряда и увеличению токов утечки p-n переходов [1]. Кроме того, БДП способны образовывать преципитационно-дислокационные колонии в приповерхностном слое полупроводниковых пластин, в результате чего происходит неконтролируемое изменение параметров, ухудшение качества и понижение выхода годных структур [2, 3]. Геттерирование имеет важнейшее значение в технологии полупроводниковых приборов и ИМС и его роль возрастает при производстве современных сверхбольших и ультрабольших интегральных схем.

Существуют различные методы геттерирования полупроводниковых пластин такие, как геттерирование нарушенным слоем, слоем поликристалла, расплавленными слоями металлов,

имплантационно-введенными нарушениями, сильно легированной подложкой или слоями, а также внутреннее геттерирование кислородными преципитатами [4, 5]. Наиболее технологичным и широко используемым является метод геттерирования диффузионно- и ионно-легированными слоями с высокой концентрацией и неоднородным распределением по глубине основных легирующих примесей (B, P, As в Si). В данном методе связывание загрязняющей примеси в геттерирующем слое осуществляется преимущественно за счет образования неподвижных комплексов между легирующей и загрязняющей примесями, что приводит к изменению скорости диффузии загрязняющей примеси [5—7].

Анализ совместной диффузии примесей с учетом образования комплексов проводился в ряде работ и обобщён в монографии [8]. Так в работах [9, 10] исследовалась задача совместной диффузии двух примесей с учетом образования неподвижных комплексов в приближении слабого и сильного комплексообразования. В работе [11] решалась задача диффузии примеси в присутствии неподвижных ловушек для случая когда концентрация связанной примеси много меньше концентрации ловушек. Анализ наиболее общего случая совместной диффузии двух примесей и их комплексов был проведен в [12], также с использованием приближений слабого и сильного комплексообразования.

Во всех работах [9, 10, 12] предполагалось, что время установления равновесия много меньше характерных времен диффузии и поэтому распределение примесей между комплексами и свободной примесью определяется условием локального равновесия. Кроме того, задача решалась только для случая полубесконечного образца.

Для задачи геттерирования необходимо рассматривать ограниченное тело. В работах [13—16] были предложены математические модели геттерирования на основе решения одномерного уравнения диффузии для ограниченного составного тела с использованием различных условий на границе слой-подложка. При этом использовался ряд упрощающих допущений, а также не учитывалась неоднородность легирования геттерирующего слоя. Так в моделях [13, 14] используется условие малости толщины геттерирующего слоя по сравнению с толщиной подложки ($h \ll L$), а также условие однородности концентрации загрязняющей примеси в геттере ($C_1(x,t) = \text{const}$), что равносильно предположению бесконечно большого коэффициента диффузии примеси в геттерирующем слое ($D_1 \rightarrow \infty$). В модели [15] полагается однородная концентрация ловушек в геттерирующем слое, а на границе геттер-подложка используется условие непрерывности концентрации и её пространственной производной по глубине, что равносильно отсутствию на ней сегрегации (коэффициент сегрегации $m = 1$) и одинаковости коэффициентов диффузии в слое и подложке ($D_1 = D_2$). В работе [16] дано аналитическое решение для диффузии в составном ограниченном теле с начальным однородным распределением примеси, постоянными коэффициентами диффузии в обоих телах и сегрегацией на внутренней границе.

Учесть неоднородность легирования геттерирующего слоя и изменение в нем скорости диффузии загрязняющей примеси можно путем решения диффузионно-кинетических уравнений для загрязняющей и легирующей примесей, а также их комплексов с учетом скоростей прямых и обратных реакций комплексообразования. В случае, когда реакция образования комплексов находится в равновесии, для решения задачи можно воспользоваться диффузионно-сегрегационным уравнением, предложенным автором работы [17] для описания влияния химпотенциала на миграцию подвижных частиц.

Целью настоящей работы является решение задачи геттерирования загрязняющей быстро-

диффундирующей примеси неоднородно легированным слоем и сравнение полученных решений с соответствующими решениями для однородного слоя.

ДИФфуЗИОННО-КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Совместная диффузия легирующей (A) и загрязняющей (B) примесей с учетом образования их комплексов (W) по квазихимической реакции:



где k_1 и k_2 — константы скоростей прямой и обратной реакций (1), может быть описана системой диффузионных уравнений с кинетическими членами, описывающими образование и распад комплексов. С учетом неподвижности комплексов W и малости коэффициента диффузии легирующей примеси D_A по сравнению с коэффициентом диффузии загрязняющей примеси D_B ($D_A \ll D_B$) соответствующие диффузионно-кинетические уравнения имеют вид:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -k_1 \cdot C_B \cdot C_A + k_2 \cdot C_W, \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \cdot \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} - k_1 \cdot C_B \cdot C_A + k_2 \cdot C_W, \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_W}{\partial t} = k_1 \cdot C_B \cdot C_A - k_2 \cdot C_W, \quad (4)$$

где x — глубина, t — время геттерирования, C_A , C_B и C_W — концентрации легирующей, загрязняющей примесей и их комплексов, соответственно.

Полагаем, что геттерирующий слой располагается на лицевой стороне пластины толщиной L и неоднородно легирован путем диффузии легирующей примеси из источника с постоянной поверхностной концентрацией ($C_A(0,t) = C_{AS} = \text{const}$) при постоянном коэффициенте диффузии ($D_A = \text{const}$):

$$C_A(x,0) = C_{A0}(x) = C_{AS} \cdot \text{erfc}\left(\frac{1}{2\sqrt{D_A t_A}}\right). \quad (5)$$

Начальное распределение загрязняющей примеси считаем однородным по всей толщине пластины:

$$C_B(x,0) = C_{B0}. \quad (6)$$

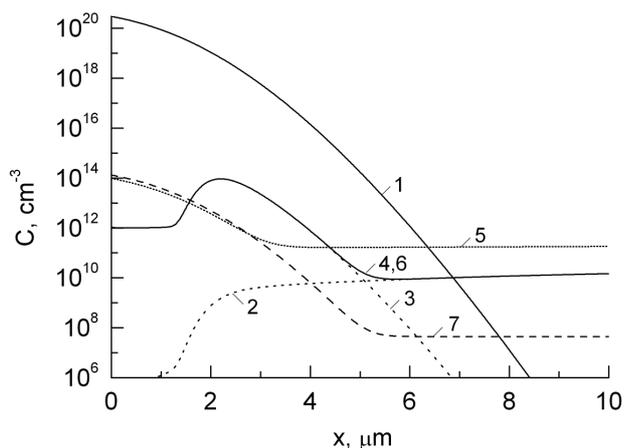


Рис. 1. Профили распределения по глубине концентрации легирующей (1) и свободной загрязняющей (2) примесей, их комплексов (3) и полной концентрации загрязняющей примеси (4–7) при $k_1, \text{ cm}^3/\text{s}$: 2–4 — 10^{-15} , 5 — 10^{-21} . Время геттерирования: 1–6 — 1000 s, 7 — $t \rightarrow \infty$; 1–5 — расчет по диффузионно-кинетической модели, 6 — расчет по диффузионно-сегрегационной модели

Обе внешние границы при $x = 0$ и при $x = L$ полагаем непроницаемыми для загрязняющей примеси:

$$\frac{\partial C_B(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0, x=L} = 0. \quad (7)$$

Уравнения (2)–(4) с начальными условиями (5), (6) и граничными условиями (7) решались численно методом конечных разностей с

использованием неявной разностной схемы при следующих значениях параметров, в качестве примера: $C_{AS} = 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $D_A t_A = 5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2$, $C_{B0} = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, $D_B = 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, $k_1/k_2 = 10^{-14} \text{ cm}^3$, $t = 1000 \text{ s}$, $L = 100 \text{ μm}$.

На рис. 1 представлены профили распределения по глубине концентрации легирующей (кр. 1) и свободной загрязняющей (кр. 2) примесей, их комплексов (кр. 3), а также полной концентрации загрязняющей примеси (кр. 4, 5) при большом ($10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$) (кр. 2–4) и малом ($10^{-21} \text{ cm}^3/\text{s}$) (кр. 5) значениях k_1 . На рис. 2а, б представлены профили распределения по глубине концентрации комплексов и свободной загрязняющей примеси для различных значений k_1 . Как видно из рис. 2а, при больших значениях $k_1 \geq 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$ распределение свободной загрязняющей примеси неоднородно по глубине (рис. 2б, кр. 4–6), загрязняющая примесь накапливается в комплексах во внутренней части геттерирующего слоя. В этом случае $\tau_1 = (k_1 C_{AS})^{-1}$ и $\tau_2 = k_2^{-1}$ много меньше времени диффузии и поэтому выполняется условие локального равновесия реакции (1), то есть $C_W = k_1/k_2 \cdot C_A \cdot C_B$. При малых значениях k_1 (рис. 2а, кр. 1–3) распределение комплексов подобно стационарному (рис. 2а, кр. 7), а распределение загрязняющей примеси по глубине однородно (рис. 2б, кр. 1–3). В этом случае $\tau_1 > t$, условие локального равновесия не выполняется и поэтому реакция (1) находится в неравновесном состоянии.

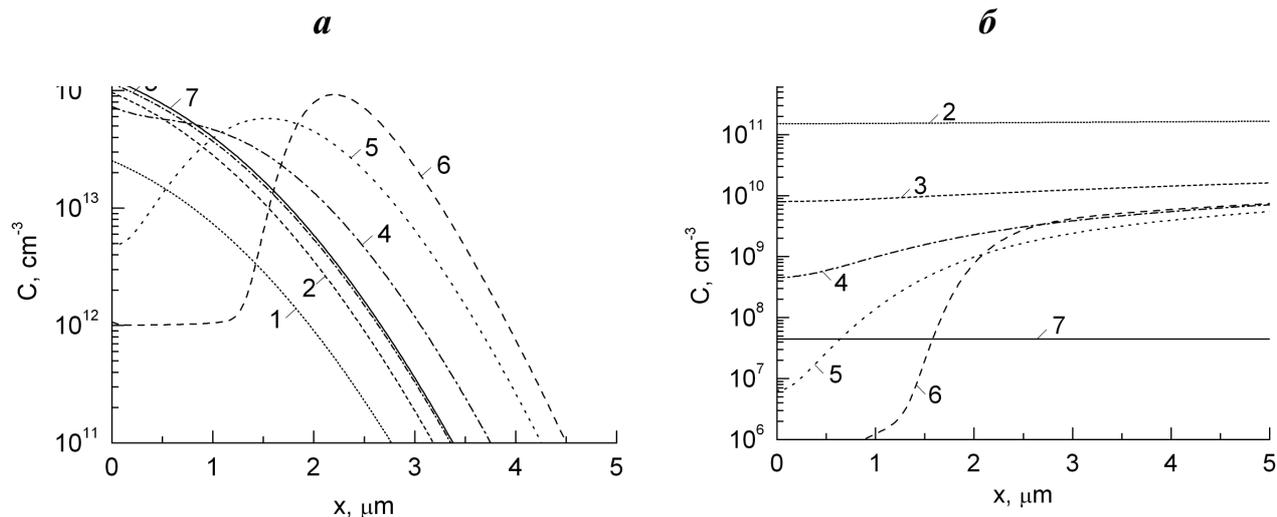


Рис. 2. Профили распределения по глубине концентрации комплексов (а) и загрязняющей примеси (б) при $k_1, \text{ cm}^3/\text{s}$: 1 — 10^{-22} , 2 — 10^{-21} , 3 — 10^{-20} , 4 — 10^{-19} , 5 — 10^{-18} , 6 — 10^{-15} . 1–6 — 1000 s, 7 — $t \rightarrow \infty$. Расчет по диффузионно-кинетической модели

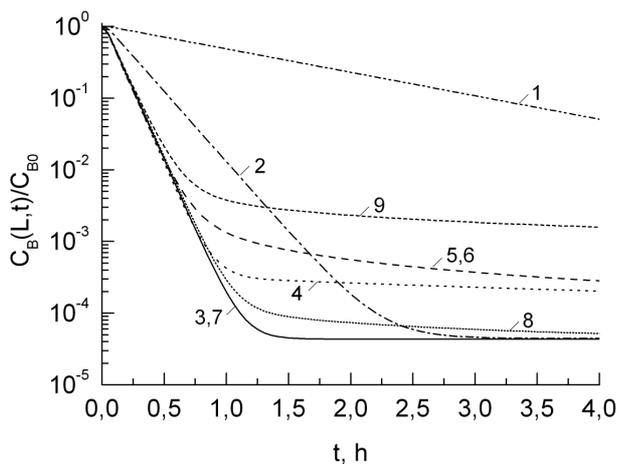


Рис. 3. Кинетика изменения $C_B(L,t)/C_{B0}$ при значениях $k_1, \text{cm}^3/\text{s}$: 1 — 10^{-22} , 2 — 10^{-21} , 3 — $3 \cdot 10^{-20}$, 4 — 10^{-18} , 5 — 10^{-15} ; $D_{B1}, \text{cm}^2/\text{s}$: 7 — $\geq 10^{-12}$, 8 — 10^{-13} , 9 — 10^{-14} . 1—5 — расчет по диффузионно-кинетической модели, 6 — расчет по диффузионно-сегрегационной модели, 7—9 — расчет по модели геттерирования однородным слоем при $m = 3 \cdot 10^6$

На рис. 3 показана зависимость относительной концентрации загрязняющей примеси на обратной стороне пластины от времени $C_B(L,t)/C_{B0}$ для различных значений k_1 . При малых значениях $k_1 < k_1^* = D_B/(L^2 \cdot C_{AS})$ (кр. 1, 2), где k_1^* находится из условия $k_1^* \cong (\tau_d C_{AS})^{-1}$, где $\tau_d = L^2/D_B$, когда $\tau_1 > \tau_d$, скорость падения концентрации загрязняющей примеси на обратной стороне пластины лимитируется скоростью комплексообразования и определяется величиной k_1 . При этом, с увеличением k_1 скорость падения $C_B(L,t)$ при малых временах геттерирования увеличивается, а уровень концентрации, по достижении которого процесс геттерирования завершается, остается неизменным и близким к предельному уровню при $t \rightarrow \infty$. При больших значениях $k_1 > k_1^*$ (кр. 4, 5), когда $\tau_1 > \tau_d$, лимитирующей становится скорость диффузии загрязняющей примеси из объема пластины. В этом случае скорость падения $C_B(L,t)$ при малых временах геттерирования $t < \tau_1$ не зависит от k_1 и определяется величиной D_B/L^2 . При больших временах геттерирования $t > \tau_1$ скорость падения $C_B(L,t)$ существенно замедляется и при дальнейшем продолжении геттерирования при значении $k_1 = 10^{-15} \text{cm}^3/\text{s}$ (кр. 5) становится даже меньше, чем при малом значении $k_1 = 10^{-21} \text{cm}^3/\text{s}$ (кр. 2). Уровень, начиная с которого процесс геттерирования замедляется, повышается с увеличением k_1 (при $k_1 > k_1^*$).

Этот результат объясняется тем, что при больших значениях k_1 комплексы образуются преимущественно во внутренней прилегающей к подложке части легирующего слоя (см. рис. 2а), так как загрязняющая примесь, поступающая из объема пластины, не успевает дойти до поверхности. Кроме того, в этой части геттерирующего слоя образуется значительная избыточная концентрация комплексов, превышающая предельный стационарный уровень (см. кр. 4—6 на рис. 2а). В дальнейшем с увеличением времени рост концентрации комплексов происходит и в приповерхностной части легирующего слоя, в то время как во внутренней части начинается распад избытка комплексов по мере того, как концентрация загрязняющей примеси снижается. В результате суммарная скорость образования комплексов при больших временах геттерирования значительно снижается (см. кр. 5 на рис. 3). В случае же с малым значением $k_1 = 10^{-21} \text{cm}^3/\text{s}$ (рис. 1б) комплексы образуются по всей толщине геттерирующего слоя и скорость роста оказывается выше, чем в первом случае (см. кр. 2 на рис. 3). Переходный случай имеет место при $k_1 = k_1^*$ (кр. 3), когда $C_B(L,t)$ падает с предельно возможной скоростью при малых временах геттерирования, затем выходит на уровень, близкий к предельному при $t \rightarrow \infty$.

Таким образом, эффективность геттерирования при малых значениях $k_1 < k_1^*$ или малых $t < \tau_1$ лимитируется скоростью образования комплексов, а при больших $k_1 > k_1^*$ или больших $t > \tau_1$ — скоростью диффузии загрязняющей примеси в объеме пластины.

ДИФфуЗИОННО-СЕГРЕГАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ

При выполнении условия локального равновесия в реакции комплексообразования (1) когда τ_1 и $\tau_2 \ll t$ имеем $C_w = k \cdot C_A \cdot C_B$, где k — константа равновесия реакции комплексообразования, $k = k_1/k_2$. В этом случае для описания процесса геттерирования можно воспользоваться уравнением диффузии с дополнительным сегрегационным членом, отражающим поток примеси в направлении убывания химического потенциала [17], в нашем случае стремление концентрации комплексов к равновесному значению. В качестве концентрации будем использовать суммарную концентрацию загрязняющей примеси, а в качестве коэффициента диффузии — эффективный

коэффициент диффузии, зависящий от локальной концентрации легирующей примеси, $D_{B\Sigma}^* = D_B / (1 + k \cdot C_A)$.

Диффузионно-сегрегационное уравнение для полной концентрации загрязняющей примеси $C_{B\Sigma}^*$ (свободной C_B и связанной в комплексы C_W загрязняющей примеси $C_{B\Sigma} = C_B + C_W$) имеет вид:

$$\frac{\partial C_{B\Sigma}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_{B\Sigma}^* \cdot \left(\frac{\partial C_{B\Sigma}}{\partial x} - \frac{C_{B\Sigma}}{C_{B\Sigma}^*} \cdot \frac{\partial C_{B\Sigma}^*}{\partial x} \right) \right], \quad (8)$$

где $C_{B\Sigma}^*$ — равновесная суммарная концентрация загрязняющей примеси, соответствующая установлению равновесия в образце. Граничные условия соответствуют непроницаемым внешним границам:

$$\frac{\partial C_{B\Sigma}(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0, x=L} = 0, \quad (9)$$

Уравнение (8) с граничными условиями (9) решалось численно при тех же начальных условиях и значениях параметров, что и в п. 2. Результаты расчетов представлены на рис. 1 (кр. б), рис. 3 (кр. б) и рис. 4.

На рис. 1 (кр. б) показан профиль распределения концентрации загрязняющей примеси по глубине. Как видно из рисунка, кривая, рассчитанная по диффузионно-кинетической модели, совпадает с кр. 4, рассчитанной по диффузионно-кинетической модели при большом значении $k_1 = 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$, но не совпадает с кр. 5, рассчитанной по диффузионно-кинетической модели при малом значении $k_1 = 10^{-21} \text{ cm}^3/\text{s}$, когда условие локального равновесия не выполняется.

На рис. 3 представлена зависимость концентрации загрязняющей примеси на обратной стороне пластины от времени $C_B(L,t)$, рассчитанная по диффузионно-сегрегационной модели (кр. б), полностью совпадает с кр. 5, рассчитанной по диффузионно-кинетической модели при большом значении $k_1 = 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$.

На рис. 4 показана зависимость эффективного коэффициента диффузии загрязняющей примеси $D_{B\Sigma}^*$ от глубины для различных значений k . Из рисунка видно, что эффективный коэффициент диффузии резко уменьшается в сильно легированной приповерхностной части геттерирующего слоя, причём степень замедления усиливается с ростом k . Вследствие уменьшения $D_{B\Sigma}^*$ происходит замедление поступления загрязняющей примеси поступает к поверхности, что и приводит к

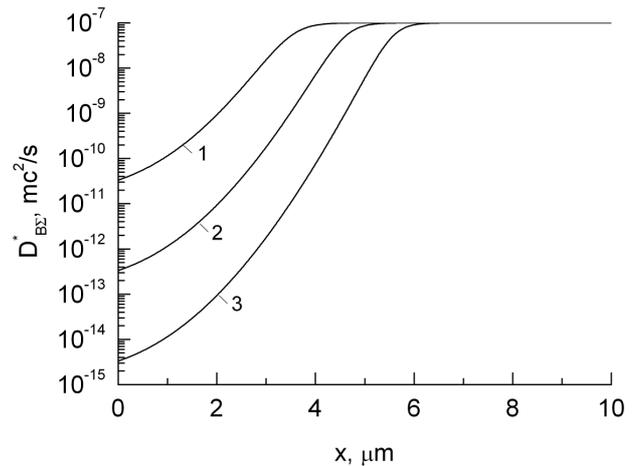


Рис. 4. Зависимость эффективного коэффициента диффузии загрязняющей примеси по глубине геттерирующего слоя при значениях $k, \text{ cm}^3$: 1 — 10^{-17} , 2 — 10^{-15} , 3 — 10^{-13} . Расчет по диффузионно-сегрегационной модели

её накоплению во внутренней части геттерирующего слоя (см. рис. 1, кр. б).

Таким образом, в условиях локального равновесия кинетика процесса уменьшения концентрации загрязняющей примеси на обратной стороне пластины выглядит следующим образом — сначала быстрый по времени спад концентрации, определяемый величиной D_B/L^2 (см. п. 2), а затем замедление процесса геттерирования вследствие уменьшения эффективного коэффициента диффузии загрязняющей примеси в сильно легированной части геттерирующего слоя.

ГЕТТЕРИРОВАНИЕ ОДНОРОДНЫМ СЛОЕМ

Представляет интерес сравнить решения задачи геттерирования неоднородно легированным слоем с соответствующими решениями для однородного слоя (с постоянным коэффициентом диффузии загрязняющей примеси в геттере). В данной модели на лицевой стороне пластины толщиной L располагается геттерирующий слой (геттер) толщиной h ($h \ll L$). Полагается, что коэффициент диффузии загрязняющей примеси однороден по толщине геттерирующего слоя ($D_{B1} = \text{const}$) и что концентрации загрязняющей примеси по обе стороны границы раздела геттер-пластина связаны между собой коэффициентом сегрегации ($m = \text{const}$). Процесс геттерирования в данной модели описывается уравнением диффузии в составном ограниченном теле геттер-пластина:

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_B(x) \cdot \frac{\partial C_B}{\partial x} \right),$$

$$D_B(x) = \begin{cases} D_{B1} & \text{при } 0 < x < h, \\ D_{B2} & \text{при } h < x < L, \end{cases} \quad (10)$$

где D_{B1} и D_{B2} — коэффициенты диффузии загрязняющей примеси в геттерирующем слое и подложке, соответственно. Условия на внутренней границе слой-подложка отражают сегрегацию примеси с постоянным коэффициентом сегрегации m и равенство диффузионных потоков:

$$C_B(x)|_{x=h-0} = m \cdot C_B(x)|_{x=h+0},$$

$$D_{B1} \cdot \frac{\partial C_B}{\partial x} |_{x=h-0} = D_{B2} \cdot \frac{\partial C_B}{\partial x} |_{x=h+0}. \quad (11)$$

Обе внешние границы при $x = 0$ и при $x = L$ полагались непроницаемыми:

$$\frac{\partial C_B(x,t)}{\partial x} |_{x=0,x=L} = 0. \quad (12)$$

Начальное условие, как и ранее, соответствует исходному уровню загрязнения: $C_B(x,0) = C_{B0}$. Уравнение (10) модели геттерирования однородным слоем с граничными условиями (11) и (12) решалось численно при тех же значениях параметров C_{B0} , D_{B2} ($D_{B2} = D_B$) и t , что и в пп. 2, 3.

На рис. 5 представлены профили распределения концентрации загрязняющей примеси для различных значений коэффициента диффузии в геттерирующем слое при следующих параметрах:

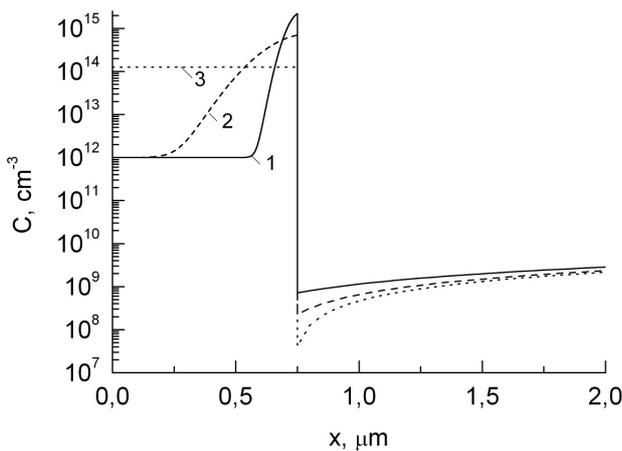


Рис. 5. Профили распределения по глубине концентрации загрязняющей примеси при значениях коэффициента диффузии в геттерирующем слое D_{B1} , cm^2/s : 1 — 10^{-14} , 2 — 10^{-13} , 3 — $\geq 10^{-12}$. Расчет по модели геттерирования однородным слоем

трах: $h = 0,75 \mu m$ и $m = 3 \cdot 10^6$. Величины m и h выбирались из условия эквивалентности однородного геттерирующего слоя в данной модели неоднородно легированному геттерирующему слою в диффузионно-кинетической и диффузионно-сегрегационной моделях: $m \cdot h = k \cdot Q_A$, где Q_A — количество примеси в легирующем слое. Как видно из рисунка, при малых коэффициентах диффузии в геттерирующем слое ($D_{B1} < h^2/t \cong 6 \cdot 10^{-12} cm^2/s$) распределение загрязняющей примеси в нем неоднородно, тогда как при больших коэффициентах диффузии ($D_{B1} > h^2/t$) распределение загрязняющей примеси в геттерирующем слое становится однородным. Распределение примеси в подложке становится всё более однородным с увеличением D_{B1} .

На рис. 3 (кр. 7—9) показаны зависимости концентрации загрязняющей примеси на обратной стороне подложки от времени $C_{B2}(L,t)$ для различных значений коэффициента диффузии в геттерирующем слое D_{B1} . Можно отметить, что кр. (6—8) совпадают при малых временах, тогда как при больших временах наблюдается значительное замедление процесса геттерирования и кр. (7—9) выходят на разный уровень, зависящий от величины D_{B1} . Отметим совпадение кр. 7 с кр. 3, рассчитанной по диффузионно-кинетической модели при $k_1 = k_1^*$.

При малых временах эффективность геттерирования не зависит от D_{B1} и лимитируется величинами D_{B2} и L . На этом участке степень очистки соответствует случаю с бесконечно большим D_{B1} , зависит от D_{B2} и L , и имеет аналитическое решение, которое определяется выражением [14]:

$$C_B(L,t)/C_{B0} \cong \frac{L}{h \cdot m} + \sum_{i=0}^{\infty} (-1)^i \cdot \frac{4}{(2i+1) \cdot \pi} \times$$

$$\times \exp\left(-\frac{(2i+1)^2 \cdot \pi^2}{2^2} \cdot \frac{D_{B2}t}{L^2}\right). \quad (13)$$

Как следует из (13), кинетика изменения $C_B(L,t)$ на этом участке близка к обратной экспоненциальной с характеристической постоянной времени $\frac{\pi^2}{2^2} \cdot \frac{D_{B2}}{L^2}$. Первый член в (13) показывает

предельный уровень очистки подложки, соответствующий большому коэффициенту диффузии $D_{B1} > h^2/t$. Величина коэффициента диффузии примеси в слое D_{B1} определяет концентрацию $C_B(L,t)$, по достижении которой процесс геттерирования

значительно замедляется. На этом втором участке временная зависимость $C_B(L,t)$ аппроксимируется выражением

$$C_B(L,t)/C_{B0} \cong \left(1 + \frac{1.6 \cdot m}{L} \sqrt{D_{B1}t}\right)^{-1}. \quad (14)$$

Момент перехода от быстрой стадии к медленной (t^*) определяется из условия равенства (13) и (14). При малых коэффициентах диффузии $D_{B1} > h^2/t$ кинетика падения $C_B(L,t)$ замедляется (кр. 8, 9 на рис. 3), при этом её ход отличен от случая неоднородно легированного слоя (кр. 6 на рис. 3).

Отметим, что для случая диффузии примеси в ограниченном составном теле с конечными и однородными коэффициентами диффузии в слое и подложке $D_{B1}, D_{B2} = \text{const}$ и однородным начальным распределением $C_B(x,0) = C_{B0}$ в работе [16] дано аналитическое решение для распределения примеси $C_B(x,t)$ в слое и подложке, которое даёт совпадение с соответствующим численным решением.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнение результатов, полученных по диффузионно-кинетической и диффузионно-сегрегационной моделям, показывает их полное совпадение при больших значениях $k_1 \geq 10^{-16} \text{ cm}^3/\text{s}$ (при постоянном k_1/k_2), когда выполняются условия локального равновесия ($\tau_1, \tau_2 \ll t$). В этом случае диффузионно-сегрегационная модель является адекватным приближением диффузионно-кинетической. При малых значениях k_1 , когда условия локального равновесия не выполняются ($\tau_1, \tau_2 > t$), профили концентрации загрязняющей примеси, рассчитанные по диффузионно-кинетической и диффузионно-сегрегационной моделям, различаются. В этом случае скорость падения концентрации загрязняющей примеси на обратной стороне пластины от времени $C_B(L,t)$ меньше для диффузионно-кинетической модели, однако быстрый спад продолжается дольше по времени, чем для диффузионно-сегрегационной модели. При $k_1 = k_1^* = 1/\tau_d$ наблюдается полное совпадение кинетик, полученных по диффузионно-сегрегационной модели и модели геттерирования однородным слоем эквивалентной толщины в случае с бесконечно большим D_{B1} . В этом случае эффективность геттерирования оказывается максимальной при любых временах геттерирования.

Из сравнения результатов, полученных по диффузионно-сегрегационной модели и модели геттерирования однородным слоем эквивалентной толщины, видно, что при малых временах ($t < t^*$) наблюдается совпадение кинетик, в то время как при больших временах ($t > t^*$) они различаются (см. рис. 3). Отличие объясняется уменьшением эффективного коэффициента диффузии в приповерхностной сильно легированной части геттерирующего слоя в диффузионно-сегрегационной модели (см. рис. 4), в то время как в модели с однородным геттерирующим слоем коэффициент диффузии внутри слоя D_{B1} остается постоянным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы решения задачи геттерирования примесей неоднородно легированным слоем в рамках диффузионно-кинетической и диффузионно-сегрегационной моделей, проведено сравнение полученных решений с соответствующими решениями для однородного слоя. Изучено влияние величины константы скорости комплексообразования на профили распределения концентрации загрязняющей примеси по глубине пластины и на кинетику процесса геттерирования. Обнаружено, что уменьшение константы скорости комплексообразования при $k_1 > k_1^*$ может приводить к увеличению эффективности геттерирования. Показано, что при больших временах на скорость процесса геттерирования большое оказывает влияние уменьшение эффективного коэффициента диффузии загрязняющей примеси в сильно легированной части геттерирующего слоя, в результате чего скорость падения концентрации загрязняющей примеси на обратной стороне пластины от времени $C_B(L,t)$ замедляется. Показано, что модель геттерирования однородным слоем при $D_{B1} = \text{const}$ применима для описания процесса геттерирования неоднородно легированным слоем только при малых временах геттерирования ($t < t^*$), тогда как при больших временах геттерирования ($t > t^*$) кинетики изменения концентрации загрязняющей примеси на обратной стороне пластины различаются из-за непостоянства эффективного коэффициента диффузии в неоднородно легированном геттерирующем слое.

Результаты данной работы можно использовать для расчета оптимальных режимов процесса геттерирования полупроводниковых пластин неоднородно легированными слоями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Перевозицков В.А., Скупов В.Д.* Геттери-рование примесей и дефектов в полупроводниках. Н. Новгород: ННГУ. 2002. 220 с.
2. *Александров О.В., Соколов В.И.* // Электрон. техника. Сер.2. Полупр. приборы. 1975. Вып.3 (95). С. 73—81.
3. *Istratov A.A., Helsmair H., Weber E.R.* // Appl. Phys. 2000. Vol. A70. № 2. P. 489—534.
4. *Немцев Г.З., Пекарев Ф.И., Чистяков Ю.В., Бурмистров А.Н.* // Заруб. Электронная техника. 1981. № 11 (245). С. 3—63.
5. *Myers S.M., Seibt M., Schroter W.* // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 88. № 7. P. 3795—3819.
6. *Малкович Р.Ш., Покоева В.А.* // ФТТ. 1976. Т. 18. № 9. С. 2606—2610.
7. *Малкович Р.Ш., Покоева В.А.* // ФТТ. 1977. Т. 19. № 9. С. 1731—1736.
8. *Малкович Р.Ш.* Математика диффузии в полупроводниках. СПб.: Наука. 1999. 390 с.
9. *Васькин В.В., Усков В.А.* // ФТП. 1969. Т. 11. № 7. С. 1763—1769.
10. *Фистуль В.И., Синдер М.И., Рейн Д.М.* // ФТП. Т. 15. № 9. С. 1867—1869.
11. *Malkovich R. Sh., Pokoeva V.A.* // Phys. Stat. Sol. 1977. Vol. 82. № 2. P. 421—428.
12. *Фистуль В.И., Синдер М.И.* // ФТП. Т. 17. № 11. С. 1995—2002, 2003—2008.
13. *Гусев В. А., Богач Н. В., Каменский В. Л.* // Диэлектрики и полупроводники. 1984. № 25. С. 88—93.
14. *Luque A., Canizo C., Lagos R., Moehlecke A.* // Phys. Stat. Solidi (a). 1996. Vol.157. № 1. P. 37—48.
15. *Марусяк В.И., Косяченко С.В.* // Электрон. техника. Сер.6. Материалы. 1989. Вып. 2 (239). С. 75—77.
16. *Wild W.* // Z. Angew. Phys. 1957. Bd. 9. № 1. S. 38—43.
17. *Tan T. Y.* // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 73. № 18. P. 2678—2680.

УДК: 541.13; 541.138.2

ОБРАЗОВАНИЕ АДСОРБЦИОННОГО КОМПЛЕКСА И ПОВЕРХНОСТНОЙ ПЛЕНКИ ПРИ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2005 А.А. Веденяпин*, А.К. Ракишев*, М.Д. Батурова*, А.И. Серых*,
А.М. Скундин**, Т.Л. Кулова*, Д. Вайхгребе***

* Институт органической химии РАН, им. Н.Д.Зелинского

** Институт электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина (РФ)

*** Ганновский университет (ФРГ)

Поступила в редакцию: 11.10.04

Исследована поверхностная олигомерная плёнка, образующаяся на платиновом аноде при электроокислении салициловой кислоты. Найдено, что она не препятствует электрохимическому окислению кислоты и в ходе электроокисления претерпевает изменение химических свойств биологической активности.

ВВЕДЕНИЕ

В течение многих десятилетий человечество лечится аспирином и салициловой кислотой (СК). Эти лекарства, как и целый ряд других медикаментов, подавляют жизнедеятельность и рост колоний микроорганизмов, использующихся на очистных сооружениях и перерабатывающих органические компоненты стоков. Это приводит к проскоку необработанных стоков в окружающую среду [1—3]. Попадание же в природу самих лекарств приводит к проникновению их в живые организмы. Так присутствие аспирина обнаружено, например, в форели, выловленной в озере Боден-Зее [2].

Для предотвращения этого негативного явления необходима разработка методов и средств разрушения лекарственных средств, попадающих в промышленные, сельскохозяйственные и больничные стоки. Использование озонирования здесь может иметь ограничения из-за токсичности самого озона, оказывающего на человеческий организм большее негативное воздействие чем, сами медикаменты. В связи с этим представляло интерес исследование возможности использования альтернативного метода окисления медикаментов в стоках — электрохимического анодного окисления. Ранее [4] нами было показано, что электрокаталитическое окисление водного раствора СК позволяет, согласно микробиологическому тесту, полностью устранить угнетающее

действие этого раствора на дыхательную способность микроорганизмов, использующихся на биологических очистных сооружениях. Однако при окислении СК на Pt образуются не только водорастворимые продукты, но и водонерастворимые продукты полимеризации, покрывающие всю поверхность Pt анода.

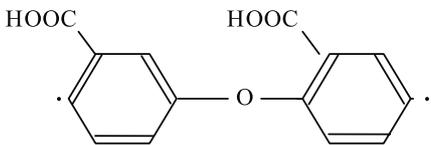
В настоящей работе главной задачей являлось выяснение природы поверхностной полимерной плёнки, её биологической активности и изменение её свойств в ходе окисления СК на платиновом аноде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимическое окисление СК проводили в стеклянной ячейке с разделением мембраной анодного и катодного пространств. Анод и 2 катода располагались параллельно друг другу на расстоянии 2 см. Катодом служили Pt пластины. В качестве анодов использовали также Pt пластины площадью 1 или 10 кв. см. Фоном служил 0,1 N раствор H_2SO_4 .

После проведения опыта заданной длительности анод после сушили при комнатной температуре до постоянного веса и снимали отраженный ИК-спектр пленки при помощи прибора «Impact-410» Nicolet. Химический состав и биологическую активность пленки определяли после механического удаления её с поверхности анода, как описано в [5]. Свойства поверхностной плёнки исследовались также методами ПМР- и

Масс-спектр поверхностной плёнки

Масса	Интенсивность, %	Фрагменты
56	62	C_4H_8
57	100	C_4H_9
71	90	C_4H_7O
83	85	C_5H_7O
97	70	H_2O
123	25	$C_6H_4O_3$
256	20	

масс-спектрологии при помощи приборов BNR-Bruker-AM-300 Spectrometer и Saturn 4D MS/MS.

Спектры электрохимического импеданса анода снимались *in-situ* в диапазоне частот переменного тока 0,1—100 Гц с помощью анализатора спектров «Solartron» (модель 1250), дополненного электрохимическим интерфейсом (модель 1286).

Адсорбция СК на Pt изучали потенциодинамическим методом при помощи прибора ПИ-50 в трёхэлектродной ячейке в том же фоновом электролите.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было найдено, что в ходе электроокисления раствора СК концентрацией 0,1—1,0 г/л наряду с водорастворимыми продуктами окисления образуется твердая плёнка, равномерно покрывающая платиновый анод.

В дальнейшем изучению подвергали три образца плёнки. Эти образцы различались временем электролиза — 0,5 (*A*), 1,0 (*B*) и 2,0 часов (*C*). В этих опытах плотность тока (*i*) была равна 50 мА/см² и концентрация салициловой кислоты (c_0) = 1 г/л.

Образование поверхностной плёнки при электроокислении СК наблюдалось в ряде работ, например [6, 7], в которых отмечалось, что такая плёнка оказывается прочно сцепленной с поверхностью Pt и может быть удалена с неё только механическим путем с использованием абразив-

ных средств. Наши исследования показали, что плёнка, образующаяся при электроокислении СК на платине, имеет достаточную прочность только в начальный период реакции. Со временем плёнка меняла свой цвет с жёлтого на коричневый и могла быть легко снята с анода при помощи ацетона. При достаточно продолжительном электролизе плёнка теряла сцепление с поверхностью металла и самопроизвольно сползала с нее на дно электрохимической ячейки.

Испытание плёнки на её биологическую активность дало несколько неожиданные результаты. Оказалось, что образец плёнки *A* обладает высокой биологической активностью и подавляет развитие микроорганизмов в той же степени, что и исходная СК. Однако, образец *B* уже не оказывает практически никакого воздействия на жизнедеятельность микроорганизмов. И, наконец, образец плёнки *C* при внесении его в сосуд, содержащий колонию микроорганизмов, был полностью использован ими в качестве питательной среды [5].

Такое резкое изменение свойств поверхностной плёнки по мере увеличения продолжительности воздействия на нее анодного тока указывает на какое-то соответствующее изменение её химических свойств в ходе окисления СК. На это изменение указывает в какой-то мере и описанное выше изменение прочности и растворимости поверхностной пленки по ходу реакции окисления СК.

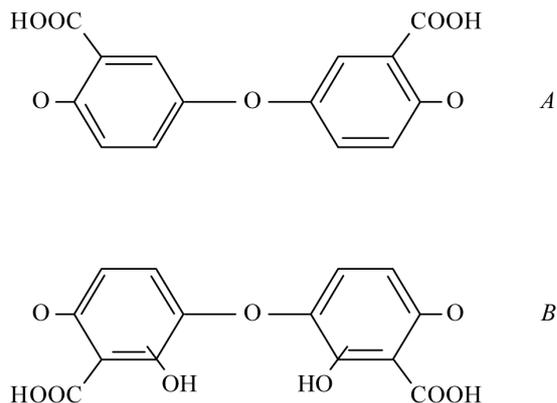


Рис. 1. Предполагаемые структуры поверхностных олигомеров салициловой кислоты. *A* — начальная, *B* — конечная фаза формирования поверхностной плёнки

Было найдено также, что спектры ПМР образца *A* содержат слабые сигналы, содержащиеся в ПМР-спектре исходной СК. В образце *B* эти сигналы ещё более ослабевают и, наконец, в образце *C* они полностью исчезают. Подобная картина часто наблюдается при формировании полимеров, когда ПМР-сигнал от них идентичен ПМР-сигналу мономера, но с сильно уменьшенной интенсивностью. Масс-спектры плёнки также видоизменяются по мере увеличения времени её формирования. Максимальная масса осколков, фиксируемая в указанных пределах измерения (до 400 м/е) возрастает с 180 до 256 при переходе от образца *A* к образцу *C*. В таблице приведены фрагменты, фиксируемые в масс-спектрах плёнки.

Можно предположить, что плёнка, образующаяся на аноде, является продуктом полимеризации или поликонденсации молекул СК с образованием полимера, представленного на рис. 1А. Осколки исследуемого полимера, фиксируемые при снятии масс-спектра, могут, как видно из таблицы, являться отдельными звеньями полимера или фрагментами этих звеньев.

Результаты химического анализа исследуемых образцов плёнки указывают на химическое видоизменение её в ходе электроокисления. Атомное соотношение О:С для всех трёх образцов показано ниже.

Образец <i>A</i>	0,43
Образец <i>B</i>	0,48
Образец <i>C</i>	0,56

Соотношение О:С в образце *A* оказывается таким же, как и в исходной СК, что позволяет

предположить, что первоначально олигомеризация протекает по типу приведённому на рис. 1А.

Возрастание содержания кислорода в образцах *B* и *C* указывает на последовательное окисление поверхностного олигомера. Найденное для образца *C* соотношение О:С (0,56) близко к составу олигомера, приведённого на рис. 1Б.

Как видно из рис. 2, с ростом длительности опыта масса плёнки, приходящаяся на 1 кв. см, возрастает до определенного предела. При этом масса плёнки для данной длительности окисления СК лишь незначительно возрастает с увеличением плотности тока в два раза, что указывает на уменьшение выхода по току для реакции образования плёнки с ростом плотности тока окисления СК. Максимальная масса плёнки достигает 5 % массы исходной СК.

Оценка степени блокирования поверхности платины органической плёнкой была произведена путём измерения импеданса электрода. Спектры электрохимического импеданса представлены в виде годографов, то есть зависимостей мнимой составляющей импеданса ($-I_m$) от действительной составляющей (R_e). Форма годографа, представленного на рис. 3а, характерна для относительно медленных электрохимических процессов. Независимо от конкретной формы видно, что удаление плёнки с электрода практически никак не сказывается на импедансных характеристиках.

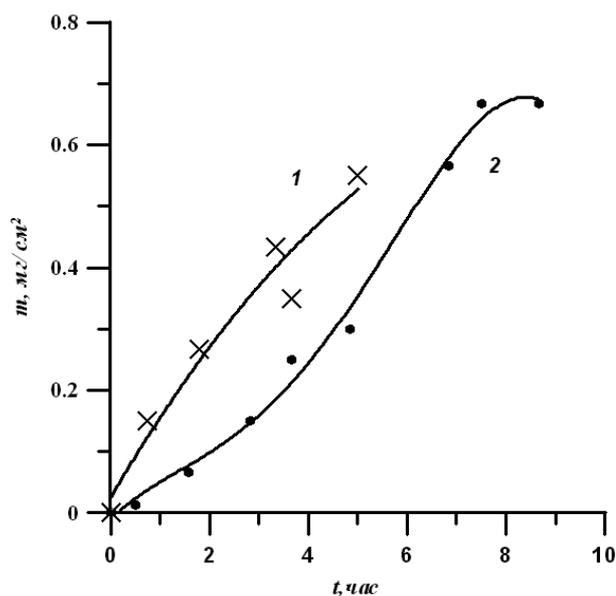


Рис. 2. Зависимость удельной массы плёнки от времени осаждения. 1 — 100, 2 — 50 мА/см²

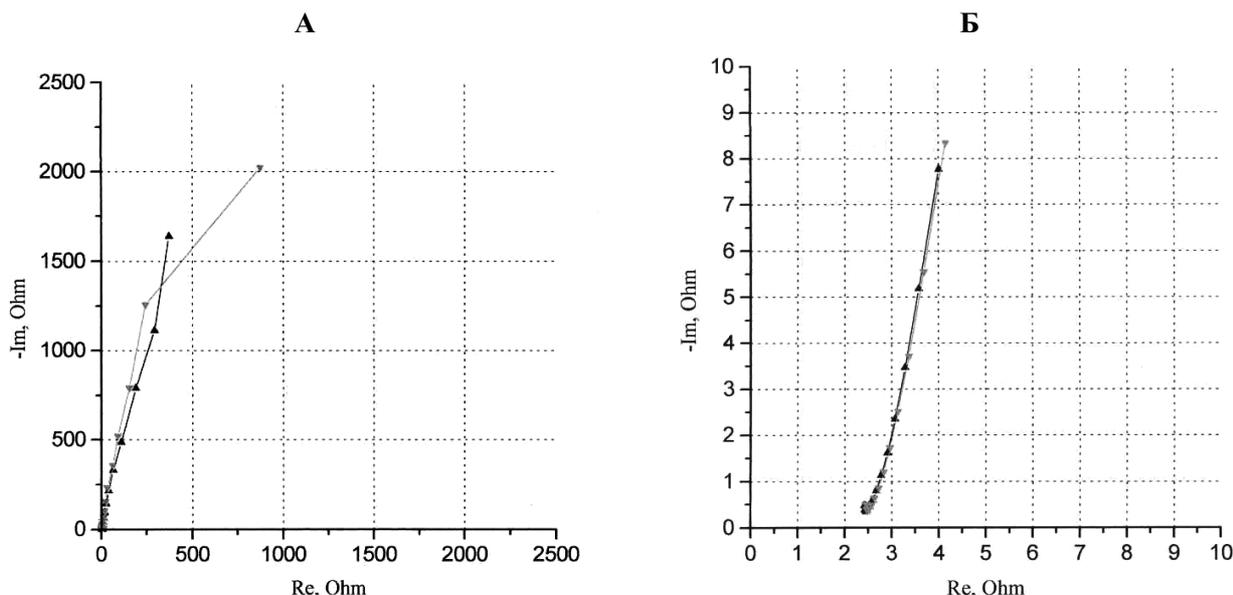


Рис. 3. Нодографы импеданса чистой платины (1) и платины с осаждённой плёнкой (2). А — низкочастотный, Б — высокочастотный участки

Следовательно, можно считать, что плёнка имеет довольно большую открытую пористость, и поры заполнены электролитом. Высокочастотный участок нодографа приведён на рис. 3 б. Здесь также видно прекрасное совпадение импедансных характеристик электрода с пленкой и без пленки. Экстраполяция нодографа на бесконечную частоту дает суммарное значение сопротивления электролита в ячейке и сопротивление плёнки. Видно, что сопротивление пленки ничтожно в сравнении с сопротивлением объема электролита. Для всех трёх исследуемых образцов плёнки были получены одинаковые импедансные характеристики. Таким образом плёнка на всех стадиях своего роста не уменьшает доступности Pt для электролита.

На рис. 4 приведены отражённые ИК спектры поверхностных плёнок, находящихся на платиновой пластине. Видно, что ИК-спектр пленки хорошо совмещается с ИК-спектром исходной СК. Лишь полоса поглощения, отвечающая валентному колебанию С=О связи в карбонильной группе смещается в сторону больших частот от 1668 до 1740 см^{-1} . Это свидетельствует об уменьшении в олигомере сопряжения С=О связи с ароматическим ядром.

Таким образом, проведённое исследование плёнки позволяет высказать предположение, что она возникает в результате олигомеризации. Затем в ходе электроокисления СК происходит химиче-

ская трансформация этой плёнки с образованием растворимого и усваиваемого микроорганизмами продукта.

Поскольку реакция зарождения поверхностной плёнки является бимолекулярной, то можно было ожидать, что с падением концентрации СК в растворе интенсивность образования плёнки будет сильно уменьшаться. Этот вывод нашёл полное подтверждение на опыте: при концентрациях СК ниже 0,1 г/л поверхностная плёнка на поверхности Pt при окислении СК не наблюдалась совсем.

Процесс адсорбции СК был исследован потенциодинамическим методом.

Потенциодинамическая кривая, снятая для раствора СК на гладкой платине в интервале 0,2—1,6 В, отличается от кривой фона появлением большого пика на анодной ветви при 1,45 В и уменьшением пика на катодной кривой при 0,55 В, соответствующего десорбции адсорбированного кислорода (рис. 5). На повторно снятой потенциодинамической кривой анодный пик резко уменьшается, в то время как катодный пик остается без изменения. Появление анодного пика на кривой, снятой в растворе СК, указывает, по-видимому, на то, что в области потенциалов 1,2—1,4 В происходит образование на поверхности платины адсорбционного комплекса, сопровождающееся переносом электронов к металлу. Уменьшение анодного пика при последующем циклировании может быть связано с существованием обратимой

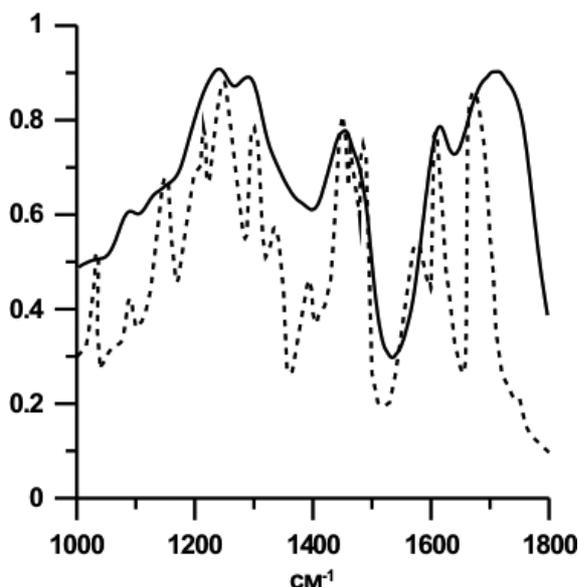


Рис. 4. Отражённые ИК-спектры поверхностной плёнки (сплошная линия) и салициловой кислоты (пунктирная линия)

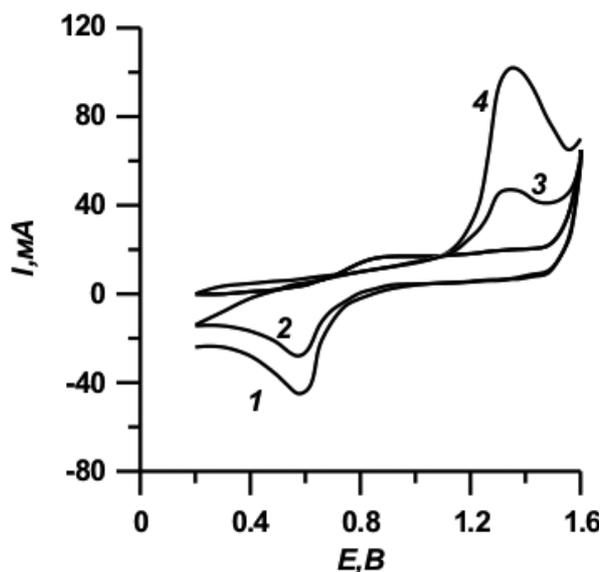


Рис. 5. I, E -кривые Pt-электрода в среде раствора СК. 1 — 1-й, 2 — 2-й цикл

и необратимой хемосорбции субстрата. В таком случае, как анодный, так и катодный пики 2-го и последующих циклов связаны с адсорбцией и десорбцией субстрата соответственно только в обратимой форме. То, что положение катодного пика на потенциодинамических кривых, полученных в присутствии СК, совпадает с положением пика десорбции кислорода на платине в фоновом растворе, позволяет предположить, что в адсорбционный комплекс входят атомы адсорбированного кислорода. По отношению площадей, ограниченных катодными кривыми, записанными для фона и для раствора СК, была проведена оценка степени покрытия поверхности платины обратимо адсорбирующимся СК.

Эта величина составила 35% от всей поверхности Pt. Остальные 65% поверхности металла, следовательно, заняты необратимо адсорбирующимся субстратом. Отношение площадей, лежащих под анодным и катодным пиками 2-го цикла, оказалось примерно равным 1:1. Это может отвечать тому, что обратимо адсорбированная форма СК является продуктом присоединения к исходной кислоте 1 атома кислорода.

Для оценки числа атомов кислорода, входящих в необратимый адсорбционный комплекс, площадь, ограниченная кривой 1 на рис.5, была отнесена к 65% площади, лежащей под пиком десорбции кислорода на фоновой кривой. Оказалось,

что это соотношение близко к 3:1. Считая, что при образовании 1 атома кислорода, адсорбированного на Pt, затрачивается 2 электрона, то получается, что на получение необратимого адсорбционного комплекса затрачивается 6 электронов на каждый атом Pt. Скорее всего, здесь часть заряда ($2e$) идет на образование адсорбированного кислорода, а часть ($4e$) — на образование достаточно прочных связей субстрат — Pt. Это объясняет прочность и трудность катодного восстановления необратимого комплекса.

Предложенная модель адсорбции СК на Pt-аноде подтверждается и тем, что при циклировании Pt в области потенциалов, лежащей аноднее пика десорбции кислорода, происходит постепенное уменьшение высоты пика адсорбции СК, который вообще исчезает, если еще больше сузить границы циклирования.

ВЫВОДЫ

1. Образование поверхностной полимерной плёнки на платиновом катоде не препятствует электрохимическому окислению растворов СК.
2. Длительное окисление поверхностной плёнки приводит к устранению негативного воздействия её на тестовые микроорганизмы.
3. Все изменения свойств поверхностной плёнки, наблюдающиеся по ходу окисления СК, связаны с окислением самой плёнки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *N. Huppert*. Elimination von Ibuprofen und NBBS in kommunalen Kläranlagen analysiert mittels Festphasenmikroextraktion' Diss. 1999. Karlsruhe.
2. Arzneimittel in Umwelt, eine Bedrohung. Stuttgart. 2002. Tagung.
3. Baden-Württemberg ISF (Institut für Seeforschung) Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg. 2001. Bericht. Zum Vorkommen von Arzneimitteln im Bodensee und im Baden-Württembergischen Zuflüssen.
4. *Д. Вайхгребе, Е. Данилова, С. Грубе, К-Ч. Розенвинкель, А.А. Веденяпин, М.Д. Батурова, А.М. Скундин* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т. 5. № 2. С. 143—149.
5. *A. Vedenjapin, M. Baturova, D. Weichgrebe, E. Danilova, A. Skundin*. The Electrochemical Oxidative Degradation of Aspirin and its Metabolites. 3 Baltic Conference on Electrochemistry. Gdansk. April. 2003. P. 153.
6. *J. Klíma, C. Bernard* // J. Electroanal. Chem. 1999. V. 462. P. 181.
7. *L.A. Mirkind, V.E. Kazarinov and A.G. Dubinin* // Elektrokhimiya. 1979. V. 15. P. 1731.

УДК: 541.135.4(082):539.216

МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ГИДРАТИРОВАННОГО ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ МЕТОДАМИ ПЛАЗМЕННОЙ И ИОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ

© 2005 О.Я. Березина, А.А. Величко, Е.Л. Казакова, А.Л. Пергамент,
Г. Б. Стефанович, Д. С. Яковлева

Петрозаводский государственный университет

Поступила в редакцию: 1.12.04

Исследована модификация оптических и электрических свойств пленок ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ($n = 1,6—1,8$) при обработке в СВЧ водородной плазме и при ионно-лучевой (Ar^+) бомбардировке. Показана возможность эффективного восстановления пентаоксида ванадия при плазменной и ионно-лучевой обработке с образованием низших оксидов гомологического ряда V_nO_{2n-1} .

ВВЕДЕНИЕ

Ионно-лучевые (ИЛ), плазменные и плазмохимические методы в настоящее время широко используются для модификации свойств материалов [1]: достаточно сказать, что обработка в низкотемпературной плазме применяется на самых разных этапах технологического процесса производства интегральных схем [2]. Актуальным (и весьма перспективным в смысле возможных технических применений) направлением исследований в физике и химии твердого тела является модификация свойств оксидов переходных металлов [3] при различных воздействиях: при термической, плазмо-, электро- и химической обработке, под действием лазерного излучения, электронной и ионной бомбардировки и т.д. Причина высокой чувствительности соединений переходных металлов к воздействиям такого рода связана с электронным строением атомов d -элементов. Наличие недостроенной d -оболочки приводит к тому, что переходные металлы проявляют в соединениях широкий набор валентных состояний, образуя целый ряд фаз, причем существуют оксиды, не отвечающие формально какому-то целочисленному значению валентности металла. Для большинства оксидов переходных металлов характерны также значительные отклонения от стехиометрического состава в пределах достаточно широкой области гомогенности [3].

Например, в системе ванадий-кислород обнаружены такие фазы, как субоксиды (с содержанием кислорода менее 50 ат. %, монооксид VO , V_2O_3 , фазы гомологических рядов V_nO_{2n-1} и $V_{2n}O_{5n-2}$, VO_2 и, наконец, высший оксид V_2O_5 [3, 4]. Пентаоксид ванадия — это диэлектрик с шириной запрещенной зоны $E_g = 2,5$ эВ. Остальные же оксиды в основном состоянии являются, как правило, полупроводниками (за исключением металлических VO и V_7O_{13}) с относительно невысоким удельным сопротивлением. Замечательным свойством этих соединений является то, что в большинстве из них наблюдается переход металл-диэлектрик (ПМИ) [5] при некоторой критической температуре T_i (см. табл. 1). Явление ПМИ (и связанный с ним эффект переключения) делает низшие оксиды ванадия — в особенности, VO_2 — потенциально перспективными материалами для микро- и оптоэлектроники [4, 6, 7].

Однако, получение низших оксидов ванадия в виде тонких пленок (что как раз и необходимо для их практических применений в электронике) представляет собой непростую технологическую проблему. Например, при реактивном распылении сложность контроля стехиометрического состава связана с узкой областью стабильности каждого оксида [7]. Зачастую, вначале получают пленки V_2O_5 , после чего обычно проводится длительный высокотемпературный (500—1000 °С) отжиг в вакууме или инертной среде или в восстановительной атмосфере (H_2 , CO , CO_2). Однако, и при

Таблица 1

Температуры ПМИ и изменения электропроводности при фазовом переходе для оксидов ванадия [4]

	Оксид	T_p , К	Скачок электропроводности
1	V_2O_3	150	10^{10}
2	V_3O_5	450	10^2
3	V_4O_7	240	10^3
4	V_5O_9	130	10^6
5	V_6O_{11}	170	10^4
6	V_6O_{13}	150	10^6
7	V_8O_{15}	70	10^1
8	VO_2	340	10^5

высокотемпературном восстановлении из V_2O_5 возникает целый ряд проблем: взаимодействие с подложкой, неизбежные загрязнения элементами материалов тиглей и т.п. Поэтому исследование возможности относительно низкотемпературного синтеза тонких пленок низших оксидов ванадия восстановлением из V_2O_5 представляет собой актуальную задачу. Одним из возможных путей решения данной задачи является плазменная обработка пленок пентаоксида ванадия [8].

Кроме того, ранее было показано, что аморфные слои оксидов ванадия можно применять в качестве неорганического резиста для литографии с разрешением меньше 100 нм [9]. При этом ключевые параметры такого резиста (разрешение < 100 нм, чувствительность ~15 мкКл/см² для электронно-лучевого экспонирования) не уступают органическим резистам, а после экспонирования материал обладает высокой плазмо- и термостабильностью, характерной для неорганических веществ и допускающей сухое плазменное проявление. Этим диктуется необходимость дальнейшего изучения процессов плазменной и ионно-лучевой модификации оксидов ванадия.

В данной работе представлены результаты исследования модификации свойств плёнок ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ [10] при обработке в СВЧ водородной плазме и при ионно-лучевой (Ar^+) обработке.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовались пленки ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ($n = 1,6—1,8$), получаемые по методике, описанной в [10, 11]. Образцы наносились на подложки из стекла или ситала, а толщина пленок (d) составляла $1 \div 10$ мкм.

Для ИЛ экспонирования ионами Ar использовалась стандартная приставка ИЛТ (ионно-лучевого травления) к вакуумному универсальному посту ВУП-5М. ИЛ обработка проводилась в вакууме (диапазон рабочего давления в объеме при работе приставки — от $6,0 \cdot 10^{-5}$ до $8 \cdot 10^{-4}$ мм. рт. ст.), а ионный ток на образце варьировался от 30 до 600 мкА.

Плазменная обработка образцов осуществлялась в СВЧ реакторе с отделенной плазмой [8]. Отметим, что подвергаемый воздействию образец размещался в стороне от локализованного в области волновода разряда в полузамкнутой полости из алюминиевой жести. Эта полость выполняла двойную роль — экранировала лицевую сторону образца от воздействия сильного УФ излучения плазмы и положительно заряженных ионов (цилиндр Фарадея). Расстояние от образца до зоны разряда составляло до 10 см, при этом за время обработки (~ 1—5 мин) термическое воздействие плазмы было минимальным. Таким образом, реализованная конструкция реактора позволила обеспечить экранировку объекта от нежелательных воздействий, одновременно поверхность образца была легкодоступна воздействию атомарного водорода, эффективно генерируемого СВЧ разрядом при давлении в реакторе $\approx 10 \div 100$ Па [8].

В некоторых случаях перед обработкой образцы $V_2O_5 \cdot nH_2O$ подвергались дегидратационному отжигу [11] на воздухе при 300—350 °С в течение 5—10 минут.

Свойства исходных и модифицированных образцов исследовались оптическими и электрофизическими методами. Спектры пропускания пленок были получены на спектрофотометре СФ-46 в диапазоне длин волн 300—1000 нм. Температурные зависимости сопротивления измерялись стандартным 4-х зондовым методом в интервале температур от 15 до 250 К. При исследовании на постоянном токе измерения проводились с помощью стабилизированного источника питания В1-13 с возможностью прецизионной установки тока до 10^{-9} А.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате ИЛ облучения исследуемых образцов наблюдалась существенная модификация их электрических и оптических свойств. В частности, после ИЛ обработки изменялась электропроводность пленок — при увеличении дозы W до 80 мкКл/см^2 проводимость, определяемая по омическому участку ВАХ, возрастала почти на 2 порядка.

Модификация оптических свойств демонстрируется спектральными зависимостями пропускания на рис. 1. Можно отметить, что изменения оптических свойств V_2O_5 -геля при ИЛ обработке качественно подобны соответствующим изменениям в результате термической обработки (рис. 2): в обоих случаях наблюдается сдвиг края собственного поглощения в коротковолновую область спектра.

Известно, что термообработка на воздухе приводит к дегидратации пленок ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ [11], т.е. к уменьшению содержания воды (n). Это сказывается на оптических и электрических свойствах образцов. Термообработка приводит к сдвигу края собственного поглощения в сторону меньших длин волн (увеличение ширины запрещенной зоны E_g) и уменьшению пропускания в длинноволновой области. Аналогичные изменения оптических свойств наблюдаются при термообработке поликристаллических (не гидратированных) пленок V_2O_5 — термохромный эффект [12].

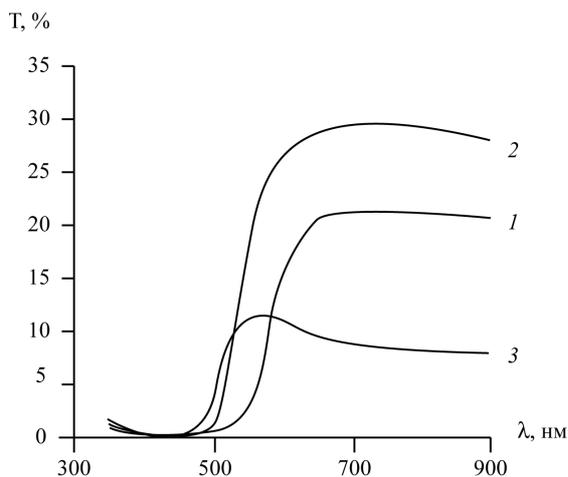


Рис. 1. Зависимость коэффициента пропускания от длины волны для исходной (1) и обработанной ионами аргона (2, 3) плёнок гидратированного пентаоксида ванадия, 2 — $W = 3 \text{ мкКл/см}^2$; 3 — $W = 80 \text{ мкКл/см}^2$

Такое поведение объясняется частичным восстановлением V_2O_5 , которое приводит к росту E_g из-за симметризации кислородных октаэдров [12]. Кроме того, образование кислородных вакансий (увеличение концентрации V^{4+}) ведет к появлению дополнительных донорных уровней в запрещенной зоне и, как следствие, к увеличению поглощения в длинноволновой области спектра ($h\nu < E_g$). С другой стороны, рост концентрации дефектов нестехиометрии донорного типа должен приводить к увеличению проводимости, что и наблюдается в эксперименте.

Таким образом, можно предполагать, что определенный вклад в ИЛ модификацию свойств V_2O_5 связан с частичным восстановлением оксида. Необходимо, однако, отметить, что при ИЛ обработке с малыми дозами ($W \sim 3 \text{ мкКл/см}^2$ — см. рис. 1, кривая 2) происходит не увеличение поглощения, а — наоборот — некоторое его уменьшение (рост пропускания). Нам представляется, что этот эффект может быть обусловлен ИЛ распылением (т.е. уменьшением d) пленки. При увеличении W распыление поверхности, разумеется, тоже присутствует, но начинают доминировать процессы модификации объемных свойств. Отметим, однако, что похожая немонотонная зависимость изменения свойств наблюдалась ранее при ИЛ (Ar^+) облучении VO_2 [13]: при $W = 1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ наблюдается рост проводимости материала, а затем ($W = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) — её уменьшение.

Что касается детального механизма модификации свойств $V_2O_5 \cdot nH_2O$ при ИЛ воздействии,

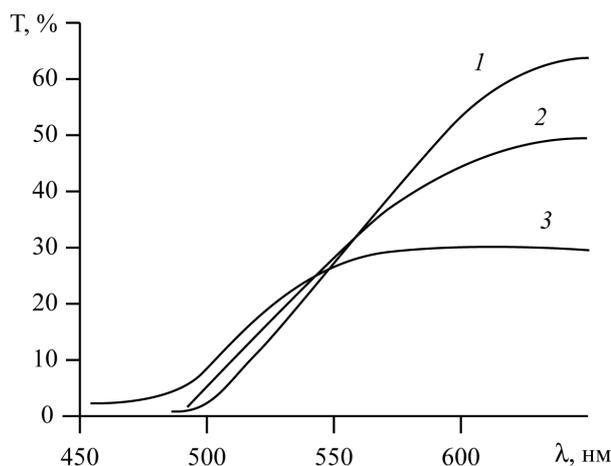


Рис. 2. Зависимость коэффициента пропускания от длины волны для исходной (1) и термообработанной (2, 3) плёнок гидратированного пентаоксида ванадия: 2 — $230 \text{ }^\circ\text{C}$; 3 — $270 \text{ }^\circ\text{C}$

то он, очевидно, связан с целым комплексом процессов (удаление воды, восстановление оксида, кристаллизация), которые могут протекать одновременно. При этом в зависимости от дозы облучения, тот или иной процесс может превалировать, что и приводит к тому или иному результату в наблюдаемой модификации свойств. Важно подчеркнуть, что хотя при ИЛ может происходить нагрев образцов [13], нетермические процессы также важны, что является следствием специфичности взаимодействия плазмы с веществом [1].

Далее мы исследовали возможность восстановления V_2O_5 в низкотемпературной плазме водорода без дополнительного нагрева образцов, т.е. практически при комнатной температуре. Перед плазменной обработкой образцы $V_2O_5 \cdot nH_2O$ подвергались предварительной термообработке с целью их дегидратации.

Было установлено, что при обработке в СВЧ водородной плазме происходит эффективное восстановление V_2O_5 . Об этом свидетельствовало резкое уменьшение удельного сопротивления образцов. Кроме того, наблюдалось изменение цвета пленок после плазменной обработки. Относительно толстые пленки (т.е. когда интерференционные эффекты не играют заметной роли) V_2O_5 имеют коричневато-желтый цвет, тогда

как все низшие оксиды ванадия имеют цвета от черно-серого до темно-синего. Именно такая модификация оптических свойств и происходила в результате плазменного воздействия.

Для исследования влияния параметров процесса на степень восстановления была проведена серия экспериментов, в которых варьировались давление p , время воздействия t и расстояние между активной зоной разряда и образцом. Было установлено, что, изменяя эти параметры, можно получить практически любой из низших оксидов ванадия (что фиксировалось по особенностям в температурных зависимостях электропроводности при определенных T_i — см. табл. 1). Некоторые примеры представлены на рисунках 3 и 4. На рис. 3 показана температурная зависимость сопротивления R одного из образцов после обработки в плазме. Зависимость $R(T)$ для данного образца соответствует, по-видимому, фазе V_6O_{11} ($T_i = 170$ К).

Температурная зависимость сопротивления еще одного из образцов после обработки в плазме и последующего вакуумного отжига (300°C) представлена на рис. 4 (кривая 1). Данный образец представляет собой смесь фаз с высоким содержанием нестехиометричного (с избытком кислорода) V_2O_3 поскольку в $V_2O_{3+\delta}$, также как и

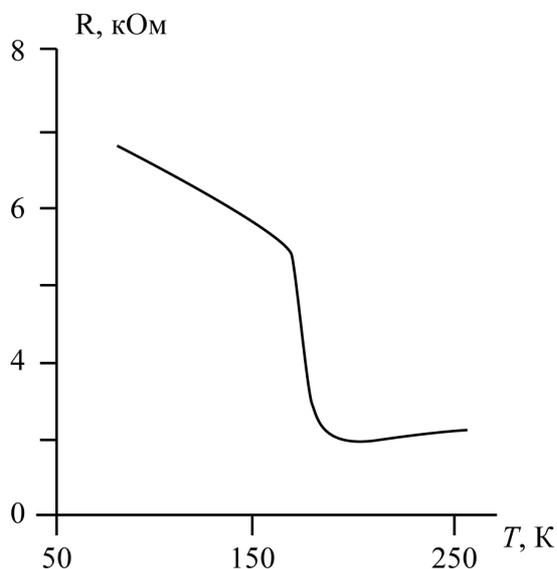


Рис. 3. Температурная зависимость сопротивления образца – плёнки оксида ванадия, подвергнутой плазменной обработке ($t = 1$ мин). Зависимость $R(T)$ для данного образца соответствует фазе, скорее всего V_6O_{11} ($T_i = 170$ К).

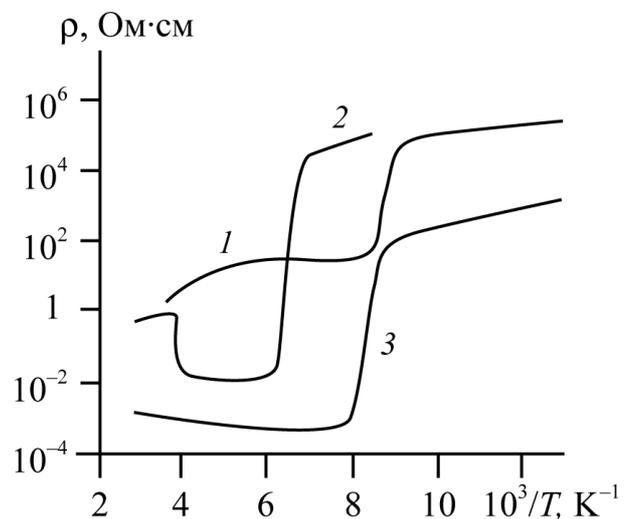


Рис. 4. Температурные зависимости удельного сопротивления образца оксида ванадия после обработки в плазме и последующего вакуумного отжига при $T = 300^\circ\text{C}$ (1). Для сравнения представлены зависимости $\rho(T)$ монокристаллов V_2O_3 , легированных хромом и титаном [3, 5]: 2 — $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, $x = 0,012$; 3 — $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$, $x = 0,01$

в $(V_{1-x}T_x)_2O_3$ (рис. 4, кривая 3) происходит понижение T_i [3, 5]. Мы полагаем, что оптимизацией параметров (и, возможно, дополнительной термообработкой) можно добиться получения чистых, стехиометричных пленок любого низшего оксида ванадия. При временах обработки меньше 1 мин. происходит, по-видимому, регидратация образцов, т.к. в них наблюдается внутренний электрохромный эффект [10, 11], что свидетельствует о присутствии водорода. Отметим, что возможность гидрогенизации (легирования водородом), например, AsGa в аналогичных условиях показана в [14].

На рис. 5 (кривая 1) представлена зависимость $R(T)$ для образца, полученного при обработке пленки V_2O_5 в водородной плазме в следующих условиях: $p = 100$ Па, $t = 2-3$ мин., а образец располагался в центре разряда. Такая зависимость сопротивления от температуры не наблюдалась ранее ни в одном из оксидов ванадия, в том числе — в легированных и со значительными отклонениями от точного стехиометрического состава в пределах области гомогенности. Отметим, что в области высоких температур зависимость $R(T)$ имеет полупроводниковый характер, который при $T < T_m \approx 100$ К сменяется резким падением сопротивления почти на два порядка (для $d \sim 5$ мкм удельное сопротивление при $T = 20$ К по порядку величины составляет $\rho \approx 0,1$ Ом·см).

Подобная зависимость $R(T)$ характерна для недодопированных ($\delta > 0,1$) высокотемпературных сверхпроводников типа $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, а также для материалов с «инверсным» ПМИ, когда металлическая фаза является не высокотемпературной (как обычно), а низкотемпературной. К таким материалам относятся, например, $NiS_{2-x}Se_x$, манганиты редкоземельных элементов с гигантским магнитосопротивлением (КМС) (см. рис.5, кривая 2), монооксид европия, $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ и некоторые другие [3—5, 15]. Например, в легированном хромом V_2O_5 такой переход (помимо обычного ПМИ при 150 К — см. табл.1) происходит при температуре $T_{i2} = 200-400$ К (рис. 4, кривая 2), в зависимости от концентрации Cr, т.е. при значительно более высоких температурах, чем T_m .

Механизм инверсного ПМИ в сильно легированных магнитных полупроводниках при изменении типа магнитного упорядочения или при его разрушении состоит в следующем [15]. Радиус орбиты электрона на доноре в ферромагнитном полупроводнике при конечных температурах

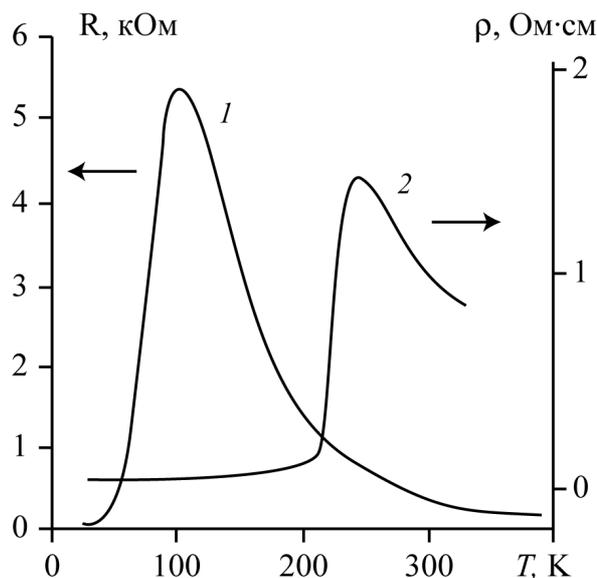


Рис. 5. Температурные зависимости сопротивления: 1 — для образца оксида ванадия после обработки в водородной плазме ($p = 100$ Па, $t = 2$ мин.); 2 — для манганита $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ [16]

меньше, чем при $T = 0$ из-за увеличения намагниченности в окрестности донора, которая устанавливается благодаря косвенному обмену между d -спинами через электрон донора. Разность между средней по кристаллу намагниченностью и локальной намагниченностью в окрестности донора максимальна при температурах, близких к температуре магнитного упорядочения T_c . Следовательно, если при $T = 0$ критерий Мотта [5] выполнен, он может перестать выполняться в окрестности T_c , и при росте температуры должен происходить переход из металлического в изолирующее состояние. Обзор других моделей ПМИ в КМС-манганитах содержится в [16]; все они так или иначе основаны на учете магнитных взаимодействий.

Многие соединения переходных и редкоземельных элементов проявляют также кроссовер типа проводимости (знака ТКС) при определенной температуре T_m . В медно-оксидных высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП), а также в целом ряде других анизотропных слоистых соединений проводимость вдоль слоев монотонно уменьшается с ростом температуры, тогда как проводимость перпендикулярно слоям демонстрирует металлическое поведение лишь при $T < T_m = (50 \div 200)$ К, а при $T > T_m$ ведет себя так же, как в полупроводнике (возрастает при

повышении температуры). Общепринятого теоретического объяснения температурной зависимости проводимости таких сильно коррелированных металлов [17] в настоящее время не существует.

Таким образом, на основании представленных результатов можно предположить, что в образцах V_2O_5 , подвергнутых обработке в низкотемпературной водородной плазме, реализуется фазовый переход в металлическое состояние при температуре ниже $T_m \approx 100$ К. Альтернативный вариант объяснения такой зависимости (рис. 5) $R(T)$ может быть связан с поляронной проводимостью, характерной для V_2O_5 [3, 18]. В этом случае минимум в температурной зависимости подвижности и, соответственно, максимум $\rho(T)$ — при $T_m \sim T_D/2$ (T_D — температура Дебая) обусловлен рассеянием на фононах [5].

Что касается фазового состава этих образцов, то в данном случае возможно образование нового, ранее неизвестного соединения типа водородной бронзы одного из низших оксидов ванадия $H_x V_n O_{2n-1}$. Отметим, что водородные бронзы VO_2 и V_2O_5 известны давно и достаточно хорошо изучены [18]. В то же время, низшие оксиды ванадия в этом отношении изучены значительно меньше, и в литературе практически отсутствуют данные на эту тему. Более детальное исследование состава, структуры и свойств данного соединения, равно как и механизма температурной зависимости проводимости с максимумом $\rho(T)$, представляет безусловный интерес и является предметом дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате работы установлено, что воздействие низкотемпературной плазмы и ионно-лучевого облучения приводит к существенной модификации электрических и оптических свойств $V_2O_5 \times nH_2O$, что связано с целым комплексом процессов (удаление воды, восстановление оксида, кристаллизация), которые могут протекать одновременно.

В частности, показана возможность эффективного восстановления пентаоксида ванадия в СВЧ водородной плазме и при ИЛ обработке с образованием нестехиометрического V_2O_{5-x} или низших оксидов ванадия. Процесс восстановления в водородной плазме осуществляется при гораздо более низких температурах и за более короткое время (несколько минут), чем при обычном отжиге.

При восстановлении в СВЧ водородной плазме обнаружена новая, ранее неизвестная фаза оксида

ванадия (возможно типа $H_x V_n O_{2n-1}$), характеризующаяся необычной зависимостью сопротивления от температуры с максимумом при $T_i \approx 100$ К.

Отметим также, что исследования плазменной и ионно-лучевой модификации V_2O_5 актуальны с точки зрения синтеза VO_2 и других низших оксидов ванадия. Представленные результаты позволяют предполагать, что такой синтез возможен за счет восстановления V_2O_5 при ионной бомбардировке и при обработке в низкотемпературной плазме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lieberman M.A., Lichtenberg A.J.* Principles of Plasma Discharges and Material Processing, John Wiley & Sons, Inc. New York. 1994.
2. *Van Zant P.* 1997 Microchip Fabrication 3rd ed (New York: McGraw-Hill), Merhary L, Gonsalves K E, Hu Y, He W, Huang W-S, Angelopoulos M, Bruenger W H, Dzionk C and Torkler M 2002 Microelectron. Eng. 63 391.
3. *Rao C.N.R.* Transition metal oxides. // Annu. Rev. Phys. Chem. 1989. V. 40. P. 291—326; Rao C.N.R., Raveau B. Transition Metal Oxides: Structure, Properties and Synthesis of Ceramic Oxides. New-York, Wiley — VCH. 1998. 873 p.
4. *Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А.* Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. Л.: Наука. 1979. 189 с.
5. *Mott H.Ф.* Переходы металл-изолятор. М: Наука. 1979. 344 с.
6. *Chudnovskiy F., Luryi S. and Spivak B.* 2002 Future Trends in Microelectronics: the Nano Millennium; Part II: The Future Beyond Silicon and S Luryi, T M Xu and A Zaslavky (New York: Wiley) pp 148—55.
7. *Jerominek H., Picard F., Vincent D.* Vanadium oxide films for optical switching and detection // Optical Engineering. 1993. V. 32. № 9. P. 2092—2099.
8. *А.Л. Пергамент, Г.Б. Стефанович, С.Н. Кузнецов, Е.Л. Казакова.* «Влияние СВЧ водородной плазмы на свойства пленок оксида ванадия». Материалы конференции по физике низкотемпературной плазмы ФНТП-2001, Петрозаводск, 2001, Т. 2, С. 173—177.
9. *А. А. Величко, Е. Л. Казакова, Д. О. Кикалов, Н. А. Кулдин, А. Л. Пергамент, Г. Б. Стефанович, Д. Г. Стефанович.* Электронно-лучевая модификация свойств оксидов переходных металлов // Конденсированные среды и межфазные границы. 2004. Т. 6. № 4. С. 336—339.

10. *Е. Л. Казакова, Л. А. Луговская, А. Л. Пергамент, Г. Б. Стефанович.* Электронные и ионные процессы в гидратированном пентаоксиде ванадия // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т. 5. № 2. С. 187—192.
11. *A.L. Pergament, E.L. Kazakova and G.B. Stefanovich.* Optical and electrical properties of vanadium pentoxide xerogel films: modification in electric field and the role of ion transport // *Jurnal of Physics D: Applied Physics*. 2002. V. 35. P. 2187—2197.
12. *Гаврилюк А.И., Рейнов Н.М., Чудновский Ф.А.* Фото- и термохромизм в аморфных пленках V_2O_5 // Письма в ЖТФ. 1979. Т. 5. № 20. С. 1227—1230.
13. *В.Г. Мокеров, А.Р. Бегишев, А.С. Игнатьев* «Локализация 3d электронов в твердых растворах $VO_2 + Ar$ » // ФТТ. 1981. Т. 23. В. 4. С. 983—988.
14. *Анисимов В. В., Демкин В. П., Квинт И. А. и др.* Микролегирование приповерхностных слоев арсенида галлия ионами водорода // ЖТФ. 2000. Т. 70. № 2. С. 118—120.
15. *Нагаев Э.Л.* Переходы Мотта в сильно легированных магнитных полупроводниках // ФТТ. 1998. Т. 43. № 3. С. 433—437.
16. *Изюмов Ю.А., Скрябин Ю.Н.* Модель двойного обмена и уникальные свойства манганитов // УФН. 2001. Т. 171. № 2. С.121 — 148.
17. *Valla T., Jonson P. D., Yosof Z., Wellst B., Li Q., Loureiro S. M., Cava R. J. et. al.* Coherence-incoherence and dimensional crossover in layered strongly correlated metals // *Nature*. 2002. V. 417. № 6889. P. 627—630.
18. *Волков В.Л.* Фазы внедрения на основе оксидов ванадия. — Свердловск: УНЦ АН СССР. 1987. 180 с.

УДК: 539.216

ФОРМИРОВАНИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ В ВАКУУМЕ ДИСКРЕТНЫХ НАНОСТРУКТУР

© 2005 В.М. Иевлев*, Е.В. Шведов**

* Воронежский государственный университет

** Воронежский государственный технический университет

Поступила в редакцию: 6.05.05

Методом численного решения системы кинетических уравнений исследуются закономерности кластерообразования в процессе вакуумной конденсации из однокомпонентной паровой фазы. Получены графики распределения по размерам кластеров от единиц до нескольких сотен атомов. Показана возможность разделения областей слоевого и трехмерного роста в координатах температура-скорость конденсации. Определены области преимущественного зарождения на активных центрах — точечных дефектах кристаллической подложки и статистического зарождения. Показано, что экспериментально наблюдаемое двухмодальное распределение островков по размерам может быть обусловлено неодинаковыми скоростями роста кластеров на активных центрах и бездефектных участках поверхности.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее гибких способов создания дискретных наноструктур является вакуумная конденсация на поверхность твердого тела. Выполненные в последние годы с использованием сканирующей зондовой микроскопии (АСМ, СТМ) исследования начальных стадий роста конденсированных в вакууме пленок показывают, что дискретное зарождение свойственно не только (как это считалось ранее) для так называемых систем со слабой связью (металлы, полупроводники на диэлектриках), но и для систем с сильной связью металл-металл [1—3], полупроводник-полупроводник [4, 5]. При определенных условиях дискретное зарождение со слоевым ростом островков возможно и при автоэпитаксии [6]. Приведем несколько примеров.

В системе Ag/Pt(111) при степени покрытия подложки 0,12 монослоя (МС) и температуре $T = 80—110$ К серебро конденсируется в виде трехмерных дендритных островков [1]. Линейная зависимость плотности насыщения островков (N_s) от температуры в координатах $\lg N_s - 1/T$ дает основание полагать, что даже при низких температурах поверхностная диффузия является основным процессом, определяющим плотность островков, что не свойственно системам с сильной связью металл-

металл. Аррениусовская зависимость $N_s(T)$ на ранних стадиях конденсации наблюдалась также для систем Fe/Fe(100), Cu/Cu(100) и Pt/Pt(111) [7].

Интересные результаты получены в работе [2] при конденсации Co на поверхность Cu(001). Атомы кобальта замещали атомы меди в верхнем слое подложки, вытесняя их на поверхность, в результате чего протекал процесс кластерообразования из двухкомпонентного двумерного пара, причем внедренные атомы кобальта играли роль активных центров зародышеобразования для адсорбированных атомов кобальта. Возрастание числа активных центров в процессе конденсации приводило к двухмодальному распределению кластеров по размерам. В системе Co/Cu(100) первая порция адсорбированных атомов кардинально перестраивает «посадочную площадку» для основного конденсата. Ни одна из существующих теоретических моделей зарождения и роста островковых пленок не учитывает вероятность протекания таких процессов.

Начальный рост пленок Cr на Cu(001) [3] характеризуется образованием многослойных островков. Покрытие подложки, равное 90%, достигается при конденсации количества хрома, эквивалентного 4 МС.

Можно привести большое количество примеров, которые свидетельствуют о том, что став-

шее классическим разделением начальных стадий зарождения на механизмы Ван-дер-Мерве (последовательный рост), Фольмера и Вебера (островковый рост) и Крастанова-Странского (островковый рост после образования одного или нескольких монослоев конденсата) не учитывает всего многообразия экспериментально наблюдаемых явлений.

Кроме того, в теоретических моделях зарождения и роста островковых пленок остаются до конца не объясненными такие известные эффекты как двухмодальное распределение зародышекластеров по размерам или аномально резкое уменьшение плотности насыщения зародышей при высоких температурах подложки [8].

Поэтому вопрос о кинетических закономерностях зародышеобразования (кластерообразования) при вакуумной конденсации имеет более общее значение, чем это считалось ранее.

Стадии зарождения и роста островковых пленок наиболее детально, т.е. с учетом всех основных атомных процессов на поверхности кристалла, могут быть описаны системой кинетических уравнений скоростей. Впервые такого рода уравнения были применены Цинсмайстером [9, 10], Венейблесом [11, 12] и усовершенствованы в ряде последующих теоретических работ [13—15]. Для получения аналитических решений кинетических уравнений использовались упрощающие предположения относительно степени пересыщения, размера критического зародыша, энергетических характеристик процесса зародышеобразования. Ограничение числа уравнений для получения аналитических решений исключало возможность расчета распределения кластеров в широком диапазоне размеров. Применение численных методов решения позволяет рассчитать кинетику роста кластеров от единиц до нескольких сотен атомов.

В данной работе обсуждаются результаты численного решения системы кинетических уравнений, описывающих процесс кластерообразования при вакуумной конденсации из однокомпонентного пара на кристаллическую подложку.

СИСТЕМА КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ

Для описания кинетики процесса используется модифицированная система уравнений скоростей образования и роста кластеров до i -го размера [16, 17]:

$$\frac{dN_1}{dt} = R \cdot (1 - \theta) - 2\alpha_1 \cdot D \cdot N_1^2 - N_1 \cdot D \sum_{i=2}^n \alpha_i N_i + 2 \frac{N_2}{\tau_2} - \alpha_1 \cdot R \cdot \frac{N_1}{N_0}$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \alpha_1 \cdot D \cdot N_1^2 + \alpha_1 \cdot R \cdot \frac{N_1}{N_0} - \alpha_2 \cdot D \cdot N_1 \cdot N_2 - \frac{N_2}{\tau_2} - \alpha_2 \cdot R \cdot \frac{N_2}{N_0}$$

$$\frac{dN_3}{dt} = D \cdot (\alpha_2 \cdot N_1 \cdot N_2 - \alpha_3 \cdot N_1 \cdot N_3) - R \cdot \frac{(\alpha_2 \cdot N_2 - \alpha_3 \cdot N_3)}{N_0}$$

$$\frac{dN_i}{dt} = D \cdot (\alpha_{i-1} \cdot N_1 \cdot N_{i-1} - \alpha_i \cdot N_1 \cdot N_i) + R \cdot \frac{(\alpha_{i-1} \cdot N_{i-1} - \alpha_i \cdot N_i)}{N_0}$$

$$\frac{dN_n}{dt} = \alpha_{n-1} \cdot D \cdot N_1 \cdot N_{n-1} + R \cdot \frac{\alpha_{i-1} \cdot N_{n-1}}{N_0} \quad (1)$$

Здесь:

R ($\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) — скорость поступления атомов из пара;

$\theta = \frac{\sum_{i=1}^n \alpha_i N_i}{N_0}$ — степень покрытия поверхности кристалла;

N_i (см^{-2}) — плотность кластеров размера i ;

α_i — числа захвата отдельных атомов кластерами i -размера из двумерного пара и из потока;

N_0 (см^{-2}) — плотность мест адсорбции на поверхности кристалла-подложки;

$D = c^2 \cdot v \cdot \exp\left(-\frac{E_{dif}}{kT}\right)$ — коэффициент поверхностной диффузии адсорбированных атомов;

c — длина диффузионного прыжка (постоянная решетки кристаллической подложки);

$\alpha_i \cdot D \cdot N_1 \cdot N_i$ — скорость изменения плотности кластеров, состоящих из i атомов за счет присоединения к ним адатомов в процессе поверхностной диффузии;

$\tau_2 = \frac{1}{v} \cdot \exp\left(\frac{E_{dis}}{kT}\right)$ — время жизни двухатомного кластера;

E_{dis} — энергия диссоциации пары атомов;

$2 \frac{N_2}{\tau_2}$ — скорость распада пары с образованием

двух адатомов;

$\alpha_i \cdot R \cdot \frac{N_i}{N_0}$ — скорость изменения плотности

кластеров, состоящих из i атомов за счет прямого попадания атомов из пара.

Представленная система уравнений моделирует кинетику дискретного зародышеобразования для систем с относительно слабой связью конденсат-подложка, когда трехмерные кластеры, состоящие из i -атомов, растут за счет притока из двумерного пара адатомов и за счет атомов, конденсированных непосредственно на кластер. В системе уравнений учитывается вероятность следующих конкурирующих процессов для отдельных атомов: захват мигрирующего атома кластером любого размера; встреча с другим адатомом (образование пар); прямое попадание атома на кластер или адатом непосредственно из потока. Распад кластеров учитывается введением скорости их диссоциации. Процесс десорбции атомов можно не учитывать, поскольку конденсация в исследуемом диапазоне температур подложки считается полной.

Малоатомные кластеры могут быть двухмерными до некоторых размеров, выше которых они становятся трехмерными вследствие увеличения числа атомных слоев. В работе [18] методом молекулярной динамики оценивалась зависимость критического числа атомов в кластере, при котором происходит его переход от двухмерного к трехмерному, от соотношения параметров парных потенциалов, описывающих взаимодействие конденсат-

конденсат и конденсат-подложка. Это позволяет точнее рассчитывать степень заполнения поверхности подложки на начальных стадиях конденсации. Согласно расчётам [18], критический размер составляет 55—60 атомов. Нами принимается, что при дальнейшем росте кластера до полусферической площади, занимаемая кластером, не изменяется. Последующий рост кластера происходит с сохранением полусферической формы. Для сравнения приводятся результаты расчетов, в которых уже малоатомные кластеры формировались трехмерными.

Численные решения системы (1) представлены в виде графиками зависимости поверхностной плотности кластеров, состоящих из i атомов, от времени (рис. 1) и распределения кластеров по размерам (рис. 2).

На рис. 1. показаны кинетические кривые для следующих параметров конденсации: $E_{dif} = 0,5$ эВ, $T = 300$ К, $R = 10^{17}$ см⁻²с⁻¹. Наличие максимума на зависимости $N_i(t)$ связано с наступлением момента, когда скорость перехода кластеров размера i в кластеры размера $i + 1$ начинает преобладать над скоростью образования кластеров i -го размера.

Кривые распределения кластеров по размерам сильно различаются (рис. 2, графики — а, б) даже для конденсатов с близкими значениями энергии активации поверхностной диффузии для прочих равных условий конденсации. С увеличением подвижности адатомов растет скорость их присоединения к растущим кластерам. Таким образом, для меньших значений E_{dif} увеличивается средний размер кластеров и уменьшается их общая плотность. То же самое происходит при уменьшении R (рис. 2, график — с) или повышении T (рис. 2, график — д).

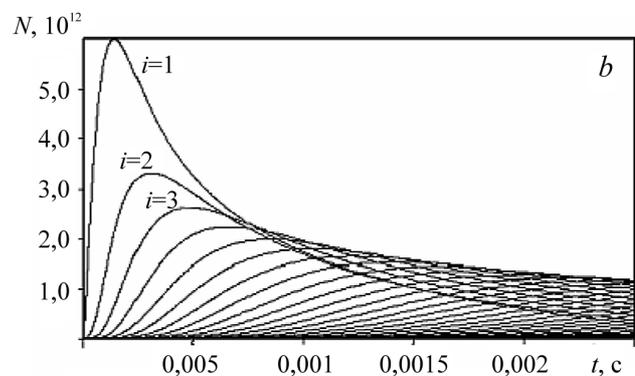
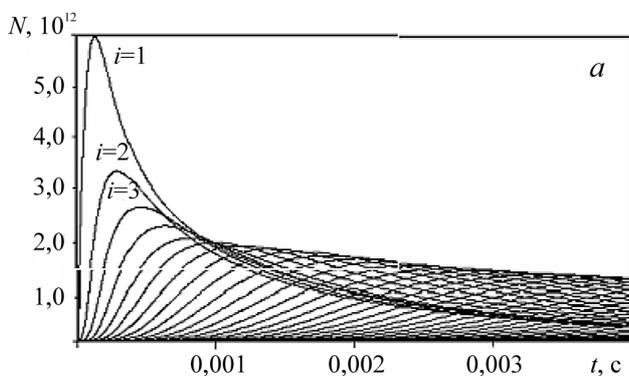


Рис. 1. Зависимость плотности кластеров (N , см⁻²) i -размера от времени конденсации (t): а — для трехмерных кластеров; б — для двухмерных до $i = 60$

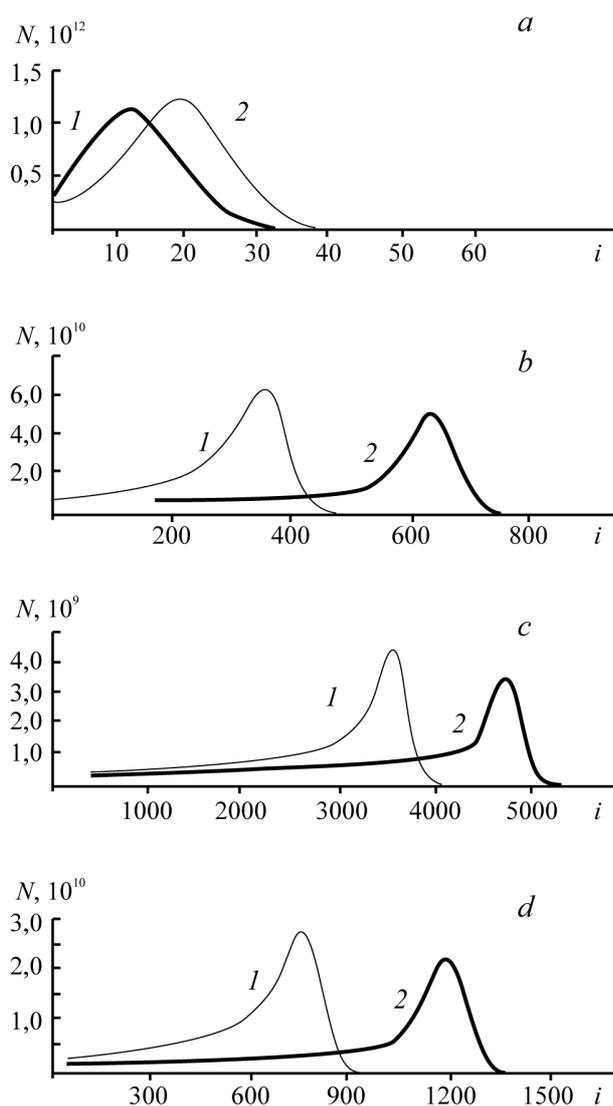


Рис. 2. Графики распределения кластеров по размерам. *a* — $E_{dif} = 0,5$ эВ; $T = 300$ К; $R = 10^{17}$ см⁻²с⁻¹; *b* — $E_{dif} = 0,4$ эВ; $T = 300$ К; $R = 10^{17}$ см⁻²с⁻¹; *c* — $E_{dif} = 0,5$ эВ; $T = 300$ К; $R = 10^{14}$ см⁻²с⁻¹; *d* — $E_{dif} = 0,5$ эВ; $T = 400$ К; $R = 10^{17}$ см⁻²с⁻¹. 1 — трехмерные кластеры; 2 — двумерные до $i = 60$

РАЗДЕЛЕНИЕ ОБЛАСТЕЙ ТРЕХМЕРНОГО И ПСЕВДОСЛОЕВОГО РОСТА

При низких R и высоких T коалесценция наступает при степенях заполнения порядка одного монослоя. С учетом существования зоны захвата по периметру растущего кластера и двумерной формы малоатомного (до нескольких десятков атомов) кластера образование новых зародышей-кластеров может прекратиться при степени заполнения менее одного монослоя.

Метод кинетических уравнений скоростей позволяет разделить области псевдослоевого и трехмерного (шероховатого) фронта роста в координатах $R-T$. В качестве критерия этого разделения в данной работе выбрано отношение чисел атомов в плоских кластерах к общему числу сконденсированных атомов (M). Принимается, что если $M > 0,5$, то реализуется слоевой рост, если $M < 0,5$ — трехмерный.

На рис. 3 показаны положения границ разделения областей псевдослоевого и трехмерного роста пленки в координатах $R-T$ для различных значений энергии активации поверхностной диффузии адатомов.

Область выше кривой для конкретного значения E_{dif} соответствует трехмерному росту, ниже — псевдослоевому. Из графиков (рис. 3.) следует, что для большинства систем с относительно слабой связью ($E_{dif} < 0,6$ эВ) при обычно используемых скоростях конденсации ($10^{16}—10^{17}$ см⁻²с⁻¹) следует ожидать образования трехмерных кластеров уже при 300 К.

КЛАСТЕРООБРАЗОВАНИЕ НА АКТИВНЫХ ЦЕНТРАХ

Во многих работах установлено, что дефекты поверхности кристаллической подложки являются центрами преимущественного зарождения сконденсированной фазы. Плотность насыщения островков резко возрастает при увеличении примеси в объеме кристалла [19] или на его поверхности [20], а также при увеличении плотности собственных точечных дефектов подложки в результате облучения рентгеновскими

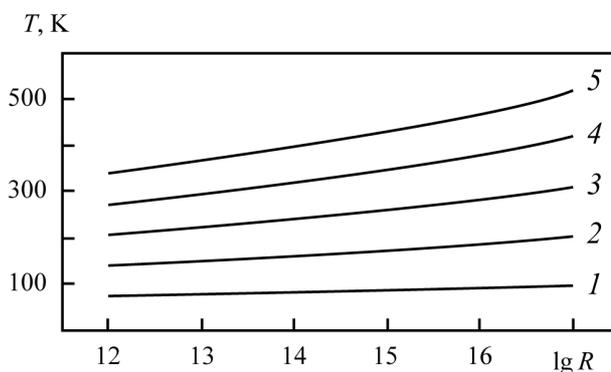


Рис. 3. Положение линий разделения областей слоевого (ниже) и трехмерного (выше линии) роста для значений E_{dif} от 0,2 (1) до 1 (5) эВ с шагом 0,2 эВ, кластеры двумерные до $i = 60$

или γ -лучами [21—23]. Равновесная плотность вакансий в ионных монокристаллах составляет при комнатной температуре 10^{11} — 10^{12} см⁻², что по порядку величины соответствует наблюдаемой экспериментально плотности островков. В общем случае в теоретической модели целесообразно учитывать вклад активных центров в процесс зародышеобразования при вакуумной конденсации.

Для учета процесса образования кластеров на активных центрах — точечных дефектах поверхности подложки, в систему (1) добавляются новые уравнения [24]:

$$\begin{aligned} \frac{dN_{def}}{dt} &= -b_0 \cdot D \cdot N_1 \cdot N_{def} - b_0 \cdot R \cdot \frac{N_{def}}{N_0} \\ \frac{dN_j}{dt} &= b_{j-1} \cdot D \cdot N_1 \cdot N_{j-1} + b_{j-1} \cdot R \cdot \frac{N_{j-1}}{N_0} - \\ &\quad - b_j \cdot D \cdot N_1 \cdot N_j - b_j \cdot R \cdot \frac{N_j}{N_0} \\ \frac{dN_n}{dt} &= b_{n-1} \cdot D \cdot N_1 \cdot N_{n-1} + b_{n-1} \cdot R \cdot \frac{N_{n-1}}{N_0} \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь:

$(-b_0 D \cdot N_1 \cdot N_{def}^2)$ — скорость изменения плотности активных центров за счет захвата мигрирующих по поверхности адатомов;

$\left(-b_0 \cdot R \cdot \frac{N_{def}}{N_0}\right)$ — скорость изменения плотности активных центров за счет прямого попадания атома из пара;

$(b_{j-1} \cdot D \cdot N_1 \cdot N_{j-1})$ — скорость изменения плотности кластеров, зародившихся на дефектах, за счет присоединения адатомов;

$\left(b_{j-1} \cdot R \cdot \frac{N_{j-1}}{N_0}\right)$ — скорость изменения плотности кластеров, зародившихся на дефектах за счет прямого попадания атомов из пара.

Выражение для степени покрытия кристалла-подложки теперь запишется в виде:

$$\theta = \frac{\sum_{i=1}^n a_i \cdot N_i + \sum_{j=0}^n b_j \cdot N_j}{N_0},$$

где: a_i и b_j — числа захвата отдельных атомов из двумерного пара и из потока кластерами, которые зародились на бездефектных участках поверхно-

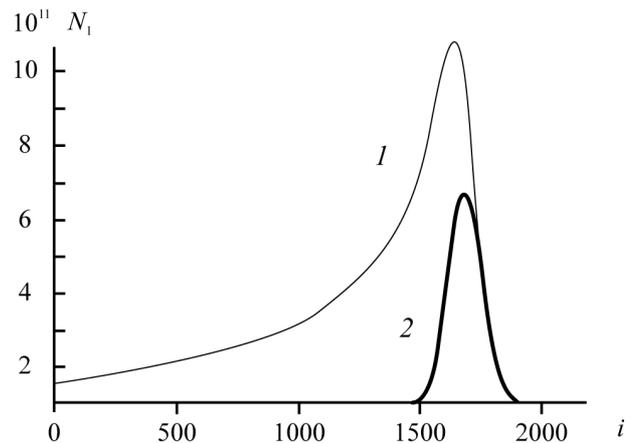


Рис. 4. Графики распределения кластеров по размерам: 1 — кластеры, возникшие на бездефектных участках подложки, 2 — на активных центрах; i — число атомов в кластере; $R = 10^{17}$ см⁻²с⁻¹; $E_{def} = 0,7$ eV; $T = 600$ K; $N_{def} = 10^{12}$ см⁻²

сти и на участках, содержащих активные центры, соответственно; $b_{j=0}$ — число захвата свободного активного центра; $N_{j=0}$ — плотность свободных активных центров на поверхности кристалла.

На рис. 4 представлены графики распределения кластеров по размерам при степени заполнения подложки $\theta = 0,9$ с учетом кластерообразования на активных центрах. Из анализа графиков для различных значений R , T и N_{def} следует, что при увеличении температуры пики распределения по размерам смещаются в сторону больших значений i . Одновременно происходит уменьшение общей плотности кластеров на поверхности кристалла. Так как максимальная плотность кластеров, зародившихся на дефектах, равна величине N_{def} то уменьшение плотности насыщения происходит лишь за счет кластеров, зародившихся на бездефектных участках поверхности кристалла-подложки. Таким образом, повышение T или уменьшение R приводит к увеличению доли кластеров, зародившихся на активных центрах.

Рассмотрим конкретную систему металл — щелочно-галоидный кристалл. При относительно низких T (до 200—250 °С) и относительно высоких R (10^{16} — 10^{17} см⁻²с⁻¹) для N_{def} соответствующей равновесной плотности вакансий в ЦГК, кластеры зарождаются преимущественно на бездефектных участках поверхности кристалла-подложки. Повышение температуры ведет к увеличению подвижности адатомов и, как следствие, к смещению распределений в сторону больших раз-

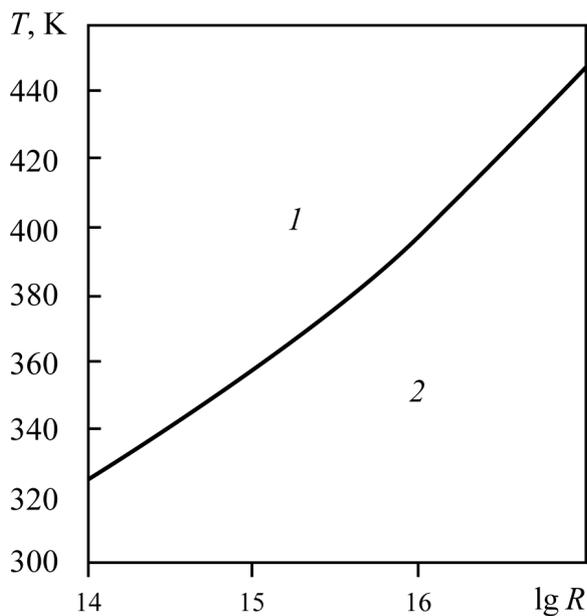


Рис. 5. Разделение областей преимущественного зарождения кластеров на дефектах и бездефектных участках поверхности ($E_d = 0,7$ eV, $N_d = 10^{13}$ см $^{-2}$)

меров и увеличению доли кластеров на дефектах. Дальнейшее повышение температуры (> 300 °C) или увеличение N_{def} приводит к преимущественному зарождению на дефектах подложки.

При некоторой температуре пики распределений по размерам кластеров, зародившихся на дефектах и бездефектных участках поверхности кристалла, становятся равными, а при более высоких температурах зарождение будет происходить преимущественно на активных центрах. Таким образом, для любой системы конденсат-подложка в координатах R – T всегда можно разделить области преимущественного зарождения на дефектах (1 на рис. 5) и бездефектных участках (2). Каждая точка кривой, отвечающая определенной скорости конденсации, соответствует температуре, для которой высота пиков на распределениях кластеров по размерам практически одинакова.

В работах [25, 26] разделение областей было представлено в координатах скорость конденсации — коэффициент поверхностной диффузии, исходя из сравнения времени ожидания атома из пара и времени жизни адатома до захвата дефектом. Разделение областей на основе кривых распределения по размерам является более точным.

Плотность кластеров, образовавшихся на активных центрах, всегда равна исходному значению N_d . Следовательно, можно выбрать интер-

валы значений R и T , в пределах которых плотность насыщения наблюдаемых островков будет постоянной величиной (т. е. доля статистического зарождения пренебрежимо мала). Значения R и T , отвечающие постоянству плотности кластеров-островков, находятся в области 1 на рис. 5. В работе [8] экспериментально установлено, что плотность островков Pd на MgO при скорости конденсации $R \sim 10^{12}$ см $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$ оставалась равной $3,10^{12}$ см $^{-2}$ в интервале температур 300—600 °C. Увеличение скорости конденсации на два порядка также не приводило к изменению плотности островков. Авторы [8] считают, что в этой области значений R и T процесс зарождения на дефектах полностью доминирует над статистическим зарождением.

ДВУХМОДАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КЛАСТЕРОВ ПО РАЗМЕРАМ

В экспериментальных исследованиях островковых пленок часто наблюдается двухпиковое (двухмодальное) распределение островков по размерам [27—30]. Обычно полагают, что двухпиковое распределение — следствие коалесценции, причем коалесценция может начаться как при контакте неподвижных островков, так и на более ранней стадии при заметной подвижности малых островков. Однако, эксперименты по отжигу островковых пленок Au на NaCl [27] показали следующее: не происходило изменение плотности насыщения, если пленки отжигали при температурах их получения; отжиг при более высоких температурах уменьшает количество малых островков и увеличивает количество больших; не все малые островки исчезают даже при длительном отжиге. Такое поведение ансамбля островков невозможно объяснить их подвижностью с зависящим от размера коэффициентом диффузии.

Расчеты показывают, что даже небольшое различие в скорости роста кластеров на начальной стадии конденсации приводит к двухмодальному распределению кластеров по размерам. Различие в скорости роста можно учесть, задавая соответствующие числа захвата (во всех ранее приведенных расчетах ширина зоны захвата равнялась четырем межатомным расстояниям).

На рис. 6 представлены графики распределения кластеров по размерам для $E_{dif} = 0,7$ эВ, $N_{def} = 10^{12}$ см $^{-2}$ и ширины зоны захвата адатомов дефектами принимается в пять межатомных расстояний. Из них следует, что различие размеров

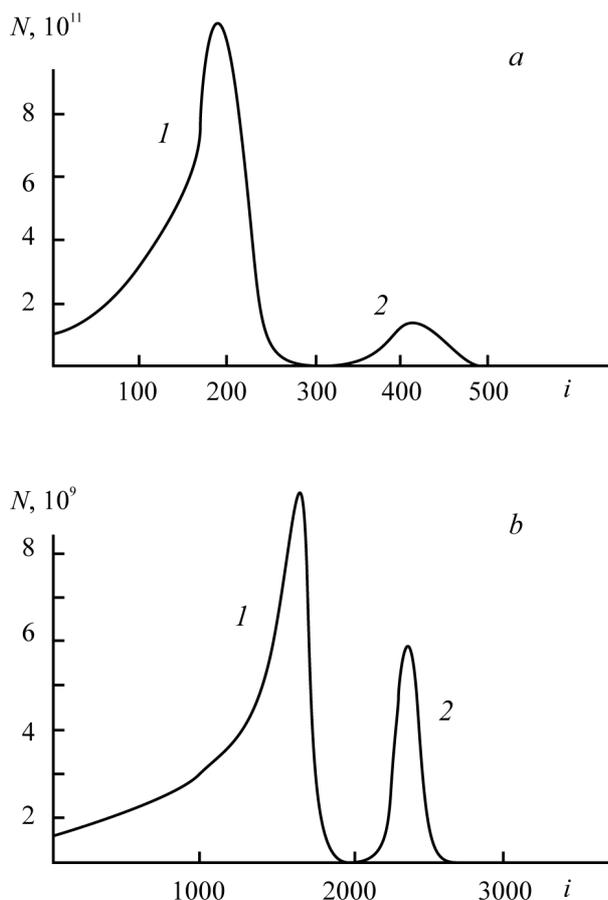


Рис. 6. Графики распределения кластеров по размерам: 1 — кластеры, возникшие на бездефектных участках подложки, 2 — на активных центрах, i — число атомов в кластере, a — $T = 500$, b — 600 К

зон захвата при зарождении на дефектах и бездефектных участках поверхности кристалла-подложки приводит к двухмодальному распределению по размерам.

При отжиге ансамбля островков создаются условия для диффузионной коалесценции (оствальдовское созревание) [31], в результате которой малые островки должны исчезать из распределения. Стабильность двухмодального распределения при высоких температурах отжига может быть следствием наличия электрического заряда определенной части островков, что дает эффект «стабилизации размера» при вакуумной конденсации на ионные кристаллы. [32—34]. В пользу этого предположения можно привести факт неустойчивости двухмодального распределения при отжиге островковой пленки золота на аморфном углероде [35].

Наличие у активных центров электрического заряда (в случае конденсации на сколы ионных кристаллов) может способствовать направленной диффузии к ним адсорбированных атомов за счет дополнительной силы ион-дипольного взаимодействия, в результате чего скорости роста кластеров на активных центрах и образовавшихся в результате статистического зарождения будут различаться.

ВЫВОДЫ

Установлен характер распределения кластеров по размерам. Максимум распределения смещается в сторону больших размеров при возрастании температуры подложки и уменьшении плотности потока атомов из пара. При одинаковых режимах конденсации увеличение энергии активации поверхностной диффузии (разные системы конденсат-подложка) приводит к смещению максимума распределения в сторону меньших размеров кластеров и росту суммарной плотности кластеров.

При учете зародышеобразования на точечных дефектах подложки плотность кластеров и их распределение по размерам на стадии, предшествующей коалесценции, определяется конкурирующими процессами зарождения кластеров на активных центрах и статистического зарождения. На основе кривых распределения по размерам области доминирования одного из указанных процессов над другим четко разделяются в координатах скорость осаждения — температура подложки.

Различие в размерах зон захвата кластеров, зародившихся на дефектах и бездефектных участках поверхности, приводит к двухпиковому распределению по размерам

Работа поддержана грантом Министерства образования и науки РФ «Ведущие научно-педагогические коллективы».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brune H., Bales G.S., Jacobsen J., Boragno C., Kern K. // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. № 8. P. 5991—6006.
2. Nouvertne F., May U., Bamming M., Rampe A., Korte U., Guntherodt G., Pentcheva R., Scheffler M. // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. № 20. P. 14382—14386.
3. Rouyer D., Krembel C., Hanf M., Peruchetti J.C., Bolmont D., Gewinner G. // Surf. Sci. 1995. V. 322. P. 34—40.

4. Леденцов Н.Н., Устинов В.М., Иванов С.В., Мельцер Б.Я., Максимов М.В., Копьев П.С., Бимберг Д., Алферов Ж.И. // УФН. 1996. Т. 166. № 4. С. 423—428.
5. Леденцов Н.Н., Устинов В.М., Шукин В.А., Копьев П.С., Алферов Ж.И., Бимберг Д. // ФТП. 1998. Т. 32. № 4. С. 385—410.
6. Henzlen M. // Surface Science. 1996. V. 357/358. P. 809—819.
7. Bartelt M.S., Günther S., Kopatzki E., Behm R.J. // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. № 7. P. 4099—4104.
8. Haas G., Menck A., Brune H., Barth J.V., Venables J.A., Kern K. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 1105—1108.
9. Zinsmeister G. // Jap. J. Appl. Phys. 1974. Suppl. 2. Pt. 1. P. 545—550.
10. Цинсмайстер Г. Дж. // В кн.: Процессы роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок. Новосибирск. Наука. 1975. Ч. 1. С. 11—16.
11. Venables J.A. // Phil.Mag. 1973. V. 27. P. 697—738.
12. Venables J.A. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 4153—4162.
13. Bartelt M.C., Tringides M.C., Evans J.W. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 13891—13894.
14. Bales G.S., Chrzan D.C. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 6057—6067.
15. Bartelt M.S., Stoldt C.R., Jenks C.J., Thiel P.A., Evans J.W. // Phys. Rev. B. 1999. V.59. № 4. P. 3125—3134.
16. Шведов Е.В., Андрусевич Д.Е. // Вестник ВГТУ. Сер. Материаловедение. 1998. — Вып. 1.3. С. 93—95.
17. Ievlev V.M., Shvedov E.V., Andrusевич D.E. // Phys. Low-Dim. Struct. 1999. V. 11/12. P. 107—114.
18. Иевлев В.М., Москалев Д.В., Шведов Е.В. // Вестник ВГТУ. сер. Материаловедение. 2002. Вып.1.12. С. 65—68.
19. Сокол А.А., Косевич В.М. // Кристаллография. 1969. Т. 14. С. 527—528.
20. Трофимов В. И., Чалых А. Е., Евко Э.И. // ФТТ. 1971. Т. 13. С. 334—336.
21. Косевич В.М., Палатник Л.С., Сокол А.А., Архипов П.П. // ДАН СССР. 1968. Т. 180. № 3. С. 586—588.
22. Ueda R., Inuzuka T. // J. Crystal Growth. 1971. V. 6. P. 79—83.
23. Постников В.С., Иевлев В.М., Аммер В.А., Шведов Е.В. // В сб. Ядерно-радиационная физика и технология. Тула. 1976. С. 69—74.
24. Иевлев В.М., Шведов Е.В., Андрусевич Д.Е. // Тонкие пленки в оптике и электронике. Харьков. 2002. Ч. 1. С. 23—27.
25. Трофимов В.И. Осадченко В.А. Рост и морфология тонких пленок. М. Энергоатомиздат. 1993. 272 с.
26. Трофимов В.И. // В сб. Активная поверхность твердых тел. М. 1976. С. 196—200.
27. Donohoe A.J., Robins J.L. // J.Crystal Growth. 1972. V. 17. P. 70—76.
28. Robins J.L., Donohoe A.J. // Thin Solid Films. 1972. V. 12. P. 255—259.
29. Schmeisser H., Harsdorff M. // Zeitschrift fur Naturforschung. 1970. Т. 25a. P. 1896—1905.
30. Morris W.L., Hines. R.L. // J. Appl.Phys. 1970. V. 41. P. 2231—2235.
31. Кукушкин С. А., Осипов А.В. // УФН. 1998. Т. 168. № 10. С. 1083—1116.
32. Иевлев В.М., Шведов Е.В. // ФТТ. 1978. Вып. 3. № 20. С. 809—811.
33. Шведов Е.В. // Вестник ВГТУ. Сер. Материаловедение. 1996. Вып. 1.1. С. 158—159.
34. Шведов Е.В., Нечаев В.В. // Изв. АН РФ, сер. Физическая. 1997. Т. 61. № 5. С. 959—960.
35. Skofronick J.G., Phillips W.B. // Appl. Physics. 1967. V. 38. № 12. P. 4791—4796.

УДК: 546.86.681:538.973

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ МНОГОСЛОЙНОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ, НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНТАКТОВ К ФОТОПРИЕМНИКАМ НА КВАНТОВЫХ ЯМАХ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР AlGaAs/GaAs

© 2005 В.В. Арбенина*, И.В. Будкин**, Е.Б. Демиденко*, А.А. Мармалюк**

* Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

** ООО «Сигм Плюс»

Поступила в редакцию: 11.10.04

В работе исследовались особенности формирования и характеристики контактов на основе системы многослойной металлизации GaAs/Ni/Au-Ge/Au для фотоприемных устройств на квантовых ямах. На основе измерения контактного сопротивления, исследования микроструктуры и расчетов диффузионных профилей проведен анализ процессов, протекающих на межфазных границах многослойных контактов к гетероструктурам AlGaAs/GaAs. Предложено объяснение влияния диффузионных процессов и структуры слоев металлизации на величину контактного сопротивления и ее воспроизводимость. Рассмотрена возможность формирования контакта с тонким инверсионным слоем, который является вариантом выпрямляющего контакта.

Одной из важнейших проблем, которая стоит перед производителями фотоприемников (ФП) на основе GaAs, является воспроизводимое создание низкоомных омических контактов (ОК), обеспечивающих соединение эпитаксиальной гетероструктуры (ГС) с металлическими токопроводящими элементами приборов и обладающих высокой термической стабильностью и длительным сроком службы.

Поскольку плотность поверхностных состояний в GaAs высокая ($D_s = 1,25 \times 10^{14} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-2}$), то к структурам на его основе создают контакты второго или третьего типов, в которых присутствуют потенциальные барьеры на границе «контакт/полупроводник». На технологическом уровне с целью увеличения воспроизводимости свойств контактов испробовано много различных систем многослойной металлизации. Однако проблема выбора оптимальной контактной системы до сих пор остается нерешенной, не существует общей теории контактов, непонятно, в результате каких процессов омический контакт необратимо переходит в барьер Шоттки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовались особенности формирования и характеристики контактов на основе

системы многослойной металлизации GaAs/Ni/Au-Ge/Au для фотоприемных устройств на квантовых ямах. ГС выращивались методом МОСГЭ в диапазоне температур 750—770 °С при пониженном давлении (рабочее давление в камере реактора 60—70 мм рт. ст.) и состояли из легированных Si до уровня $n = 1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ верхнего (0,5 мкм) и нижнего (1 мкм) контактных слоев n^+ -GaAs, между которыми выращивались 50 периодов сверхрешетки AlGaAs/GaAs: нелегированный барьер $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (45 нм) и квантовая яма из GaAs<Si> (4 нм). Контакты, сформированные на верхнем и нижнем контактных слоях ГС методом термовакuumного испарения (ТВИ) на установке УВН-71П-3 ($T_{\text{подл.}} = 120 \text{ °С}$), состояли из слоя эвтектического состава Au-Ge (12 вес.% Ge), обеспечивающего хорошую адгезию, и слоев Ni и Au, определяющих высокую проводимость контакта: n^+ -GaAs/Ni(30 Å)/Au-Ge(500 Å)/Au(2000 Å) (рис. 1). После напыления контакты вжигались при $T = 420 \text{ °С}$, в атмосфере сухого азота в течение 2 мин.

Для проведения исследований на гетероструктурах, предназначенных для создания ФП, наряду с контактами для измерения ВАХ фотоприемных

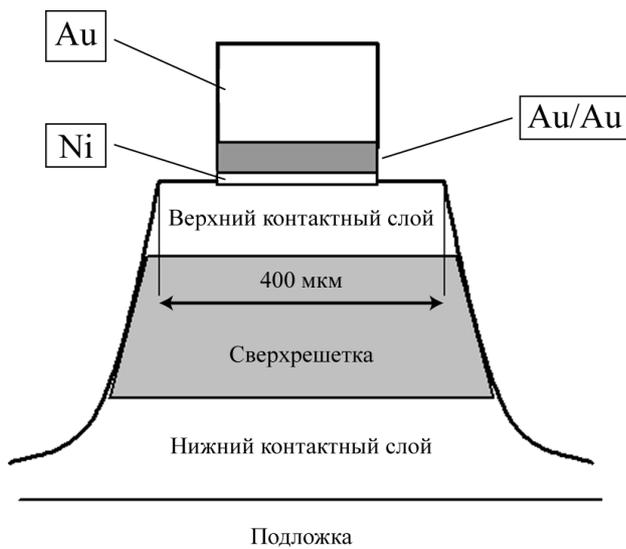


Рис. 1. Конструкция гетероструктуры с контактом для ФП на квантовых ямах

структур, формировались контакты-тесты для определения характеристик контактов. Используя Au-зонды, на установке ПНХТ-1 снимали ВАХ и при условии ее линейности проводили измерение сопротивления между контактами. На основе зависимости $R_{изм.}$ от расстояния между контактами рассчитывали контактное сопротивление (КС) и оценивали изменение характеристик контактных слоев ГС. Такая методика позволяет дополнительно получать информацию о распределении сопротивления контактов по площади гетероструктуры, что имеет важное значение при изготовлении матричных фотоприемников большой площади.

Для выявления микроструктуры слоев металлизации использовали травитель состава: $HNO_3 : HCl : \text{глицерин}$ в соотношении 1 : 1 : 8, позволявший удалять верхние слои Au и наблюдать микроструктуру нижележащих слоев [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по измерению сопротивления контактов и расчету характеристик контактных полупроводниковых слоев приведены в табл.1. Анализ показывает, что среди контактов, сформированных на верхнем и нижнем контактных слоях гетероструктуры, 4—8 % составляют выпрямляющие (барьерные) контакты и наблюдается тенденция к разделению омических контактов на низкоомные и высокоомные, причем в первой группе

контакты с низким КС преобладают, а во второй — составляют только 1/3 часть.

Сопротивление многослойного контакта складывается последовательно из сопротивления всех слоев и потенциальных барьеров на межфазных границах. Как видно из табл. 1, при низком КС ($\sim 10^{-4}$ Ом · см²) рассчитанное сопротивление приконтактной области слоя n^+ -GaAs на 1—2 порядка меньше первоначального значения, которое равно $\approx 6 \times 10^{-3}$ Ом · см при $n \approx 10^{18}$ см⁻³. Увеличение сопротивления контакта сопровождается ростом сопротивления приконтактной области слоя GaAs. Это указывает на определяющую роль в формировании свойств контактов процессов, протекающих на межфазной границе «контакт/GaAs» и структуры слоев металлизации.

На границе «контакт/GaAs» возможны следующие, конкурирующие по влиянию на величину потенциального барьера и электрические характеристики контактного слоя n^+ -GaAs процессы: диффузия Ni из слоя никеля и сильно различающиеся по скоростям диффузия Au (донор) и Ge (амфотерная примесь) из слоя эвтектического состава. Как показали микроструктурные исследования, слои Au-Ge эвтектического состава, осажденные методом ТВИ, обладают сильно неравновесной поликристаллической структурой с большой неоднородностью размеров зерен различного состава. Слои Ni, пересыщенные по содержанию Au после процесса вжигания, имеют дифрагированную структуру, что увеличивает их сопротивление и облегчает граничную диффузию Au и Ge в GaAs. Это приводит к локальной неоднородности фронта диффузии в приконтактной области слоя GaAs, появлению диффузионных клиньев, обогащенных Ge.

Ni проявляет в GaAs акцепторные свойства и склонен к комплексообразованию с Si, в результате чего последний может переходить в электрически неактивное состояние. Ge также может вести себя в GaAs, как мелкий акцептор. Это приводит к развитию в приконтактной области компенсационных процессов.

Благодаря высокой скорости диффузии и, как следствие, высокой концентрации Au в слое GaAs, происходит снижение сопротивления контактного слоя, образование вблизи границы «контакт/GaAs» сильно легированной области и формирование контакта с узким, туннельно-прозрачным потенциальным барьером. Однако если контакт находится в области неоднородности диффузионного фронта, то за счет усиления компенсационных процессов

Результаты измерения КС и расчета характеристик контактных слоев

Тип контакта	Кол-во	$R_{изм.}$, Ом	Контактное сопротивление, Ом · см ²	Оценка характеристик контактных слоев		
				ΔR , Ом/мкм	ρ , Ом·см	n , см ⁻³
¹ Верхний	64 %	16±2	(1,44±0,22)·10 ⁻⁴	0,047±0,005	7·10 ⁻⁵	~1,5·10 ²⁰
	10%	76,5±3,8	(6,89±0,34)·10 ⁻⁴	0,286±0,014	4,5·10 ⁻⁴	~2,5·10 ¹⁹
	8 %	-	Выпрямляющие			
² Нижний	16 %	-	Не измерялось			
	28%	15±7,5	(1,35±0,675)·10 ⁻⁴	0,0435±0,015	~1,3·10 ⁻⁴	~5·10 ¹⁹
	62%	115±75	(1,03±0,65)·10 ⁻³	0,62±0,56	~1,8·10 ⁻³	~3·10 ¹⁸
	4 %	-	Выпрямляющие			
	6 %	-	Не измерялось			

Примечание: сформированы на верхнем (1) и нижнем (2) контактных слоях n^+ -GaAs

при увеличении содержания атомов Ni и Ge в слое n^+ -GaAs концентрация электронов в приконтактной области снижается и сопротивление контакта возрастает. В результате развития этих процессов в приконтактной области может возникать тонкий инверсионный слой — слой р-типа проводимости. Контакт с инверсионным слоем является вариантом выпрямляющего контакта.

Концентрационные профили Ni, Au и Ge в GaAs, рассчитанные по уравнениям объемной диффузии из ограниченного источника при условиях термообработки, подтверждают предложенную модель влияния процессов, протекающих на межфазных границах, и структуры слоев металлизации на контактное сопротивление. Как показывают расчеты, концентрация Ni и Ge $> 10^{18}$ см⁻³ может возникать в слое толщиной не более ~ 2—3 нм у межфазной границы.

Следствием сложной картины, возникающей на границе «контакт/GaAs» в результате наложения различных диффузионных процессов, является большой разброс значений КС, особенно в группе нижних контактов, что можно связать и с большей дефектностью нижнего контактного слоя n^+ -GaAs. В этой группе контактов чаще возникают резкие скачки сопротивления на зависимости $R_{изм.}$ от расстояния между контактами, которые

можно объяснить попаданием в область контакта такого дефекта структуры эпитаксиального слоя, как дислокация. При образовании вокруг дислокации примесных атмосфер атомы Au, Ni и Si переходят в электрически неактивную форму, и сопротивление контакта возрастет.

На основе измерения контактного сопротивления, исследования микроструктуры и расчетов диффузионных профилей проведен анализ процессов, протекающих на межфазных границах многослойной металлизации в системе GaAs/Ni/Au-Ge/Au. Предложено объяснение влияния диффузионных процессов и структуры слоев металлизации на величину контактного сопротивления и ее воспроизводимость. Рассмотрена возможность формирования контакта с тонким инверсионным слоем, являющимся вариантом выпрямляющего контакта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.В. Арбенина, Р.Х. Акчури, Е.Б. Демиденко и др. Особенности формирования микроструктуры и анализ диффузионных процессов в системах металлизации, используемых в технологии лазерных диодов на основе гетероструктур AlGaAs/GaAs // Конденсированные среды и межфазные границы. 2002. Т. 4. № 4. С. 293—298.

УДК: 541.138.2

ФОТОПОЛЯРИЗАЦИЯ В АНОДНОМ ОКСИДЕ Ag_2O НА СЕРЕБРЕ ПРИ УФ-ОБЛУЧЕНИИ

© 2005 Д.А. Кудряшов, С.Н. Грушевская, А.В. Введенский

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию: 11.10.04

Для проведения фотоэлектрохимических исследований полупроводниковых структур методами *in situ* спектроскопии фотопотенциала и фототока сконструирована простая установка, использующая набор светоизлучающих диодов и цифровую обработку сигнала фотоотклика, с помощью которой изучена фотополяризация, возникающая в анодно сформированном в 0,1 М КОН оксиде $\text{Ag}(\text{I})$. Установлено, что пленка Ag_2O с толщиной ~16 нм характеризуется *n*-типом проводимости, а степень её структурной разупорядоченности минимальна при $E = 0,490$ В. Показано, что релаксация во времени электродного потенциала и фотополяризации в оксиде после прекращения анодного воздействия подчиняются различным кинетическим законам: логарифмическому и экспоненциальному соответственно.

ВВЕДЕНИЕ

Серьезной научной проблемой остается установление кинетических особенностей электрохимических процессов на многокомпонентных электродах (сплавах). Для этих целей в качестве модельных весьма удобны гомогенные бинарные сплавы, один из компонентов которых — благородный металл, например Au или Pd, тогда как вторым может быть Cu или Ag. Активное анодное растворение сплавов систем Ag-Au, Cu-Au, Ag-Pd и Cu-Pd изучено достаточно детально [1—3], в том числе и на начальном этапе [4, 5], предшествующем формированию твердофазной диффузионной зоны. Установлен ряд закономерностей анодных и катодных электрокаталитических реакций на таких сплавах [6, 7], прослежены определенные изменения в кинетике анодного оксидообразования на Cu и Ag из-за введения в их кристаллическую решетку атомов золота [8—11]. В то же время осталось неясным, влияет ли химическая (а значит и энергетическая) неоднородность сплавной подложки на электронную структуру и связанную с ней катионно-анионную разупорядоченность анодных оксидов Cu (I) или Ag (I), а если такое влияние есть, то как оно связано с потенциалом образования оксида и его толщиной, а также природой и концентрацией благородного

металла в сплаве. Отметим, что в последние годы нестехиометрия и электронное строение оксидов на сплавных электродах, в основном изучаемые методом спектроскопии фототока, привлекает пристальное внимание [12—17], не в последнюю очередь в связи с фундаментальной проблемой природы пассивации.

Помимо измерения фототока, еще одним структурно-зависимым методом изучения оксидных фаз является измерение фотоэлектрической поляризации (ФЭП). Сигнал ФЭП возникает в оксиде при его УФ-облучении в собственной области поглощения [18—21], если энергия фотона превышает ширину запрещенной зоны, причем полярность сигнала определяется типом проводимости. В теории метода [21—23] показано, что при выполнении ряда предположений (оксид однороден и невырожден, темновая проводимость монополярна и близка к собственной, вклад поверхностных электронных состояний ничтожно мал, достигнуто стационарное состояние процессов переноса носителей внутри оксида, доминируют дефекты нестехиометрии) амплитуда ФЭП определяется выражениями:

$$U_{\text{ФЭП}} \begin{cases} \frac{kT}{2e} \ln \frac{N_{\text{A}^-}}{N_{\text{D}^+}}, & L \gg L_D \\ \frac{eL}{\epsilon\epsilon_0} (N_{\text{A}^-} - N_{\text{D}^+}), & L \ll L_D \end{cases} \quad (1)$$

Здесь $N_{\text{д}^+}$ и $N_{\text{А}^-}$ — концентрация донорных (вакантные кислородные узлы или междоузельные атомы металла) или акцепторных дефектов решетки (незаполненные металлические узлы или междоузельные атомы кислорода), а L и L_{D} — толщина оксида и дебаевская длина экранирования. Из (1) следует, что знак ФЭП однозначно определяется соотношением донорных и акцепторных дефектов вне зависимости от толщины оксида, но для нахождения концентрации дефектов, а значит и уровня нестехиометрии предварительно следует установить, является оксид «толстым» или «тонким». При этом критериальным может быть характер зависимости $U_{\text{фп}}$ от толщины оксидной пленки.

Отметим, что если фототок измеряется в условиях электрохимической поляризации системы металл/оксид/раствор, то определение ФЭП проводится только после отключения тока. Обе характеристики необходимо выделить на фоне значительной «темновой» составляющей тока или потенциала, что представляет непростую задачу и достигается импульсным модулированием интенсивности светового потока. Соответствующие устройства достаточно сложны. Как правило они включают ламповый источник УФ-излучения, механический модулятор света, требуют охлаждения излучателя, а также коллимации и фокусировки светового потока. Для регистрации сигнала обычно применяют осциллографическую технику, хотя в последние годы появились установки с цифровой системой выделения и обработки фотоиндуцированного сигнала [13, 15, 24—26]. К недостаткам подобных систем относятся ограниченные пределы перестройки параметров оптического импульса прямоугольной формы, трудности работы в области малой интенсивности света, относительно невысокая чувствительность регистрации, а в спектроскопическом варианте — необходимость использования весьма дорогого монохроматора.

В задачу данной работы входило создание более простой установки для проведения комплексных фотоэлектрохимических измерений методами спектроскопии фотопотенциала и фототока, а также тестирование её возможностей на примере изучения ФЭП в анодно сформированном на серебре оксиде $\text{Ag}(\text{I})$.

МЕТОДИКА

Электрохимические измерения. Использовали стационарный электрод из поликристаллического

серебра (Ср 999,9) с горизонтально ориентированной поверхностью. Перед опытом электрод зачищали наждачной бумагой, полировали на замше водной суспензией MgO до зеркального блеска и промывали бидистиллированной водой. Она же использовалась для приготовления 0,1 М раствора КОН (х.ч), который деаэрировали химически чистым аргоном. Стандартизация состояния поверхности электрода перед всеми измерениями включала активирующую катодную предполяризацию при потенциале $E_{\text{акт}}^{\text{к}} = -0,210$ В в течение 5 мин, обеспечивающую восстановление следов оксидов в отсутствие сколь-либо заметного выделения водорода.

Исследования методом линейной циклической вольтамперометрии ($dE/dt = 1$ мВ/с) осуществляли при помощи потенциостата П-5827, меняя потенциал от $E_{\text{акт}}^{\text{к}}$ до $E_{\text{кон}} = 0,630$ В; выбор последнего определялся условием образования только Ag_2O . В одном эксперименте последовательно получали две циклограммы (I и II), не извлекая электрод из раствора и не проводя его промежуточной зачистки.

Оксид $\text{Ag}(\text{I})$ для фотоэлектрохимических исследований выращивали потенциостатически. Интервал изменения E (0,470 ÷ 0,505 В) соответствовал анодному плечу пика образования Ag_2O и на I и на II цикле получения вольтамперограмм. Кинетика формирования Ag_2O , как установлено ранее [9, 11], крайне чувствительна к изменению потенциала уже на 3 ÷ 5 мВ.

Как в потенциодинамических, так и в потенциостатических измерениях до начала опыта и по его завершению определяли активную и реактивную составляющие импеданса границы раздела серебро/раствор. Измерения вели на частоте 320 Гц при помощи моста переменного тока Р-5021 с амплитудой сигнала 3 ÷ 5 мВ.

Толщину пленки оксида контролировали кулонометрически, используя включённый в цепь вспомогательного поляризующего электрода интегратор постоянного тока ИПТ-1. Все измерения осуществлены на оксиде $\text{Ag}(\text{I})$ средней толщины ~16 нм, отвечающей пропусканию анодного заряда $Q_a = 5$ мКл/см² (в расчете на видимую поверхность). Такой подход позволяет, на наш взгляд, разделить роль разных структурно-ориентированных факторов: потенциала образования оксида и его толщины.

Эксперименты выполнены в ячейке с неразделенными пространствами исследуемого и вспо-

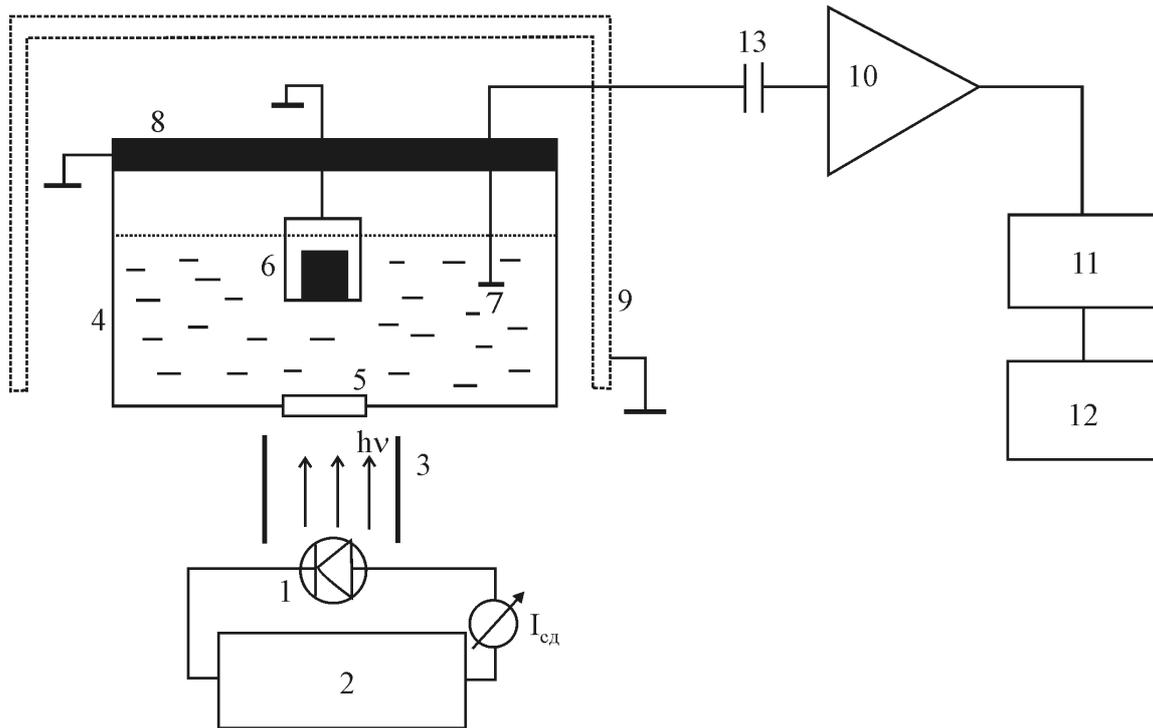


Рис. 1. Блок-схема установки для проведения фотоэлектрохимических измерений: 1 — светодиод; 2 — стабилизированный источник импульсного питания; 3 — коллиматор; 4 — ячейка; 5 — кварцевая пластинка; 6 — исследуемый электрод; 7 — вспомогательный Pt(Pt)-электрод; 8 — крышка ячейки с внутренним металлическим экраном; 9 — внешний экран; 10 — усилитель; 11 — АЦП; 12 — ЭВМ; 13 — разделительная емкость (0,33 мкФ)

могательного электродов. Хлоридсеребряный электрод сравнения находился в отдельном сосуде, отделенном от ячейки шлифом. В дно ячейки клеена кварцевая пластинка толщиной 1 мм, через которую проводилось УФ-облучение электрода. Ячейка снабжена дополнительным Pt(Pt)-электродом, защищенным от прямого попадания света тефлоновым экраном и предназначенным как для регистрации ФЭП-сигнала, так и проведения импедансных измерений. Потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода.

Фотоэлектрохимические измерения.

Блок-схема установки представлена на рис. 1. Потенциостат, вспомогательное оборудование для измерения тока, заряда, напряжения, составляющих импеданса, а также система заполнения ячейки раствором не изображены. В упрощенном виде дана и ячейка: не показаны вспомогательный поляризующий Pt-электрод и электрод сравнения.

Особенностью установки является использование в качестве источника света светоизлучающих диодов (табл. 1). Достаточно широкий интервал длин волн излучателей позволяет дискретно

варьировать энергию кванта света в пределах 1,97—3,23 эВ. Важными достоинствами светодиодов является монохроматичность излучения, низкое энергопотребление (< 70 мВт), малые габариты, первичная фокусировка светового потока, простая схема включения. Малая инерционность (~300 кГц) открывает возможность генерации импульсов света практически прямоугольной формы, а при необходимости позволяет реализовать режим модулированной по интенсивности спектроскопии фототока (IMPS). Система стабилизированного питания светодиодов позволяет получать импульсы света длительностью $\tau_{\text{имп}} = 0,5 \div 10$ мс с частотой генерации 0,5 ÷ 500 Гц; возможен переход в режим непрерывного излучения.

Линейность зависимости между излучаемой световой мощностью и током потребления светодиода $I_{\text{сд}}$ [28] дает возможность в широких пределах менять интенсивность облучения образца за счет изменения напряжения питания светодиода $U_{\text{сд}}$. Измеренная при помощи болометра ИМО-2Н мощность светового потока непосредственно в плоскости рабочего электрода для $I_{\text{сд}} = 20$ мА

Параметры* излучающих светодиодов

Светодиод	Параметры		
	Длина волны λ , нм	Нормируемый угол расх., град	Уд. световая мощность, мВт/см ²
LDUV53393	385	18	1,25
LDUV3333	400	30	3
LSBI3333	430	15	1,5
NSPB300A	470	15	3
NSPE590S	505	10	3
NSPG500S	525	15	2
HLMP-EL08-VY000	592	6	2
HLMP-ED16-UX000	630	15	3,75

* Длина волны и угол расхождения являются паспортными характеристиками

приведена в табл. 1. Немаловажно, что значения $I_{\text{сд}}$ на вольтамперных характеристиках диодов разных типов близки, что делает возможным снятие спектральных зависимостей фотопотенциалов или фототоков при одной и той же оптической мощности облучения образца.

В данной работе исследования вели при монохроматическом ($\lambda = 470$ нм) облучении оксида Ag(I) импульсами света с $\tau_{\text{имп}} = 2$ мс и частотой повторения 5 Гц. Соотношение периодов освещения и затемнения при этом составляет 0,01, что исключает возможность влияния предшествующего импульса на параметры фотоотклика. Удельная мощность светового импульса на электроде — 3 мВт/см².

Чтобы повысить отношение «сигнал/шум» в тракте регистрации напряжения (общего для фиксации как фотопотенциала, так и фототока), что особенно актуально для оксидных структур с низким уровнем структурного разупорядочивания, сконструирован специальный низкошумящий усилитель*. Его высокоомный входной блок собран на полевой микросхеме OP37G, а два каскада усиления мощности обеспечивают линейное увеличение амплитуды входного сигнала в 20, 50 или 1000 раз. Использование активного фильтра V порядка позволяет существенно, почти в 10 раз, снизить уровень шумов на выходе

усилителя за счет отсеечения высокочастотных гармоник. Усилитель собран в корпусе из пермаллоя и размещен непосредственно на крышке электрохимической ячейки, с которой он соединен высокочастотным разъемом.

С выхода усилителя сигнал фотоотклика поступает на плату ЛА-70, представляющую 12-битный АЦП последовательного приближения, с частотой дискретизации 10 кГц и входным сопротивлением 100 МОм. Установлена возможность успешного использования в качестве АЦП гораздо более дешевой звуковой карты ES1868F, обеспечивающей линейную характеристику преобразования в интервале входных напряжений (1 ÷ 200 мВ) с максимальной частотой дискретизации 44,1 кГц. Накопление и цифровая обработка сигнала, в частности его Фурье-анализ, осуществлялась компьютером при помощи программного комплекса PowerGraph 2.0. Анализ частотного спектра шумовой компоненты показал, что основной вклад вносят наводки от сети питания, при этом одним из главных источников низкочастотных шумов служит система заполнения ячейки электролитом. Одно лишь её отключение от ячейки заметно, в 6—8 раз, снижает амплитуду шумового сигнала $U_{\text{ш}}$ (рис. 2), хотя частотный спектр шумов не изменяется. Уменьшение $U_{\text{ш}}$ до уровня в 3—5 мкВ происходит после помещения ячейки

* Выражаем глубокую благодарность Б.Ш. Беренштейну за изготовление и настройку усилителя

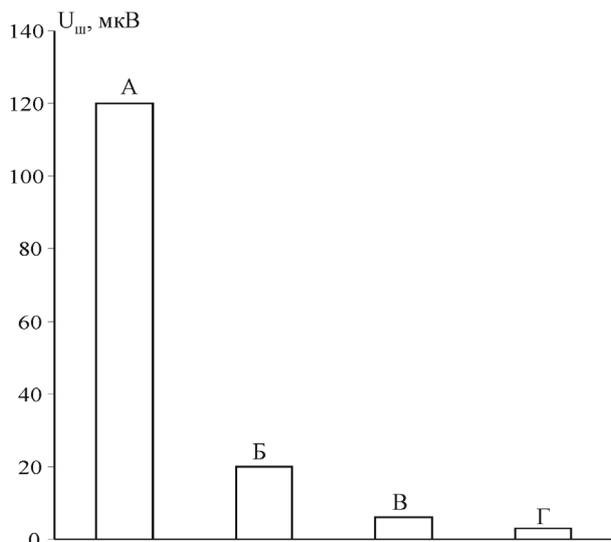


Рис. 2. Уровень шумовой компоненты сигнала на входе канала регистрации: *A* — исходный; *Б* — отключена система заполнения ячейки; *В* — проведено экранирование ячейки; *Г* — отключены токоподводы, изолирован электрод сравнения

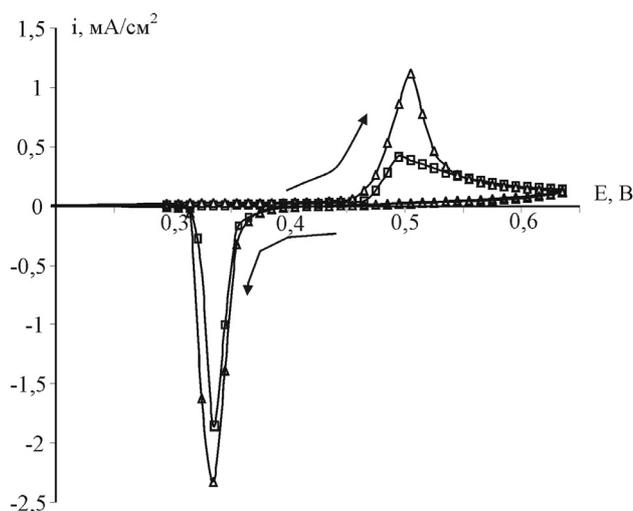
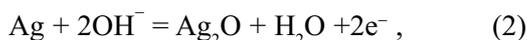


Рис. 3. Хроновольтамперограммы серебра в 0,1 М КОН: I цикл — □; II цикл — △

в пермалловый экран, а до $1 \div 2$ мкВ — после тщательной экранировки токоотводов потенциостата и электролитического ключа электрода сравнения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Циклические вольтамперограммы серебра (рис. 3) типичны для процессов окисления металла с образованием и последующим восстановлением одного труднорастворимого продукта, в данном случае Ag_2O , по брутто-реакции



равновесный потенциал которой при $C_{\text{OH}^-} = 0,1$ М и 298 К составляет 0,410 В.

Прослеживается заметное увеличение анодных и катодных токов на II цикле поляризации. Наблюдаемый эффект можно связать как с ростом истинной площади поверхности электрода из-за промежуточного восстановления Ag_2O с образованием нанокристаллов серебра, соразмерных с толщиной исходного оксида, так и с увеличением электрокаталитической активности таких кристаллов в реакции (2). Измерение импеданса показало, что его омическая составляющая при переходе от первого цикла поляризации ко второму почти не изменяется, тогда как изменения емкости межфазной границы достаточно замет-

ны. Характерно, что отношение емкости после завершения II цикла поляризации (C^{II}) к соответствующему значению после окончания I цикла (C^{I}) почти совпадают по величине с соответствующими отношениями токов на анодном и катодном участках вольтамперограмм (табл. 2). То же относится и к пропущенным зарядам в анодной и катодный периоды получения i , E -зависимостей.

Таблица 2

Отношение ёмкости электрода, тока и заряда по завершению I и II циклов поляризации

$C^{\text{II}}/C^{\text{I}}$	$I_a^{\text{II}}/I_a^{\text{I}}$	$I_k^{\text{II}}/I_k^{\text{I}}$	$Q_a^{\text{II}}/Q_a^{\text{I}}$	$Q_k^{\text{II}}/Q_k^{\text{I}}$
1,47	1,50	1,40	1,43	1,45

Поскольку ни область потенциалов формирования оксида, ни его природа при повторном снятии вольтамперограммы не изменились, то эффект возрастания I_a и I_k , а значит и Q_a с Q_k скорее всего связан именно с увеличением поверхности электрода. Этот вывод вполне согласуется и с данными [29], полученными в ходе циклирования потенциала в системе $\text{Ag}(111)|\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$. Кроме того, даже при существенном увеличении электрокаталитической активности поверхности

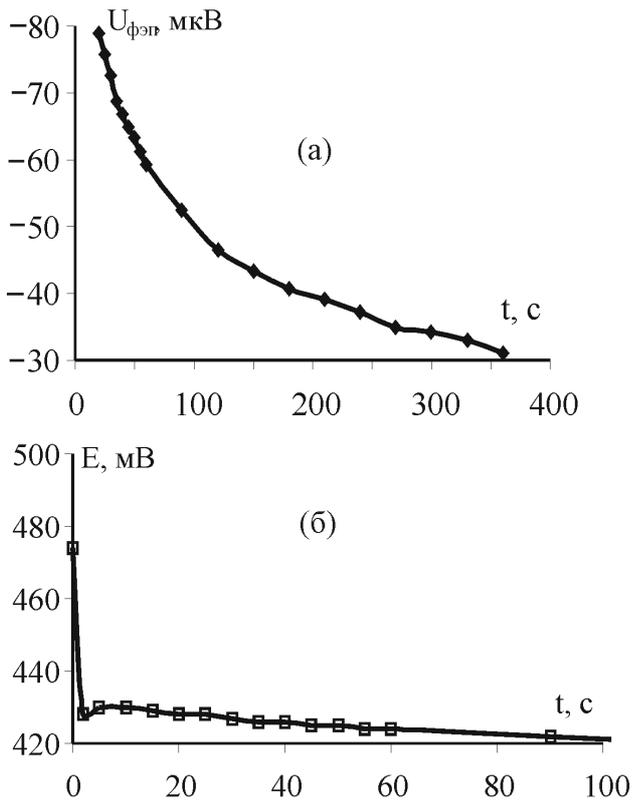


Рис. 4. *a* — Изменение сигнала ФЭП во времени для пленки Ag_2O , полученной при $E = 0,480$ В на I цикле поляризации после пропуска заряда 5 мКл/см²; *б* — спад потенциала электрода после отключения тока

ультрамалых кристаллов серебра рост анодного тока скорее всего не сопровождался бы соответствующим увеличением катодного, т.к. кинетика процессов образования и восстановления Ag_2O различна.

Пример изменения амплитуды сигнала ФЭП во времени после потенциостатического формирования Ag_2O и отключения поляризующего тока дан на рис. 4а. Аналогичную форму имеют $U_{фэп}$, t -зависимости, полученные и при иных потенциалах, а также на II цикле образования Ag_2O . Согласно [1] отрицательный знак сигнала ФЭП показывает, что оксид Ag_2O толщиной 16 нм характеризуется n -типом проводимости, обладая некоторым избытком металла в сравнении с кислородом. При $t \geq 600$ с сигнал ФЭП выходит на квазистационарный уровень $E_{фэп}^{ст}$ (на рис. 4а не показано). Заметим, что от исходно подготовленной к опыту поверхности серебра фотоотклик не регистрируется.

Значительная часть $U_{фэп}$, t -зависимости вполне удовлетворительно, с коэффициентом корреля-

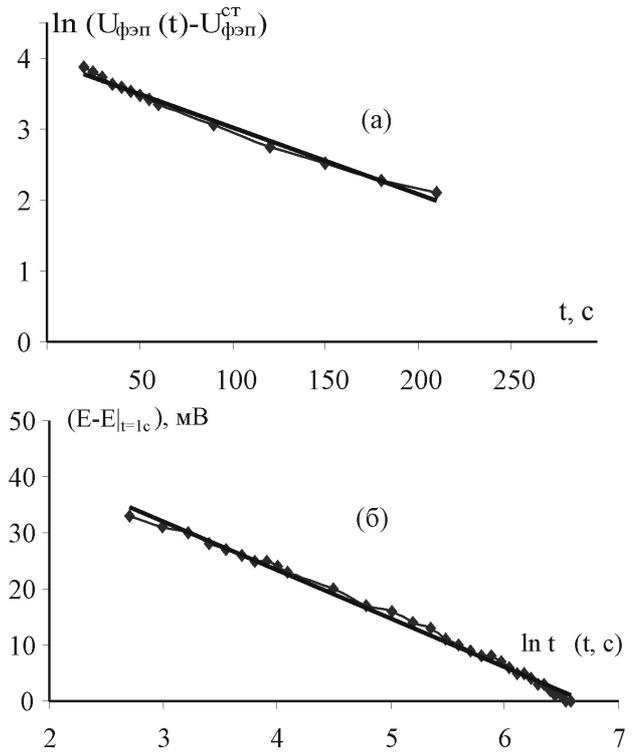


Рис. 5. Линеаризация $U_{фэп}$, t - (*a*) и E , t - (*б*) зависимостей после прекращения поляризации Ag -электрода в $0,1$ М КОН при $0,480$ В

ции $\sim 0,99$, линеаризуется (рис. 5а) в координатах, отвечающих формально-кинетическому уравнению необратимой реакции I порядка:

$$\ln[U_{фэп}(t) - U_{фэп}^{ст}] = \ln[U_{фэп}(0) - U_{фэп}^{ст}] - kt. \quad (3)$$

Здесь $U_{фэп}(0)$ — амплитуда сигнала на момент отключения потенциостата и прекращения образования оксида, а k — константа скорости, отражающая характеристичное время реакции $\tau = k^{-1}$. В настоящий момент неясно, какой именно физико-химический процесс обеспечивает реализацию установленного закона спада ФЭП-сигнала. Едва ли речь идет о кинетике захвата электрона акцепторным центром, описываемой экспоненциальным законом, т.к. характеристичные времена этого процесса в оксидах обычно не превышает микросекунд [30, 31]. Тем не менее, в [32] отмечено, что при определенных условиях, зависящих от конкретного механизма рекомбинации, значения τ , имеющие смысл среднего времени жизни носителей, могут быть достаточно велики.

Мало вероятным представляется и диффузионно-миграционный контроль процесса релаксации объемного заряда, т.к. какие-либо варианты параболического закона спада $U_{\text{фзп}}$ не выявлены.

В связи с обсуждаемой проблемой следует иметь в виду, что снижение ФЭП сопровождается спадом также потенциала электрода E после отключения тока (рис. 4б). Однако характер $U_{\text{фзп}}$, t - и E , t -зависимостей совершенно разный. В том интервале времени, где имеет место линейаризация транзиента ФЭП, снижение E (рис. 5б) описывается иным формально-кинетическим законом:

$$E(t) = E|_{t=1c} - \text{const} \cdot \ln t \quad (4)$$

Всё это позволяет считать, что нестационарность $U_{\text{фзп}}$ и E обусловлены принципиально разными физико-химическими процессами, напрямую не связанными друг с другом, хотя косвенное влияние и не исключено. Можно предположить, к примеру, что достаточно медленное снижение амплитуды ФЭП-сигнала во времени обусловлено утончением пленки оксида за счет его саморастворения или частичного электровосстановления в ходе релаксации электродного потенциала в область более отрицательных значений, тогда как перераспределение носителей заряда в самом оксиде осуществляется очень быстро. Если утончение оксида происходит в соответствии с кинетическим уравнением $dL/dt = -kL$, то этому процессу, с учетом (1), также будет отвечать экспоненциальный закон спада ФЭП, но лишь при условии, что пленка оксида является достаточно тонкой, т.е. $L \ll L_D$.

Характер изменения $U_{\text{фзп}}(0)$ и k^{-1} с потенциалом образования оксида Ag(I) отражен на рис. 6. Видно, что значения обоих параметров незначительно, причем антибатно меняются с E , проходя через слабо выраженный максимум или минимум при $E = 0,490$ В. Этот результат согласуется с выводом [18, 20, 21, 33, 34] о том, что оксид, формирующийся при потенциале анодного пика, является максимально стехиометричным, а потому находится в состоянии, близком к донорно-акцепторной компенсации, когда различие между $N_{\text{д}^+}$ и $N_{\text{а}^-}$ минимально. Причины, по которым скорость релаксации фотополяризации в таком оксиде максимальна, ещё предстоит установить.

Если потенциал образования оксида $E \geq 0,490$ В, то переход от I к II циклу поляризации практически не сказывается на форме $U_{\text{фзп}}$, t - и k^{-1} , t -зависимостей, да и по величине измеренные в

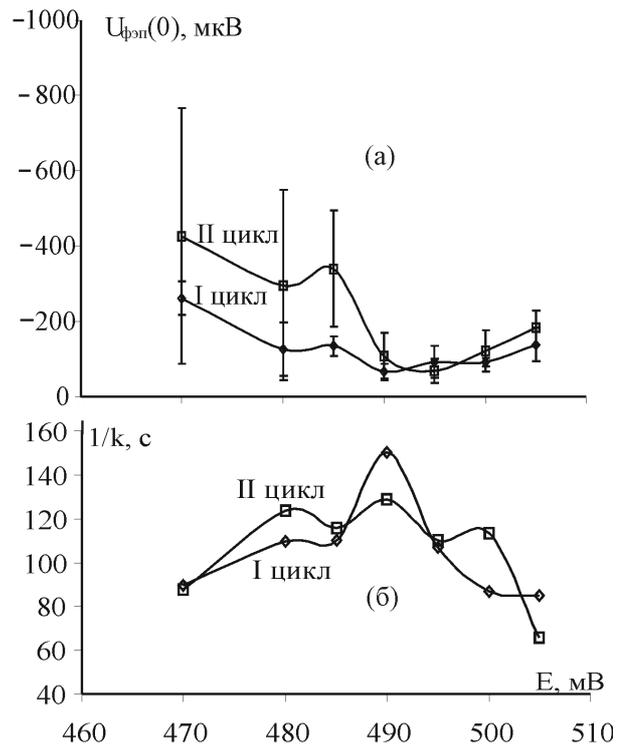


Рис. 6. а — Влияние потенциала образования Ag_2O на амплитуду ФЭП в момент отключения тока; б — характеристическое время процесса релаксации ФЭП

разных циклах параметры совпадают в пределах доверительного интервала. Фактически это значит, что оксиды Ag(I) , анодно выращенные при данных условиях на механически зачищенном массивном серебре и его нанокристаллах, не различаются по структурным особенностям и степени нестехиометрии. В то же время структурное состояние и дефектность поверхности обеих подложек, несомненно различно.

На качественном уровне весьма слабое, но отчетливое влияние каких-то структурных дефектов поверхности серебра в электронном строении оксида Ag(I) удастся выявить, лишь когда он получен при $E < 0,490$ В. В этом случае значения $U_{\text{фзп}}(0)$ в пленке Ag_2O , полученной при повторной поляризации серебра оказались немного выше, что указывает на формирование более упорядоченной полупроводниковой структуры. Показательно, что данное различие не связано с увеличением истинной поверхности электрода, приводящим к фактическому снижению плотности оптической мощности УФ-излучения на электроде. Результатом такого снижения было бы некоторое падение фототока, а следовательно и

фотопотенциала, тогда как на опыте наблюдается как раз обратное. Поэтому можно полагать, что в формировании электронной структуры оксида Ag(I) *n*-типа более важным является не столько количество и природа возникающих при зачистке дефектов подложки, сколько размер (возможно и форма) образующихся в процессе электровосстановления нанокристаллов серебра.

ВЫВОДЫ

1. Создана относительно несложная установка для проведения фотоэлектрохимических исследований в режимах спектроскопии фотопотенциала и фототока. Её особенностью является: использование светоизлучающих диодов с монохроматическим излучением в диапазоне 385—630 нм; отсутствие систем механической модуляции светового потока и охлаждения излучателя; простота изменения в широких пределах длительности и частоты повторения прямоугольных импульсов света, а также интенсивности излучения; пониженный уровень шумовой компоненты сигнала фотоотклика с его последующим накоплением и цифровой обработкой.

2. Рост токов образования и восстановления Ag₂O при повторной поляризации Ag-электрода (без его извлечения из раствора и зачистки) обусловлен изменением степени шероховатости поверхности за счет появления на ней нанокристаллов серебра.

3. Оксид Ag(I) толщиной ~16 нм, образующийся в области потенциалов 0,470 ÷ 0,505 В в деаэрированном 0,1 М растворе КОН на поликристаллическом серебре при 298 К, является структурно-разупорядоченным, представляя полупроводник *n*-типа. Степень разупорядочивания оксида слабо меняется с потенциалом его образования, достигая минимума при $E = 0,490$ В, что примерно соответствует положению анодного пика тока на вольтамперограмме.

4. Оксид Ag(I), полученный во II цикле анодной поляризации на кристаллах серебра (являющихся продуктом восстановления пленки Ag₂O), несколько более структурно разупорядочен, чем образующийся в I цикле на механически зачищенной поверхности электрода, но лишь при условии, что потенциал формирования $\leq 0,490$ В. Если пленка Ag₂O формируется при более высоких потенциалах, микроструктурные особенности состояния подложки в электронном строении оксида Ag(I) не проявляются.

5. Установлен экспоненциальный закон спада во времени сигнала фотоэлектрической поляризации в оксиде Ag(I) после прекращения процесса его потенциостатического роста, тогда как снижение бестокового электродного потенциала происходит в соответствии с логарифмическим законом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж: ВГУ. 1988. 208 с.
2. Введенский А.В., Маршаков И.К., Сторожженко В.Н. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 4. С. 459—472.
3. Зарцын И.Д., Введенский А.В., Маршаков И.К. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 4. С. 554—565.
4. Введенский А.В., Маршаков И.К. // Электрохимия. 1995. Т. 31. № 3. С. 257—270.
5. Введенский А.В., Маршаков И.К. // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 3. С. 298—307.
6. Щелбыкина Г.Е., Морозова Н.Б., Введенский А.В. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 4. С. 440—449.
7. Морозова Н.Б., Бобринская Е.В., Введенский А.В. // Защита металлов. 2000. Т. 36. № 3. С. 247—254.
8. Грушевская С.Н., Введенский А.В. // Защита металлов. 1999. Т. 35. № 4. С. 346—354.
9. Кузнецова Т.А., Флегель Е.В., Введенский А.В. // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 4. С. 379—386.
10. Vvedenskii A.V., Grushevskaya S.N. // Corrosion Sci. 2003. V. 45. P. 2391—2413.
11. Грушевская С.Н., Кузнецова Т.А., Введенский А.В. // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 6. С. 613—623.
12. Камкин А.Н., Буханько Н.Г., Давыдов А.Д., Казаков Е.Ф. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 5. С. 600—613.
13. Камкин А.Н. // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 1. С. 70—76.
14. Камкин А.Н., Гуо Динг-Цу, Давыдов А.Д. // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 1. С. 72—78.
15. Cho E.A., Kwen H.S., Macdonald D.D. // Electrochim. Acta. 2002. V. 47. P. 1661—1668.
16. Piazza S., Santamaria M., Sunseri C., DiQuarto F. // Electrochim. Acta. 2003. V. 48. P. 1105—1114.
17. Assaf F.H., Zaky M.A., Abd El-Rehim S.S. // Appl. Surf. Sci. 2002. V. 187. P. 18—27.
18. Оше Е.К., Розенфельд И.Л. // Итоги науки и техники М., ВИНТИ. Коррозия и защита от коррозии. 1978. Т. 7. С. 111—158.

19. *Оше Е.К., Розенфельд И.Л.* // Электрохимия. 1968. Т. 4. № 5. С. 610—613.
20. *Оше Е.К., Розенфельд И.Л.* // Защита металлов. 1969. Т. 5. № 5. С. 524—531.
21. *Оше Е.К., Розенфельд И.Л.* // Сб. «Новые методы исследования коррозии металлов». М., Наука. 1973. С. 35—46.
22. *Волькенштейн Ф.Ф., Малахов В.В.* // Журнал физической химии. 1975. Т. 69. № 12. С. 3157—3160.
23. *Волькенштейн Ф.Ф., Малахов В.В.* // Журнал физической химии. 1975. Т. 69. № 12. С. 3161—3164.
24. *Зимин П.А., Зимица Т.Ю.* // Защита металлов. 2000. Т. 36. № 5. С. 557—560.
25. *Cascalheira A.C., Abrantes L.M.* // Electrochim. Acta. 2004. V. 49. P. 5023—5028.
26. *Мазин В.М., Евстеева Ю.Е., Плесков Ю.В., Варнин В.П., Теренецкая И.Г., Лаптев В.А.* // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 6. С. 655—661.
27. *Котенев В.А.* // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 6. С. 652—659.
28. Оптоэлектроника. Физические основы, приборы и устройства / Под ред. Ю.М. Носова. М.: Наука. 1978. 493 с.
29. *Kinze J., Strehblow H.H., Staikov G.* // Electrochem. Commun. 2004. V. 6. P. 132—137.
30. *Kublanovsky V.S., Kolbasov G. Ya., Belinski V.N.* // J. Electroanal. Chem. 1996. V. 415. P. 161—163.
31. *J.R.Durrant* // J. Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry. 2002. 148. P. 5—10.
32. *Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В.* Фотоэлектрохимия полупроводников. М., Наука. 1983. 212 с.
33. *Оше Е.К., Розенфельд И.Л., Дорошенко В.Г.* // Защита металлов. 1977. Т. 13. № 4. С. 410—415.
34. *Галушко В.П., Оше Е.К., Инютина Т.Ю., Родяк Ю.П., Завгородняя Е.Ф.* // Укр. хим. журнал. 1976. Т. 425. С. 594—597.

УДК: 541.13; 541.138.2

ОКИСЛЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ФОСФИДА ИНДИЯ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МАГНИТНОЙ ОБРАБОТКОЙ

© 2005 Г.В. Семенова, О.Н. Шумская, А.В. Татаринцев, Э.А. Долгополова,
М.А. Дронов, М.Н. Левин

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию: 17.05.05

На примере фосфида индия показана возможность использования обработки полупроводниковых материалов импульсными магнитными полями для увеличения скорости химических реакций, протекающих на их поверхности.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее сообщалось о долговременных немотонных изменениях структуры и физических свойств полупроводниковых кристаллов в результате кратковременного воздействия импульсных магнитных полей (ИМП) [1, 2]. Высокую чувствительность к воздействию поля проявляют приповерхностные слои полупроводников. В кремнии слабые магнитные поля индуцируют эффекты обогащения приповерхностных слоев кислородом, растворенным в объеме кристалла [3], при этом существенно изменяются сорбционные свойства поверхности [4, 5]. При исследовании кристаллов Sb—As обнаружен эффект долговременного перераспределения компонентов твердого раствора при комнатной температуре после кратковременного воздействия ИМП, включающий этапы обогащения поверхности кристалла сурьмой с образованием ею кластеров, распад кластеров сурьмы и постепенное снижение ее содержания на поверхности [6]. В [7] при исследовании влияния импульсного магнитного поля на низко-дислокационные нелегированные полупроводниковые кристаллы $A^{III}B^V$ установлено, что на первой стадии имеет место обогащение поверхности кристалла металлическим компонентом третьей группы с выделением его в отдельные кластеры.

Очевидно, изменение фазового, структурного и термодинамического состояния поверхности кристаллов в результате воздействия ИМП может существенно повлиять на ее реакционную способность, кинетику твердофазных процессов с их участием.

В настоящей работе представлены результаты исследований влияния предварительной обработки импульсным магнитным полем кристаллов фосфида индия на кинетику их низкотемпературного химического окисления.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводились на полированных пластинах монокристаллического фосфида индия *n*-типа проводимости с ориентацией $\langle 111 \rangle$ и концентрацией носителей 10^{16} см^{-3} . Использовался известный метод [8] химического окисления фосфида индия при низкой температуре, позволяющий получать однородные диэлектрические пленки за счет исключения образования дополнительных термических дефектов. Окисление проводилось в концентрированной азотной кислоте в присутствии йода по методике, описанной в [8]. Предварительная обработка пластин перед окислением включала травление полирующим травителем состава $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 3 : 1 : 1$ в течение 20 min, промывание дистиллированной водой, обработку 0,1 % раствором соляной кислоты, окончательное промывание дистиллированной водой и сушку.

После химической обработки пластины экспериментальной партии подвергались воздействию импульсного магнитного поля. Воздействие ИМП осуществлялось серией 1500 симметричных треугольных импульсов с амплитудой $B = 0,3 \text{ Т}$, длительностью $\tau = 4 \cdot 10^{-5} \text{ с}$ и частотой следования $f = 50 \text{ Нз}$. Импульсы магнитного поля формировались разрядами батареи конденсаторов через низкоиндуктивный соленоид. Обработка проводилась при комнатной температуре в атмосфере воздуха.

Экспериментальные образцы хранились при комнатной температуре в инертной среде вместе с контрольными образцами, не подвергавшимися воздействию ИМП. Время между обработкой ИМП и окислением варьировалось от 1 до 20 суток.

Исследование топологии поверхности пластин фосфида индия, обработанных ИМП, проводилось в атомном силовом микроскопе (АСМ) «FemtoScan 001» лаборатории наноскопии и нанотехнологии ЦКПНО Воронежского государственного университета, изготовленном в центре перспективных технологий МГУ.

Окисление экспериментальных и контрольных образцов проводилось одновременно. Пластины фосфида индия на кварцевых держателях помещались в химический стакан с предварительно нагретым рабочим раствором, который готовили путем растворения навески йода (0,02 г) в концентрированной азотной кислоте непосредственно перед экспериментом. Окисление проводили в термостатированных условиях при температуре 313 К. Время экспозиции в окисляющей среде изменялось от 5 до 25 min. После окисления пластины промывались дистиллированной водой и высушивались. Толщину выращенных слоев определяли методом лазерной эллипсометрии на эллипсометре ЛЭФ-3М, погрешность показаний при определении углов поворота поляризатора, компенсатора, анализатора и плеч прибора составляла ± 1 min.

Рентгенофазовый анализ полученных пленок проводился на дифрактометре ДРОН-3 на $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ излучении ($\lambda = 1,54178$ nm). Дифрактограммы измерялись в режиме автоматического углового перемещения образца с шагом $0,1^\circ$, временем экспозиции 3 с в каждой точке и вращением образца в собственной плоскости. Рефлексы на дифрактограммах идентифицировались, определив межплоскостные расстояния по уравнению Вульфа-Брегга, и сравнив полученные значения с известными табличными данными ASTM [9].

Для оценки диэлектрической прочности полученных пленок были сформированы конденсаторные структуры. Для этого на их поверхность через молибденовую маску методом термического испарения в вакууме не хуже 10^{-3} Pa без специальных термообработок напылялись алюминиевые электроды диаметром 0,8 mm и толщиной ~ 500 nm. Омический контакт к подложке создавался механическим нанесением эвтектической смеси индий-галлий на тыльную сторону образца.

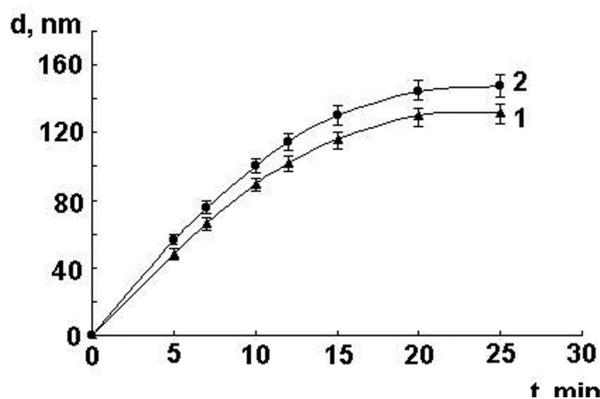


Рис. 1. Зависимости толщины оксидной пленки от времени окисления: 1 — без воздействия ИМП; 2 — через 5 суток после ИМП-воздействия

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 1 представлены изотермы окисления фосфида индия. Полученные зависимости роста оксидной пленки показали, что процесс в целом можно описать известным формальным кинетическим уравнением [8]:

$$d = (kt)^n, \quad (1)$$

где d — прирост толщины оксидного слоя, nm; t — время экспозиции пластин в окисляющей среде, min; k — константа процесса $\text{nm}^{1/n} \cdot \text{min}^{-1}$. Значение показателя n в уравнении (1) для контрольных и экспериментальных образцов одинаково и составляет $\approx 0,5$. Неизменность показателя n для обеих серий образцов позволяет утверждать, что предварительная обработка ИМП не влияет на механизм протекания наблюдаемых процессов.

По тангенсу угла наклона кинетических кривых роста оксидных слоев (рис. 1), построенных в координатах d^2-t , были оценены константы скоростей химических реакций, протекающих на поверхностях обработанных и контрольных пластин. Для пластин, подвергнутых обработке ИМП, константа скорости химической реакции составляет $(978 \pm 92) \text{ nm}^{1/2} \cdot \text{min}^{-1}$, что выше константы скорости окисления контрольных пластин $(780 \pm 87) \text{ nm}^{1/2} \cdot \text{min}^{-1}$.

Рис. 2 (кривая 1) демонстрирует немонотонность эффекта влияния обработки импульсным магнитным полем на интенсификацию процесса химического окисления фосфида индия. Наблюдаемая немонотонность подобна обнару-

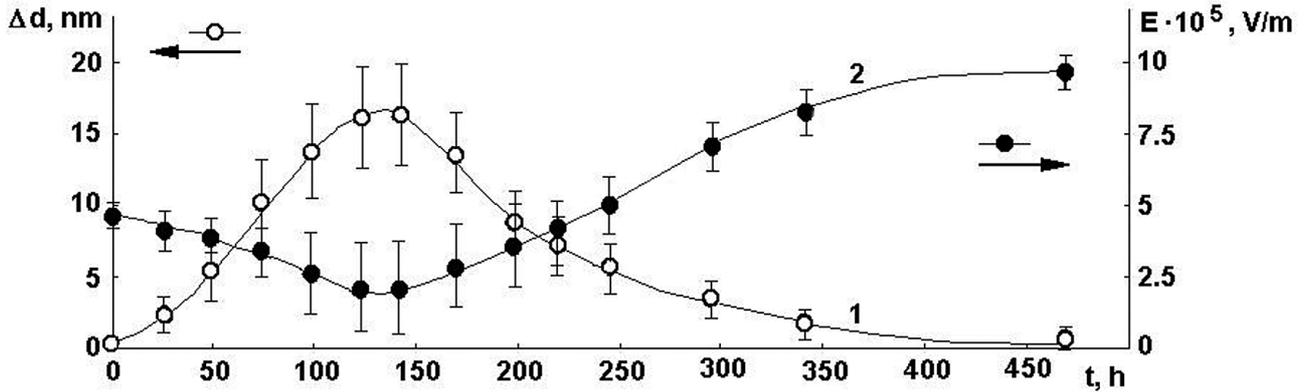


Рис. 2. Зависимости от времени, прошедшего после ИМП-обработки подложки: 1 — разности толщин Δd оксидных пленок экспериментальных и контрольных образцов; 2 — напряженности электрического поля E в пленке, при которой через поперечное сечение конденсатора протекает ток 10^{-6} А. Время окисления 25 min.

женному ранее эффекту изменения адсорбционной способности других типов полупроводниковых кристаллов [5, 10]. Максимум влияния достигается на 5—6 сутки после воздействия ИМП, затем эффект уменьшается, снижаясь практически до нуля через 20 суток. Зависимость диэлектрической прочности оксидных пленок (кривая 2) также является немонотонной и коррелирует с зависимостью, отражающей эффект интенсификации процесса окисления.

В результате проведения рентгенофазового анализа установлено, что пленки контрольной и экспериментальной серий являются многофазными и имеют практически одинаковый фазовый состав (рис. 3). Основными фазами являются In_2O_3 (преимущественно гексагональной модификации) и P_2O_5 различных модификаций. Полученный результат позволяет сделать вывод об отсутствии влияния предварительной обработки подложек фосфида индия импульсным магнитным полем на фазовый состав оксидных пленок, сформированных на их поверхности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эффект повышения скорости химического окисления фосфида индия в результате предварительной обработки кристалла импульсным магнитным полем может быть объяснен в рамках предложенного ранее механизма [7], ответственного за возникновение диффузионной неустойчивости в кристаллах полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$.

Согласно [7], основным фактором, ответственным за чувствительность кристаллов $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ к ИМП, считается наличие комплексов собственных точеч-

ных дефектов, способных распадаться под слабым магнитным воздействием. Возможный механизм распада дефектных комплексов в результате воздействия ИМП был недавно предложен в [11]. Возникновение собственных дефектов в кристаллах фосфида индия обусловлено, прежде всего, содержанием избыточного количества вакансий

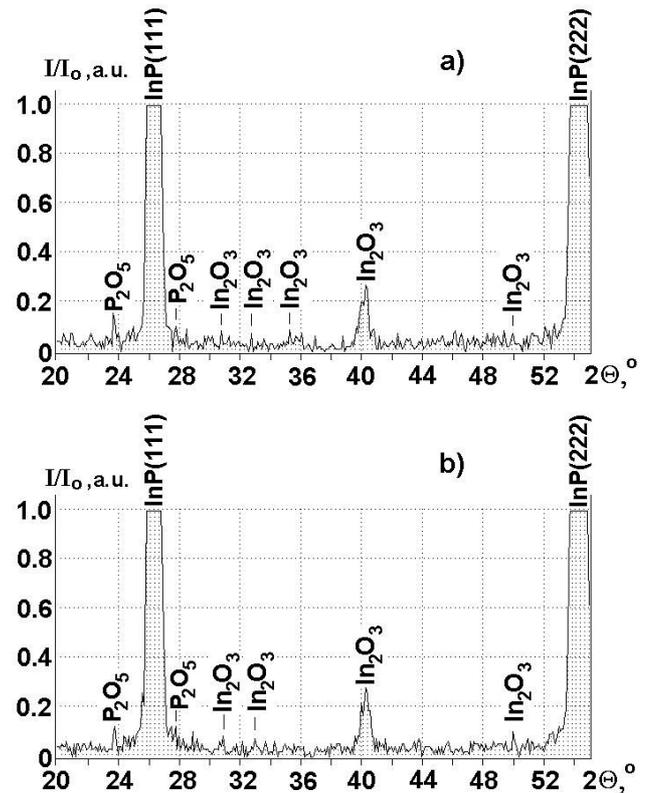


Рис. 3. Дифрактограммы оксидных пленок, полученных на контрольном (a) и предварительно обработанном ИМП образце (b)

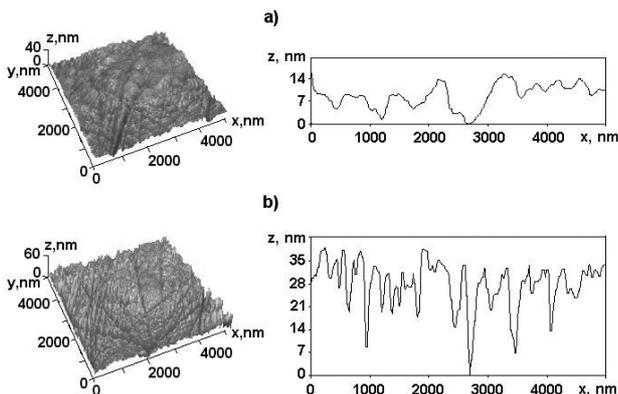


Рис. 4. Топология поверхности кристалла InP и соответствующие профили поперечных сечений до воздействия ИМП (a) и через 5 суток после воздействия (b).

летучего компонента — фосфора, способных к формированию комплексов с антиструктурными дефектами InP. На первом этапе ИМП-индуцированный распад этих дефектных комплексов в глубине кристалла сопровождается появлением подвижных вакансий фосфора, диффундирующих из объема кристалла к поверхности, как естественному стоку для точечных дефектов. Диффузия вакансий фосфора к поверхности эквивалентна «залечиванию» их в объеме кристалла атомами фосфора, диффундирующими навстречу своим вакансиям с поверхности. Уход атомов фосфора в глубь кристалла приводит к обогащению приповерхностного слоя вторым компонентом — индием. Следствием этого является изменение топологии поверхности и характера ее рельефа (рис. 4), увеличение количества структурных дефектов в приповерхностных слоях и ее активация, что, в конечном итоге, приводит к интенсификации процессов окисления. При этом увеличение скорости роста оксидной пленки сопровождается ростом ее дефектности, что проявляется в ухудшении ее диэлектрической прочности (рис. 2).

На втором этапе начинается процесс диффузии атомов индия из областей с повышенной концентрацией на поверхности в глубь кристалла и установление распределения компонентов, более равномерного по сравнению с исходным, резуль-

татом чего является уменьшение дефектности кристаллов. Этот процесс сопровождается снижением реакционной способности поверхности и уменьшением дефектности оксидных пленок, что проявляется в улучшении их диэлектрической прочности. При этом качество пленок, полученных на предварительно обработанных импульсным магнитным полем подложках, оказывается выше, чем у контрольных образцов.

Таким образом, результаты проведенного исследования свидетельствуют о том, что воздействие слабого импульсного магнитного поля приводит к повышению химической активности поверхности полупроводников. Обнаруженный эффект может быть использован для дальнейшего совершенствования технологических процессов получения различных покрытий на поверхности полупроводниковых кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кведер В.В., Осипьян Ю.А., Шалынин А.И. // ЖЭТФ. 1982. Т. 83. № 2. С. 699—703.
2. Levin M.N., Zon B.A. // Phys. Lett. A. 1999. V. 260. P. 386—390.
3. Левин М.Н., Зон Б.А. // ЖЭТФ. 1997. Т. 111. № 4. С. 1373—1397.
4. Левин М.Н., Семенов В.Н., Наумов А.В. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. № 7. С. 35—39.
5. Левин М.Н., Татаринцев А.В., Косцова О.А. и др. // ЖТФ. 2003. Т. 73. № 10. С. 85—87.
6. Левин М.Н., Семенова Г.В., Сушкова Т.П. и др. // ФТТ. 2003. Т. 45. № 4. С. 609—612.
7. Левин М.Н., Семенова Г.В., Сушкова Т.П. // ДАН. Физика. 2003. Т. 388. № 1. С. 11—13.
8. Сошников И.М., Дементьев Н.Н. // Химия: Теория и технология 1999. № 2. С. 43—48.
9. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н. и др. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия. 1982. 632 с.
10. Левин М.Н., Татаринцев А.В., Битюцкая Л.А. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т. 5. № 2. С. 213—215.
11. Belyavsky V.I., Levin M.N. // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 104101.

УДК: 621.794'4: 546.48.'24

ОБРАБОТКА МОНОКРИСТАЛЛОВ НЕЛЕГИРОВАННОГО И ЛЕГИРОВАННОГО CdTe ТРАВИТЕЛЯМИ СИСТЕМЫ H_2O_2 -HBr-МОЛОЧНАЯ КИСЛОТА

© 2005 И.Б. Стратийчук*, З.Ф. Томашик*, П.И. Фейчук**, В.Н. Томашик*

*Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины

**Черновицкий национальный университет им. Ю. Федыковича

Поступила в редакцию: 11.10.04

В воспроизводимых гидродинамических условиях с использованием математического планирования эксперимента на симплексе построены поверхности равных скоростей травления монокристаллических образцов нелегированного и легированного примесями Ga, Ge, Sn, Sb, As+Cl теллурида кадмия в растворах системы H_2O_2 -HBr- $C_3H_6O_3$. Изучены кинетические закономерности растворения этих материалов и установлены концентрационные границы существования областей полирующих и неполирующих растворов. Показано, что введение легирующих примесей в CdTe изменяет скорость его химического растворения, при этом легирование влияет как на характер растворения основного полупроводникового материала, так и концентрационные границы полирующих растворов.

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря уникальному комплексу физико-химических параметров нелегированный и легированный теллурид кадмия широко используется в опто- и акустоэлектронике, радиационной дозиметрии, солнечной энергетике, средствах телекоммуникации, для изготовления детекторов γ -излучения, неохлаждаемых детекторов и спектрометров рентгеновского излучения, в приборах нелинейной оптики. В отличие от других полупроводниковых соединений группы $A^{III}B^{VI}$ электропроводность CdTe может изменяться в пределах десяти порядков, давая в результате низкоомный n -типа или высокоомный p -типа материал, чего можно достигнуть путем легирования примесями (чаще всего III и IV группы). Примеси As и Sb в CdTe являются акцепторами, когда они замещают теллур, а Ga на месте кадмия и Cl на месте теллура проявляют себя как доноры [1].

Все возрастающие требования к полупроводниковым приборам вызывают необходимость совершенствования технологии обработки поверхности монокристаллов и пленок полупроводниковых материалов, одним из этапов которой является химико-динамическое полирование (ХДП). Для химической обработки полупро-

дниковых соединений типа $A^{III}B^{VI}$ и $A^{II}B^{VI}$ чаще всего используются бромсодержащие травильные смеси, среди которых самыми распространенными являются растворы Br_2 в метаноле. Высокое качество обработанных такими травителями поверхности позволяет считать его одним из наиболее универсальных, однако существенная токсичность компонентов заставляет искать новые, менее токсичные бромсодержащие и бромвыделяющие травильные композиции [2].

В работе [3] предложено применять бромвыделяющие растворы на основе перекиси водорода для ХДП соединений $A^{III}B^{VI}$, при этом показано, что легирование InAs оловом приводит к существенному замедлению скорости травления и уменьшению области полирующих растворов. Работа [4] посвящена исследованию ХДП нелегированного и легированного германием CdTe иодвыделяющими растворами системы H_2O_2 -HI-молочная кислота ($C_3H_6O_3$). Авторами установлено незначительное увеличение скорости растворения и кажущейся энергии активации при легировании CdTe примесью Ge. Использование травильных композиций системы H_2O_2 - HNO_3 - $C_3H_6O_3$ для травления CdTe приводит к получению поверхности не очень хорошего качества, а скорость полирования изменяется в пределах от 1 до 15 мкм/мин [5].

При анализе научной литературы нами не выявлено данных по использованию травильных композиций на основе растворов системы $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HBr-C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ для обработки поверхности нелегированного и легированного CdTe, хотя анализ природы компонентов и состава травителей, а также наши предварительные исследования показали перспективность использования смесей указанной системы для ХДП теллуросодержащих полупроводников.

Целью настоящей работы является исследование химического взаимодействия монокристаллических образцов нелегированного и легированного различными примесями теллурида кадмия с растворами системы $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HBr-C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, размежевание концентрационных границ растворов по характеру их действия на поверхность полупроводников; исследование кинетики и определение механизма растворения для установления влияния легирования на процесс ХДП и характер получаемой в результате обработки поверхности указанных материалов, а также оптимизация составов полирующих травителей и выбор режимов для их эффективной химической обработки.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для экспериментов использовали нелегированные и легированные примесями Ga ($1,29 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), Ge ($2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), Sb ($2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), Sn ($2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и As + Cl ($2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) монокристаллические пластины CdTe, выращенные методом Бриджмена. Предварительная обработка образцов перед химическим травлением включала в себя их механическое шлифование и полирование по методике, изложенной в [5]. Исследование характера и скорости растворения указанных материалов в растворах системы $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HBr-C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ проводили в воспроизводимых гидродинамических условиях с использованием методики вращающегося диска, детально описанной в работах [2, 5].

Травители готовили с использованием 35 %-ной H_2O_2 , 40 %-ной бромистоводородной кислоты и 80 %-ной $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, соблюдая порядок смешивания, после чего их выдерживали перед проведением экспериментальных исследований в течение 120 мин до прекращения газовой выделения. После травления образцы промывали 0,01 М раствором тиосульфата натрия, а затем дистиллированной водой.

Состояние поверхности, образующейся после химической обработки исследуемых полупроводников, проводили методами металлографиче-

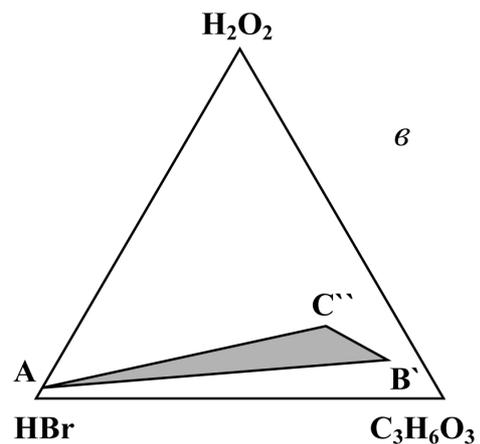
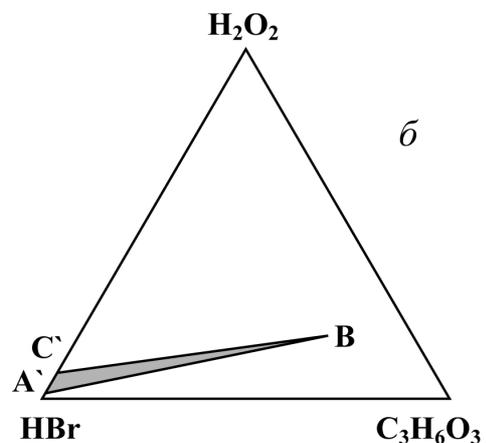
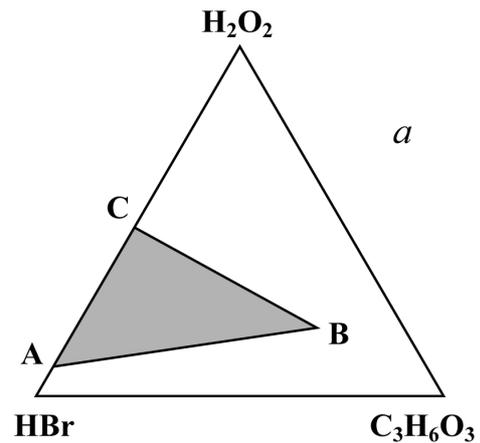


Рис. 1. Исследуемые интервалы растворов системы $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HBr-C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ при соотношении $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HBr} : \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ в вершинах треугольников ABC, A'B'C' и A''B''C'' (в об. %) соответственно: A — 10 : 90 : 0, B — 20 : 20 : 60, C — 50 : 50 : 0, A' — 2 : 98 : 0, B' — 10 : 10 : 80, C' — 10 : 90 : 0 и C'' — 20 : 20 : 60

ского, используя универсальный контрольный микроскоп ZEISS JENATECH INSPECTION с цифровой видеокамерой при увеличении от 25× до 1600×, и профилографического анализом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании процесса растворения особое значение имеет как выбор компонентов травителя, так и подбор их соотношений. Систематизировать подбор соотношений компонентов раствора позволяет построение диаграмм «состав травителя — скорость травления». Для построения таких диаграмм использовали один из вариантов математического планирования эксперимента — метод симплексных решеток Шеффе [6], который позволяет значительно сократить число исследований, необходимых для изучения многокомпонентных систем.

Нами предварительно было установлено, что зависимость скорости растворения CdTe от состава водных растворов системы H_2O_2 –HBr характеризуется наличием максимума при 10 об. % H_2O_2 . Поэтому при изучении растворов системы H_2O_2 –HBr– $C_3H_6O_3$ исследуемая нами область была разделена на три участка в виде треугольников ABC, A'BC', A'B'C'', в которых процесс травления указанных полупроводников исследовали отдельно друг от друга (рис. 1).

По результатам экспериментов были построены проекции поверхностей равных скоростей растворения (диаграммы Гиббса) для всех исследуемых полупроводниковых материалов, а также установлены концентрационные границы полирующихся (I), формирующих ямки травления (II) и неполирующихся (III) растворов в системе H_2O_2 –HBr– $C_3H_6O_3$ (рис. 2, 3).

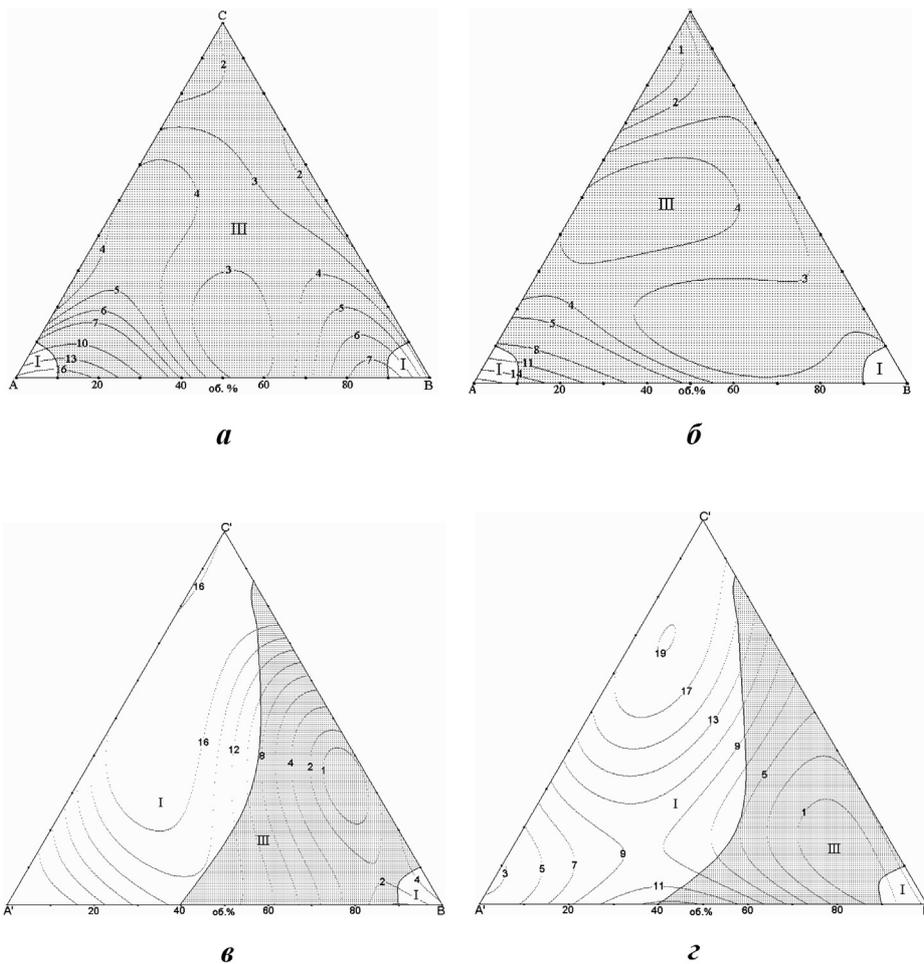


Рис. 2. Концентрационные зависимости скорости растворения (мкм/мин; $T = 293$ — 295 К, $\gamma = 86$ мин⁻¹) CdTe (а, в), CdTe(Ge) (б, г), в растворах системы H_2O_2 –HBr– $C_3H_6O_3$ в интервалах ABC (а, б) и A'BC' (в, г) (I — области полирующихся и III — неполирующихся растворов)

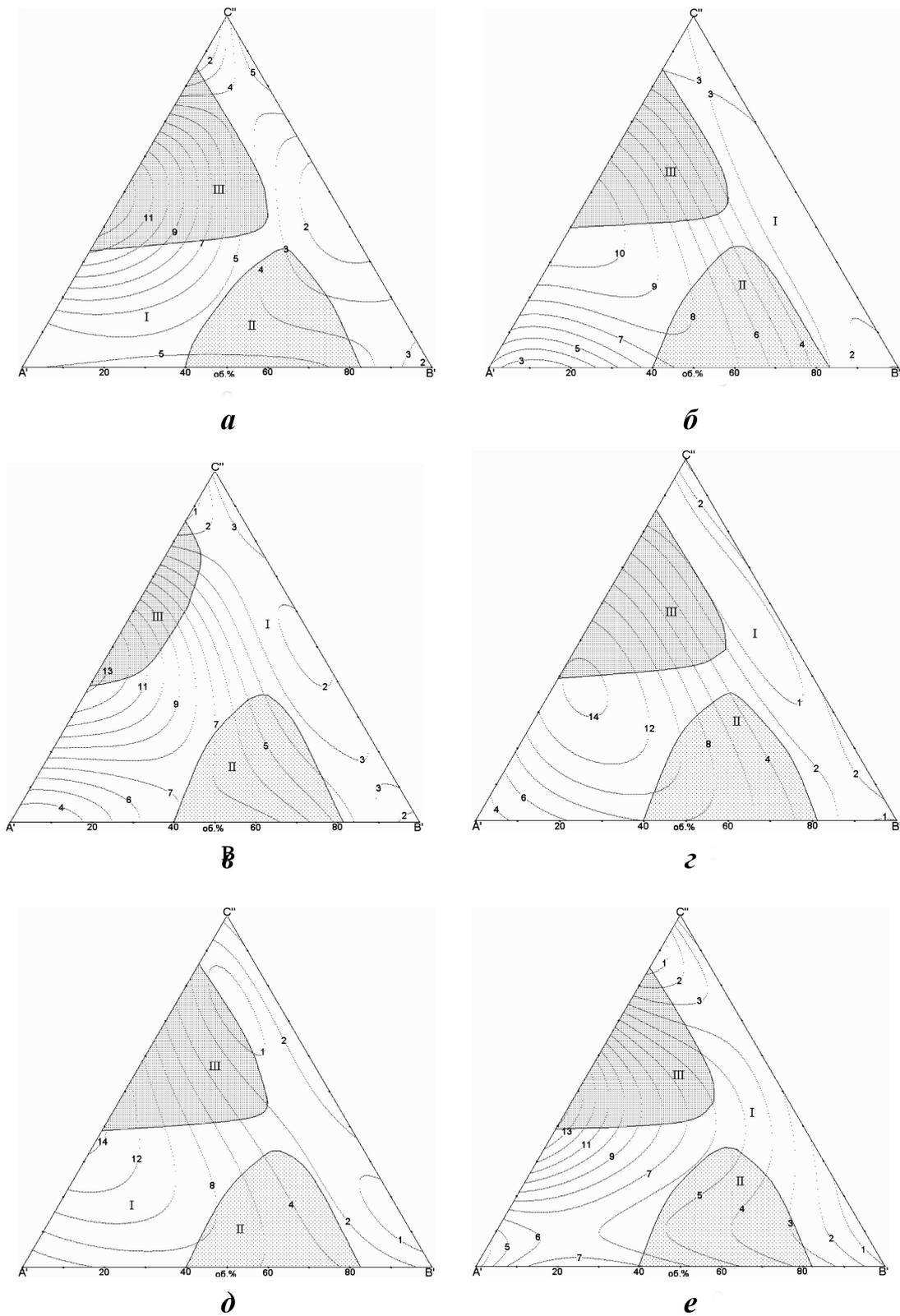


Рис. 3. Концентрационные зависимости скорости растворения (мкм/мин; $T = 298 \text{ K}$, $\gamma = 86 \text{ мин}^{-1}$) CdTe (*a*), CdTe(Ga) (*б*), CdTe(Ge) (*в*), CdTe(Sn) (*г*), CdTe(As+Cl) (*д*), CdTe(Sb) (*е*) в растворах системы $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HBr-C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ в пределах концентрационного треугольника $A'B'C''$

Таблица 1

Скорости растворения нелегированного и легированного CdTe в растворах системы H_2O_2 -HBr- $C_3H_6O_3$ в концентрационных интервалах ABC, A'BC' и A'B'C''

Материал	v, мкм/мин		
	ABC	A'BC'	A'B'C''
CdTe	1,5–16,5	2,8–16,5	1,3–12,5
CdTe(Ga)	1,0–18,5	2,0–18,8	1,0–10,5
CdTe(Ge)	0,6–18,5	3,1–18,5	1,3–12,8
CdTe(Sn)	1,5–24,0	3,4–24,0	1,0–13,5
CdTe(As,Cl)	2,0–19,8	3,0–19,8	1,0–12,8
CdTe(Sb)	2,0–13,5	3,0–14,7	1,0–13,3

Анализ диаграмм Гиббса для нелегированного и легированного вышеуказанными примесями CdTe свидетельствует о том, что они похожи между собой. Это позволяет сделать предположение об однотипном механизме растворения этих материалов в изучаемых травителях. Установлено, что скорость химического травления (v) нелегированного CdTe практически во всех случаях ниже, чем легированного примесями Ga, Ge, Sb, Sn и As+Cl (табл. 1, рис. 2, 3), а величина областей полирующих растворов остается практически без изменений (исключение составляет CdTe, легированный германием, в концентрационном интервале A'B'C'', где область полирующих растворов несколько больше по сравнению с CdTe, легированным другими примесями).

Для всех материалов минимальные скорости полирования (v_p) порядка 1 мкм/мин наблюдаются в растворах, обогащенных $C_3H_6O_3$, а максимальные — при содержании 10 об.% H_2O_2 в бромистоводородной кислоте, причем после травления в таких составах получается полированная поверхность хорошего качества (область I). Увеличение содержания пероксида водорода от 10 до 50 об. % в этих смесях приводит к падению скорости растворения исследованных материалов и образованию неполирующих растворов (область III).

Травильные композиции из исследованного интервала A'B'C'', обогащенные одновременно HBr и $C_3H_6O_3$ (область II), формируют ямки травления на полированной поверхности изучаемых полупроводниковых материалов (рис. 2, 3).

Для определения лимитирующих стадий процесса растворения CdTe, CdTe(Ga), CdTe(Ge), CdTe(Sn), CdTe(As,Cl) и CdTe(Sb) была исследована зависимость скорости растворения (v) вышеуказанных материалов от скорости вращения диска (γ) в интервале 36—120 мин⁻¹. На рис. 4 такие зависимости представлены для CdTe и CdTe(Ge) в трех растворах из концентрационных треугольников ABC, A'BC' и A'B'C'' (зависимости, полученные для CdTe, легированного остальными примесями, имеют аналогичный вид). Видно, что соответствующие прямые могут быть экстраполированы в начало координат, что характерно для процессов, которые протекают по диффузионному механизму.

Выводы о диффузионном механизме растворения были подтверждены изучением температурных зависимостей в интервале 283—310 К, построенных в координатах $\ln v - 10^3/T$. Рассчитанные

из полученных зависимостей кажущиеся энергии активации и предэкспоненциальные множители приведены в табл. 2. Поскольку, во всех случаях E_a не превышает 35—40 кДж/моль, то это подтверждает сделанный ранее вывод о лимитировании процесса растворения нелегированного и легированного теллурида кадмия в растворах системы H_2O_2 -HBr- $C_3H_6O_3$ диффузионными ограничениями [7].

При изучении температурной зависимости скорости растворения исследуемых полупроводниковых материалов установлено, что в кинетике химического травления нелегированного и легированного CdTe, как и в случае других активационных процессов, существует взаимосвязь между кажущейся энергией активации и предэкспоненциальным множителем, то есть компенсационная зависимость. Установлено, что на компенсационную зависимость влияет характер используемых для химического травления растворов, а влияние природы полупроводникового материала не наблюдается.

На основе проведенных экспериментальных результатов разработаны оптимальные условия и режимы ХДП поверхности изучаемых полупроводниковых материалов. Установлено, что процесс ХДП для нелегированного и легированного примесями Ga, Ge, Sn, Sb, As+Cl теллурида кадмия следует проводить при $T = 294$ К и скорости вращения диска $\gamma = 86$ мин⁻¹, после чего промывать пластины 0,01 М раствором тиосульфата натрия и большим количеством дистиллированной воды.

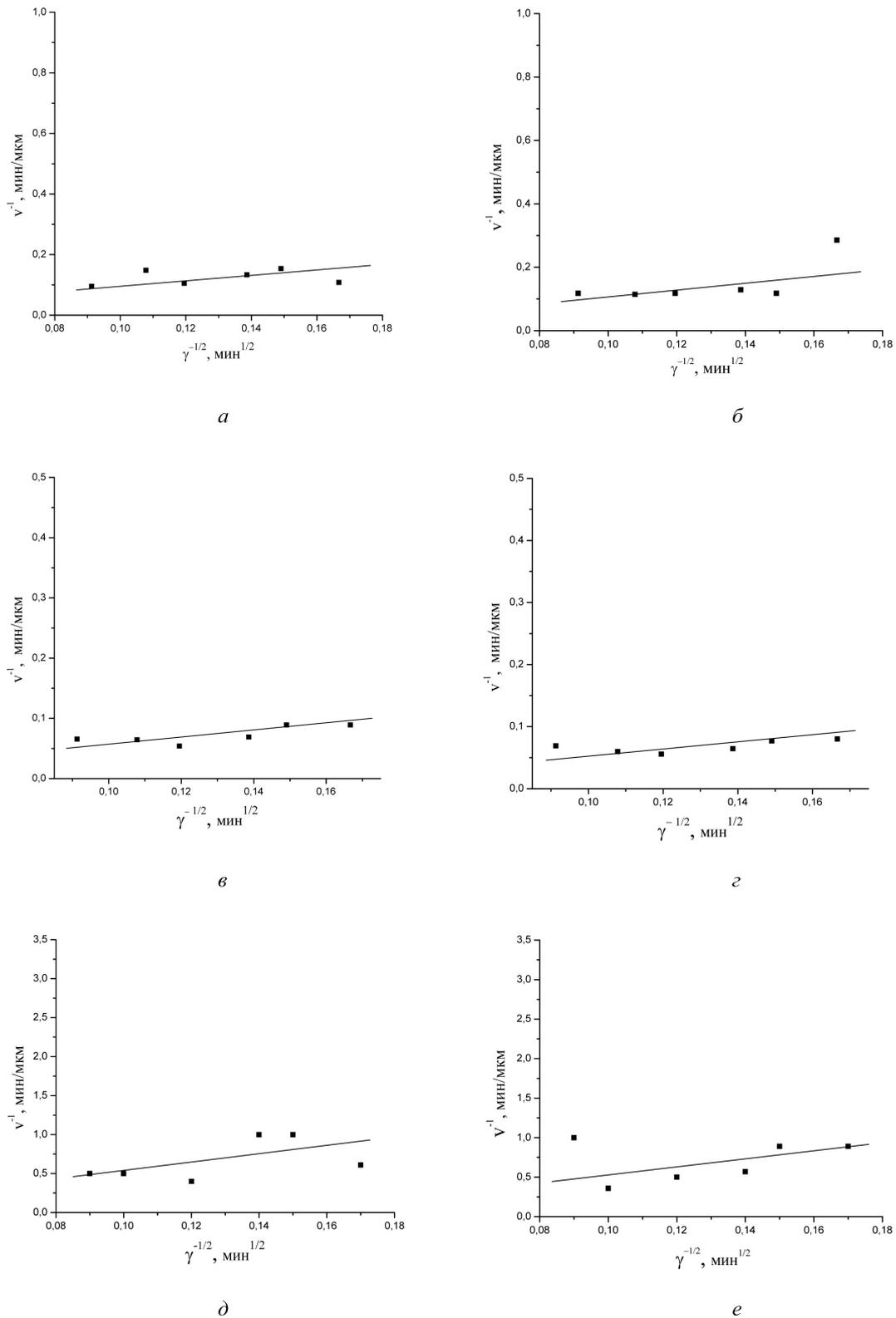


Рис. 4. Зависимость скорости растворения CdTe (*a*, *в*, *д*) и CdTe(Ge) (*б*, *г*, *e*) ($T = 294\text{—}297\text{ K}$) от скорости вращения диска в растворах, соотношение компонентов системы $\text{H}_2\text{O}_2\text{—HBr—C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ в которых составляет соответственно (об.%): 8,5 : 56,5 : 35 (*a*, *б*); 10,5 : 74,5 : 15 (*в*, *г*) и 20 : 20 : 60 (*д*, *e*)

Кажущаяся энергия активации (E_a) и логарифм предэкспоненциального множителя ($\ln C_E$) процесса растворения нелегированного и легированного CdTe в растворах системы H_2O_2 -HBr- $C_3H_6O_3$

Материал	8,5 об. % H_2O_2 + 56,5 об. % HBr + 35 об. % $C_3H_6O_3$		10,5 об. % H_2O_2 + 74,5 об. % HBr + 15 об. % $C_3H_6O_3$		20 об. % H_2O_2 + 20 об. % HBr + 60 об. % $C_3H_6O_3$	
	E_a , кДж/моль	$\ln C_E$	E_a , кДж/моль	$\ln C_E$	E_a , кДж/моль	$\ln C_E$
CdTe	11,2 ± 6,9	6,6 ± 2,8	20,0 ± 1,8	10,8 ± 0,7	12,1 ± 12,0	5,9 ± 4,9
CdTe(Ga)	27,8 ± 10	13,3 ± 4,0	16,5 ± 2,7	9,4 ± 1,1	15,8 ± 10,2	7,7 ± 4,2
CdTe(Ge)	22,2 ± 5,7	11,1 ± 2,3	25,3 ± 8,9	13,0 ± 3,4	23,6 ± 13,9	10,6 ± 5,7
CdTe(Sn)	15,4 ± 4,2	8,3 ± 1,7	18,7 ± 8,2	10,3 ± 3,3	12,7 ± 18,6	6,2 ± 7,6
CdTe(Sb)	9,3 ± 8,3	6,0 ± 3,4	12,0 ± 2,8	7,6 ± 1,1	22,3 ± 13,5	10,5 ± 5,5
CdTe(As,Cl)	7,5 ± 8,7	5,3 ± 3,5	12,2 ± 6,5	7,8 ± 2,6	12,5 ± 15,2	6,1 ± 6,2

В результате получается зеркальная поверхность, микроструктура которой имеет характерный для полированной поверхности вид, а ее шероховатость не превышает 0,05 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В воспроизводимых гидродинамических условиях исследованы процессы химического растворения нелегированного и легированного примесями Ga, Ge, Sn, Sb, As+Cl теллурида кадмия в трех концентрационных интервалах растворов системы H_2O_2 -HBr- $C_3H_6O_3$. С использованием метода математического планирования эксперимента по данным экспериментальных измерений построены соответствующие диаграммы «состав травителя — скорость растворения» (Диаграммы Гиббса) с выделением в них областей полирующих, селективных и неполирующих растворов. Исследована кинетика растворения указанных полупроводников в полирующих композициях и показано, что растворение CdTe, CdTe(Ga), CdTe(Ge), CdTe(Sn), CdTe(As,Cl) и CdTe(Sb) в них лимитируется диффузионными стадиями. Установлено, что введение легирующих примесей в CdTe изменяет скорость его химического растворения, при этом легирование влияет как на характер растворения основного полупроводникового материала, так и концентрационные границы полирующих растворов. Оптимизированы технологические режимы

процесса ХДП для контролируемого снятия тонких слоев полупроводникового материала с малой скоростью в подобранных травильных смесях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корбутяк Д.В., Мельничук С.В., Корбут С.В., Борисюк М.М. Теллурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості // Київ : Іван Федоров. 2000. 198 с.
2. Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников / Луфт Б.Д., Перевошиков В.А., Возмилова Л.Н. и др. // М. : Радио и связь. 1982. 136 с.
3. Томашик В.Н., Кусяк Н.В., Томашик З.Ф. // XV Укр. конф. з неорган. хімії. Тези доповідей. Київ. 2001. С. 284.
4. Гуменюк О.Р., Томашик З.Ф., Томашик В.Н., Фейчук П.И. // Конденсир. среды и межфазн. границы. 2002. Т. 4. № 3. С. 242—246.
5. Томашик З.Ф., Лукьянчук Э.М., Томашик В.Н. // Конденсир. среды и межфазн. границы. 2004. Т. 6. № 2. С. 188—194.
6. Томашик В.Н., Сава А.А. // Заводск. лаборатория. 1987. Т. 53. № 7. С. 65.
7. Ретинский С.М. Физико-химический аспект процессов на границе раздела полупроводник — раствор // В кн.: Некоторые проблемы физики и химии поверхности полупроводников. Новосибирск : Наука. 1988. С. 9—72.

УДК: 541.135

АДСОРБЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ И РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ В СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ КРИПТАТЫ КАТИОНОВ

© 2005 Е.В. Стенина, Л.Н. Свиридова

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию: 2.04.05

Методом измерения дифференциальной емкости проведено систематическое изучение адсорбции инклюзивных комплексов (криплатов) катионов металлов с макробициклическим лигандом класса полиэфиров (криптофикс 222) на стационарном ртутном электроде из водных растворов. С использованием метода регрессионного анализа рассчитаны параметры адсорбции комплексных катионов в различных системах. Выявлены закономерности совместной адсорбции криплатов с веществами, формирующими двумерные конденсированные слои. Обнаружен эффект сильного ускорения реакции электровосстановления анионов в присутствии адсорбционных слоев криплатов, объясненный перезарядкой поверхности электрода.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение комплексов ионов, образованных путем их включения во внутримолекулярную полость объемного лиганда, привлекает в последние годы все большее внимание [1—6]. Процессы формирования комплексов этого типа, их термодинамические свойства и их использование в прикладных областях представляют в настоящее время одно из перспективных направлений в химии, которое в отличие от обычной, молекулярной, носит название супрамолекулярной химии, т.е. химии ансамблей частиц, существование которых обусловлено межмолекулярными связями. Особую большую группу среди лигандов, формирующих указанные комплексы включения, составляют бициклические полиэферы с аминными атомами азота в головах моста. Описанные комплексы включения обладают очень высокой устойчивостью, на несколько порядков превышающей свойственную комплексам, образуемым моноциклическими лигандами, высокой селективностью, эффективно экранируют частицы субстрата от окружения.

По существу в процессе формирования этих комплексов происходит трансформация небольших неорганических ионов в большие органические с малой плотностью поверхностного заряда. Эти уникальные свойства, которые принято

объединять общим термином — «криплатный эффект», обусловили широкое применение криплатных комплексов для разделения ионов и изотопов, в изучении транспортных процессов на межфазных границах, в том числе в микробиологических системах, в процессах электрокатализа, для создания ион-селективных электродов и т.д.

Несмотря на обширную литературу, посвященную свойствам и различным областям применения комплексов включения, в ней практически отсутствуют сведения об адсорбционном поведении криплатов на межфазной границе электрод/раствор. Следует подчеркнуть, что широко применяемый современный метод импедансметрии [7] вообще не использовался для изучения адсорбции комплексов включения. Между тем очевидно, что строение двойного электрического слоя должно кардинальным образом измениться в условиях его формирования с участием криплатов, поскольку включение частиц субстрата в молекулярную полость жесткой объемной молекулы лиганда радикально меняет характер их взаимодействия друг с другом и с окружающей средой.

Основной задачей настоящей работы явилось экспериментальное изучение адсорбции криплатов катионов щелочных металлов на границе ртутный электрод/раствор с использованием импедансметрического метода. Следует подчер-

кнуть, что такого рода исследование предпринято впервые.

В качестве лиганда был выбран макробициклический полиазаэфир — 4,7,13,16,21,24-гексаокса-1,10-диазабцикло[8,8,8]гексакозан (в дальнейшем криптофикс 222 (Кр)). Одной из важнейших целей предпринятого исследования было получение количественных характеристик процессов адсорбции изученных криптатов на основе современного статистического метода. Безусловный интерес представляло также получение данных по совместной адсорбции криптатов и органических веществ, формирующих на электродах особо прочные конденсированные адсорбционные слои, а также по кинетике электродных реакций в присутствии изучаемых комплексов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование проводилось методом измерения дифференциальной емкости C в зависимости от потенциала E с использованием импедансметра PAR-6310 при частоте 370 Гц и амплитуде переменного напряжения 1 мВ. Потенциал рабочего электрода изменялся ступенчато с шагом 5—10 мВ. Ртутная капля с площадью $\approx 0,015$ см² формировалась на конце конусообразного капилляра, внутренний диаметр которого составлял 80 мкм, при помощи специального устройства, входящего в полярографический анализатор РА-3 (Чехословакия). Поляризационные измерения (I, E -кривые) проводились на капающем ртутном электроде, период капания которого при комнатной температуре $\tau = 12$ с, а скорость вытекания $m = 0,555$ мг/с. Приведенные значения тока относятся к концу жизни капли. Потенциалы электрода измерялись и приведены относительно насыщенного каломельного электрода сравнения. Измерения проводились при температуре 20 ± 1 °С. Для приготовления растворов применялся Кр222 (фирмы Merck) без дополнительной очистки, очистка остальных реактивов осуществлялась по стандартным методикам. Растворы деаэрировались аргоном высокой чистоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение адсорбции криптатов проводилось в большинстве случаев в 0,1М растворах сульфатов и хлоридов натрия, калия, рубидия, цезия и лития в присутствии добавок криптофикса. В группу наиболее прочных комплексов входят криптаты Na^+ , K^+ и Rb^+ , для которых $\lg K_s$ равны 3.9, 5.47

и 4,24, соответственно. Меньшие значения $\lg K_s$ характерны для криптатов цезия $[\text{Cs} \subset 222]^+$ и лития $[\text{Li} \subset 222]^+$ [5]. Следует отметить, что для группы наиболее прочных комплексов, как показывают расчеты, концентрация свободного лиганда не превышает сотых, а в некоторых случаях и тысячных долей процента, и, следовательно, его присутствие в системе не может оказать сколь-нибудь заметное влияние на адсорбционное поведение комплексных катионов.

Помимо важной фундаментальной задачи выявить и количественно охарактеризовать поверхностно-активные свойства изучаемых криптатов на межфазной границе электрод/раствор, в настоящей работе также планировалось осуществить сравнительный анализ полученных данных. Дело в том, что различными физическими методами установлены некоторые различия в строении криптатов катионов щелочных металлов и в их взаимодействии с окружающей средой, несмотря на очень эффективное экранирование инклюдированного катиона органической «шубой» лиганда. Так, согласно спектроскопическим данным [3], расстояние Me^+-O для криптатов катионов щелочных металлов возрастает на 0,04 нм при переходе от Li^+ к Cs^+ . Таким образом, молекула лиганда обладает определенной адаптивностью к комплексной частице, вследствие чего структура комплекса может претерпевать изменения по сравнению со структурой свободного лиганда. Очевидно, эти изменения тем больше, чем существеннее различие в радиусах катиона и внутренней полости лиганда. Прочность и строение криптатов щелочных металлов, как показано в многочисленных исследованиях, в решающей степени определяется соотношением радиуса катиона и радиуса внутримолекулярной полости лиганда, который в случае Кр составляет 0,14 нм. Известно, что из катионов щелочных металлов наиболее прочный комплекс с Кр образует катион K^+ ($\lg K_s = 5,47$), что объясняется оптимальным соответствием его радиуса (0,133 нм) размерам внутренней полости Кр. При этом осуществляется наиболее прочная связь катиона с донорными атомами лиганда, а взаимодействие с растворителем определяется в этом случае в основном гидрофобными группами. Отклонение радиуса катиона от оптимального приводит к снижению прочности комплекса и усилению взаимодействия донорных групп с окружением комплексной частицы.

Таким образом, полного экранирования катиона при его включении во внутримолекулярную полость лиганда не происходит, а строение, размеры и взаимодействие с окружающей средой кристатов катионов щелочных металлов определяются природой катиона. В связи с этим, представляло безусловный интерес установить насколько эти выявленные физическими методами различия в свойствах кристатов могут отразиться на их адсорбционном поведении.

На рис. 1 представлены серии экспериментальных зависимостей дифференциальной емкости (C) от потенциала (E), полученных в 0,1 М растворах сульфатов натрия, калия и рубидия в присутствии различных концентраций Кр. Как свидетельствуют представленные данные, исследуемые инклюзивные комплексы обладают очень высокой поверхностной активностью на границе ртутный электрод/раствор. Об этом свидетельствует широкая область потенциалов их адсорбции при относительно низких концентрациях в интервале $5 \cdot 10^{-3}$ — 10^{-6} М. Так, например, при концентрации комплекса 10^{-3} М протяженность области адсорбции составляет $\sim 1,6$ В. Сравнительный анализ C, E -зависимостей для электролитов фона различной природы выявляет известный и для других ПАОВ [8] эффект сужения области адсорбции в присутствии поверхностно-активного аниона фона. Как видно (рис. 2), в 0,1 М растворах хлоридов щелочных металлов, вследствие специфической адсорбции Cl^- -аниона на анодной границе области адсорбции имеет место конкурентная адсорбция кристатов и этого иона. В результате происходит вытеснение катионных комплексов с положительно заряженной поверхности электрода, что отражается в сдвиге анодной границы области адсорбции в область более отрицательных потенциалов. Предельные значения дифференциальной емкости для всех исследованных концентраций кристатных комплексов практически совпадают, что указывает на достижение в этих условиях предельного заполнения поверхности электрода комплексными частицами (степень заполнения поверхности электрода адсорбатом $\theta \sim 1$).

Следует отметить, что форма C, E -кривых в области анодного пика адсорбции- десорбции может зависеть от направления наложения потенциала, что приводит к появлению гистерезиса, связанного, вероятно, с неравновесностью процесса адсорбции комплекса катиона при этих потенциалах. Вероятно, процессы адсорб-

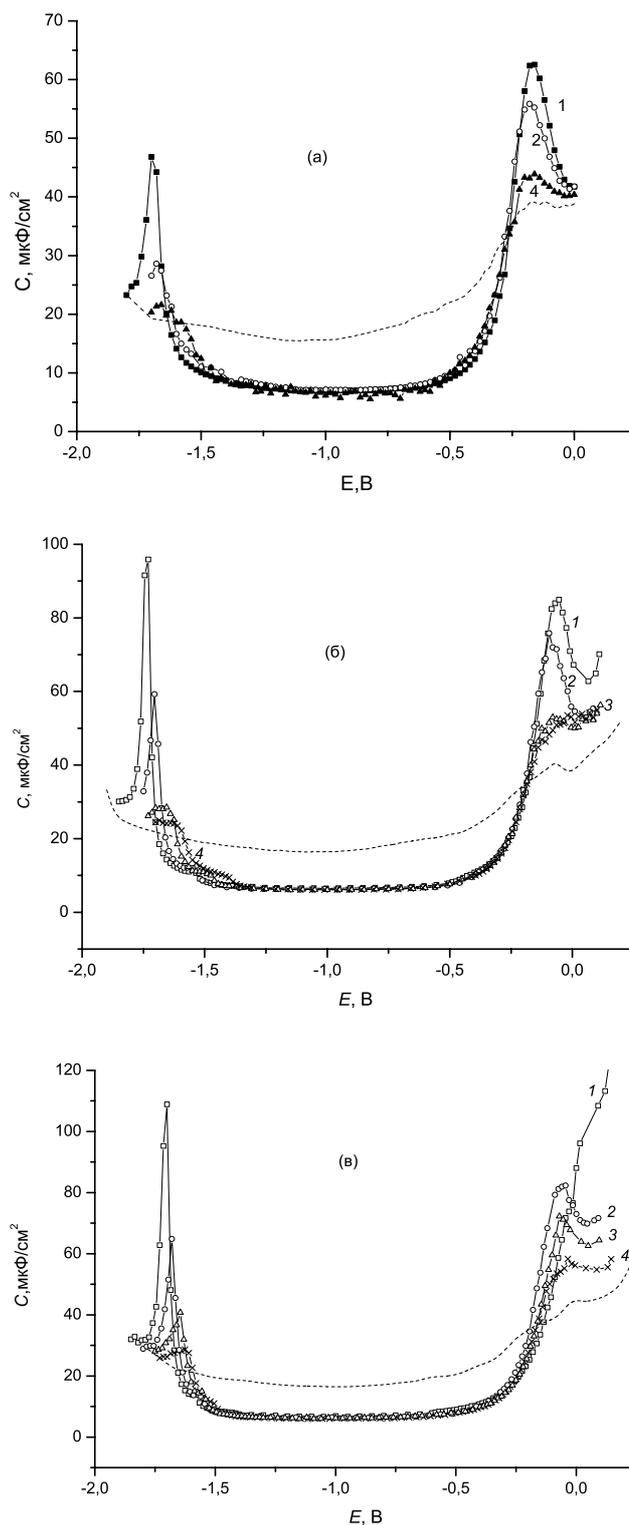


Рис. 1. C, E -кривые Hg-электрода в водных 0,1М растворах Na_2SO_4 (а) K_2SO_4 (б) и Rb_2SO_4 (в) в присутствии Кр222 в концентрации, М: 1 — 10^{-3} , 2 — $5 \cdot 10^{-4}$, 3 — $2,5 \cdot 10^{-4}$, 4 — 10^{-4} . Пунктир — C, E -кривые в соответствующих фоновых электролитах

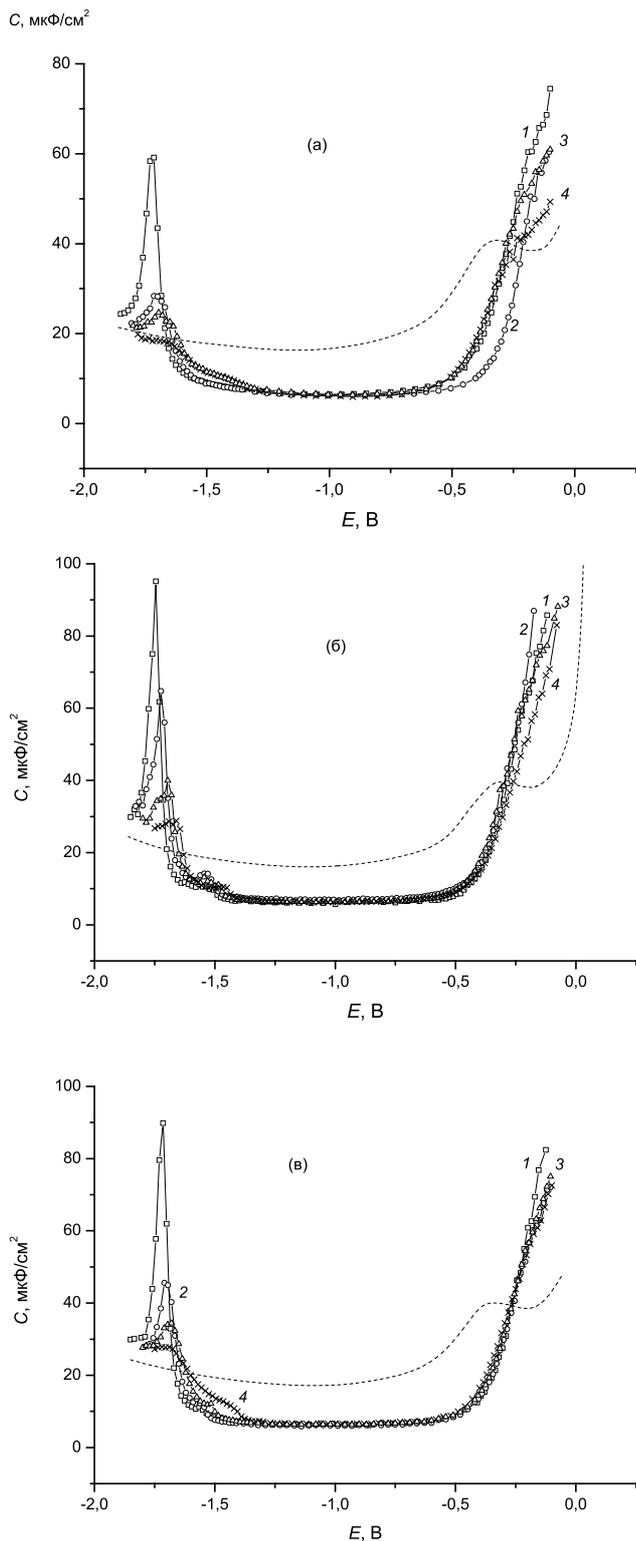


Рис. 2. C, E -кривые Hg-электрода в водных 0,1М растворах NaCl (а), KCl (б) и RbCl (в) в присутствии Кр222 в концентрации, М: 1 — 10^{-3} , 2 — 5×10^{-4} , 3 — $2,5 \times 10^{-4}$, 4 — 10^{-4} . Пунктир — C, E -кривые в соответствующих фоновых электролитах

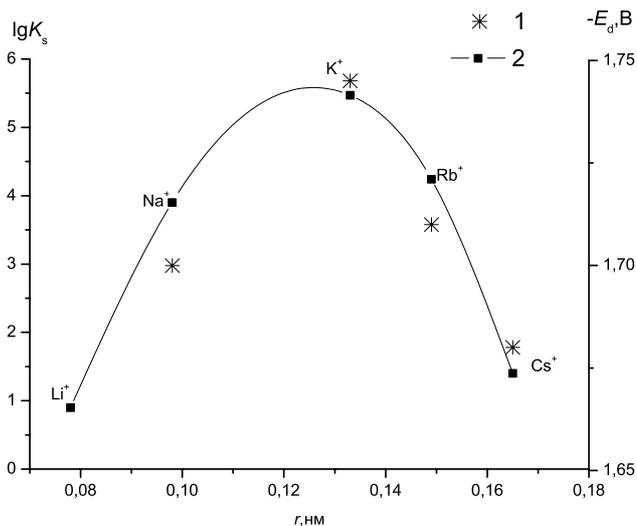


Рис. 3. Зависимости катодного потенциала адсорбции-десорбции (1) и константы устойчивости криптатных комплексов (2) от радиуса катиона

ции-десорбции значительно быстрее протекают в условиях неполного заполнения поверхности и относительно малого времени существования адсорбционного слоя. Именно эти условия реализуются при наложении потенциала от положительных к отрицательным значениям. При обратном направлении изменения потенциала десорбция криптатного комплекса при приближении к анодному пику начинается в условиях полного заполнения поверхности адсорбционным слоем, с начала формирования которого прошел значительный отрезок времени (~ 1 ч). Вероятно, удаление отдельных частиц из такого моно слоя происходит труднее, чем из адсорбционного слоя, отвечающего частичному заполнению поверхности. Полученные адсорбционные данные позволяют сделать вывод о существовании тесной взаимосвязи между адсорбционным поведением криптатов щелочных металлов и их физическими свойствами. Наглядное подтверждение этого дает сопоставление зависимостей отрицательных потенциалов адсорбции-десорбции (E_d) криптатов и приведенных в литературе их констант устойчивости [5, 6] от радиуса инклюдированного катиона (рис. 3). Очевидно, что практически полное совпадение хода этих зависимостей не является случайным и отражает существование обсуждаемой взаимосвязи.

Обработка представленных экспериментальных данных с целью нахождения параметров адсорбции криптатных комплексов щелочных металлов проводилась с использованием опи-

Таблица 1

Адсорбционные параметры $[\text{Na}^+ \subset 222]$, $[\text{K}^+ \subset 222]$ и $[\text{Rb}^+ \subset 222]$ на границе ртутного электрода с 0,1 М растворами сульфатов соответствующих катионов щелочных металлов*

Катион	$-\varphi_m, \text{В}$	$\ln B_m$ [л/моль]	$\Gamma_m \times 10^{10}$, моль · см ⁻²	a_m	C_m , мкФ · см ⁻²	C_{m2} , мкФ см ⁻² В ⁻²	$\varphi_N, \text{В}$	$\bar{\Delta}_i, \%$
$[\text{Na}^+ \subset 222]$	0,497 (1,67)	12,78 (1,46)	1,36 (1,1)	2,03 (0,98)	6,51 (1,49)	9,85 (3,36)	0,52	8,21
$[\text{K}^+ \subset 222]$	0,521	16,32	1,15	1,77	5,89	9,83	0,52	10,36
$[\text{Rb}^+ \subset 222]$	0,564	15,70	1,08	1,46	6,06	8,92	0,63	9,01

* В скобках приведены среднеквадратичные отклонения рассчитанных параметров от средних величин [10]

санного в [9] метода регрессионного анализа. Поставленная задача решалась на основе изотермы Фрумкина и модели двух параллельных конденсаторов. При проведении расчетов использовались следующие независимые адсорбционные параметры, оказавшиеся значимыми согласно критерию Фишера [10]: потенциал максимальной адсорбции φ_m в рациональной шкале потенциалов; логарифм константы адсорбционного равновесия при потенциале максимальной адсорбции $\ln B_m$; параметр межмолекулярного взаимодействия a_m при $\varphi = \varphi_m$; емкость C_m при предельном заполнении поверхности электрода органическими частицами при степени заполнения $\theta = 1$ и $\varphi = \varphi_m$; C_{m2} — коэффициент квадратичной зависи-

мости параметра C_m от потенциала; параметр $A = RT\Gamma_m$, где Γ_m — поверхностная концентрация органического вещества при $\theta = 1$, а R и T имеют свое обычное значение. Зависимости емкости от потенциала в растворе электролита фона задавались полиномами 9-ой степени. Расчеты выполнялись как для всего массива экспериментальных данных, так и для катодных участков экспериментальных C, E -кривых, где отсутствуют явления гистерезиса, а также для области вблизи анодного потенциала десорбции, где эти эффекты имеют место. Полученные для катодных участков C, E -кривых значения адсорбционных параметров криплатов в исследованных системах приведены в таблицах 1 и 2. С использованием найденных

Таблица 2

Адсорбционные параметры $[\text{Na}^+ \subset 222]$, $[\text{K}^+ \subset 222]$ и $[\text{Rb}^+ \subset 222]$ на границе ртутного электрода с 0,1 М растворами хлоридов соответствующих катионов щелочных металлов

Катион	$-\varphi_m, \text{В}$	$\ln B_m$ [л/моль]	$\Gamma_m \times 10^{10}$ моль · см ⁻²	a_m	C_m , мкФ · см ⁻²	C_{m2} , мкФ см ⁻² В ⁻²	$\varphi_N, \text{В}$	$\bar{\Delta}_i, \%$
$[\text{Na}^+ \subset 222]$	0,531	12,69	1,48	1,76	6,43	8,19	0,56	7,32
$[\text{K}^+ \subset 222]$	0,557	17,79	0,94	1,26	6,15	9,95	0,53	10,85
$[\text{Rb}^+ \subset 222]$	0,562	15,22	1,22	1,43	6,01	8,14	0,60	7,11

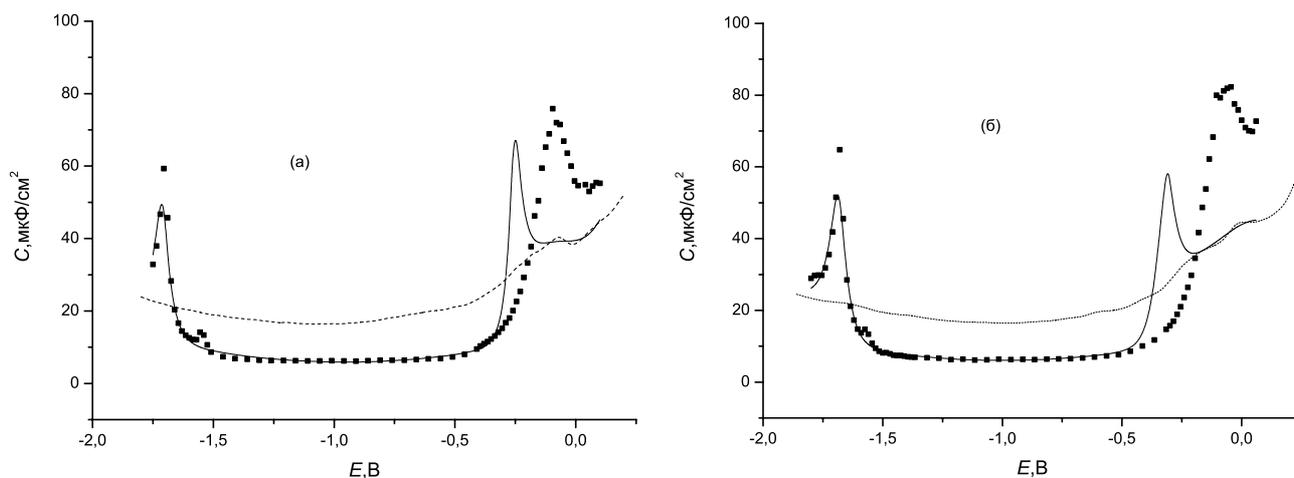


Рис. 4. C, E -кривые Hg-электрода в водных растворах $0,1M K_2SO_4$ (а) и $0,1 M Rb_2SO_4$ (б) при концентрации $Kr_{222} 5 \times 10^{-4} M$; точки — эксперимент, сплошные линии — расчет с параметрами адсорбции, приведенными в табл. 1. Пунктир — C, E -кривые в соответствующих фоновых электролитах

параметров был проведен расчет C, E -зависимостей во всем изученном интервале потенциалов. На рис. 4 и 5 приведены примеры сопоставления экспериментальных и рассчитанных емкостных кривых. Как видно, полученные значения параметров адсорбции обеспечивают вполне удовлетворительное согласие этих зависимостей лишь в области потенциалов максимальной адсорбции и катодного E_d . Наиболее широкая область потенциалов, где согласие имеет место, наблюдается при адсорбции $[K^+ \subset 222]$. Как видно, рассчитанные параметры адсорбции предсказывают более крутой подъем C, E -кривой в области анодного E_d , а также его локализацию при более отрицательных потенциалах, чем это наблюдается на опыте. Наиболее близкое расположение анодных частей экспериментальных и рассчитанных C, E -кривых имеет место при адсорбции $[K^+ \subset 222]$.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что экспериментальные C, E -кривые в исследованных системах не могут быть удовлетворительно описаны во всем интервале потенциалов адсорбции с использованием набора адсорбционных параметров, отвечающих области отрицательных зарядов электрода. Аналогичный вывод был сделан и при использовании набора адсорбционных параметров, отвечающих всему массиву экспериментальных данных.

Как показывают расчеты, область вблизи анодного E_d может быть вполне удовлетворительно описана другим набором адсорбционных параметров. Вероятно, смена знака заряда электро-

да отвечает каким-то изменениям в строении адсорбционного слоя криптата, что приводит к необходимости использования различных наборов адсорбционных параметров для описания разных частей емкостной кривой. Данные настоящей работы позволяют распространить это заключение на криптаты всех щелочных металлов, образующих прочные инклюзивные комплексы. Как следует из полученных результатов, в наименьшей степени предполагаемым изменениям подвержен адсорбционный слой $[K^+ \subset 222]$, обладающий оптимальным соответствием радиусов катиона и внутренней полости лиганда.

Таким образом, наиболее адекватно адсорбционные свойства криплатов в исследованных системах описываются при использовании набора из шести параметров. Их сравнение позволяет сделать некоторые выводы относительно влияния на эти величины природы комплексующегося катиона и аниона электролита фона. Очевидно, что в сульфатных растворах в целом имеет место закономерное изменение параметров адсорбции с ростом радиуса катиона. Наиболее отрицательное значение φ_m отвечает $[Rb^+ \subset 222]$, что может быть обусловлено его сравнительно большим радиусом ($0,165$ нм). Вследствие этого экранирование его заряда лигандом не столь эффективно как для других изученных катионов. В целом увеличение радиуса катиона должно приводить к усилению электростатического отталкивания между адсорбированными частицами из-за все менее эффективного экранирования инклюдированного

заряда данным лигандом. Таким образом, следует ожидать ослабления притягательного адсорбционного взаимодействия в адсорбционных слоях кристатов с увеличением размера катиона. Как показывает сравнение величин a_m для разных комплексов в сульфатных растворах, этот эффект действительно наблюдается. Снижение параметра $A = RT\Gamma_m$ с ростом радиуса катиона также может быть частично объяснено описанными выше электростатическими факторами.

С другой стороны, внедрение во внутримолекулярную полость лиганда катионов, значительно отличающихся от нее по размерам, может приводить к существенным изменениям структуры комплекса по сравнению со свободным лигандом. Как уже упоминалось выше, причиной этого является определенная гибкость макробициклической молекулы, возрастающая с удлинением образующих ее звеньев, так что внедрение более объемного, чем внутренняя полость лиганда ($r \approx 0,14$ нм), катиона приводит к увеличению объема комплекса и, наоборот, в случае катиона меньшего размера происходит его уменьшение. Практически неизменной структура КР остается при включении в полость лиганда катиона K^+ , что обусловлено их практически одинаковыми размерами. Таким образом, стерические и обсужденные выше электростатические эффекты действительно должны приводить к увеличению площади, приходящейся на адсорбированную частицу в монослое и, следовательно, к падению величины A с ростом радиуса катиона.

Как следует из данных табл. 1, наибольшая величина параметра $\ln B_m$ отвечает кристату K^+ . Вероятно, это может быть объяснено наиболее гидрофобными по сравнению с остальными изученными кристатами свойствами поверхности комплекса. Как указано в [5], это связано с наиболее оптимальным расположением донорных атомов относительно инклюдированного катиона, так что взаимодействие комплекса с окружением в основном определяется группами $-CH_2-$. Соответственно эффект выжимания из объема раствора на межфазную границу должен проявляться для $[K^+ \subset 222]$ наиболее сильно.

Существенно иная картина выявляется при сопоставлении адсорбционных параметров кристатов в 0,1 М растворах хлоридов (табл. 2). Одинаковыми для сульфатных и хлоридных растворов являются только тенденции снижения предельной емкости и роста отрицатель-

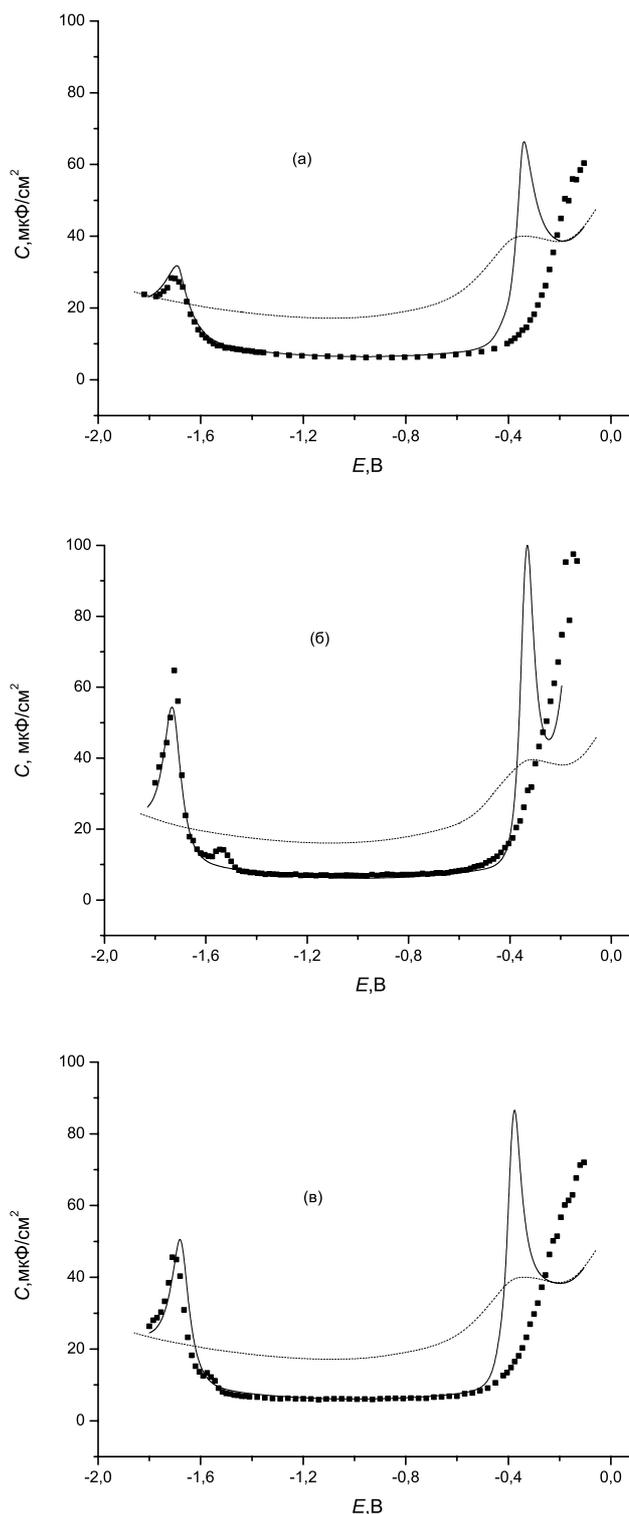


Рис. 5. C, E -кривые Hg-электрода в водных растворах 0,1М NaCl (а), 0,1М KCl (б) и 0,1 М RbCl (е) при концентрации Кр222 5×10^{-4} М; точки — эксперимент, сплошные линии — расчет с параметрами адсорбции, приведенными в табл. 2. Пунктир — C, E -кривые в соответствующих фоновых электролитах

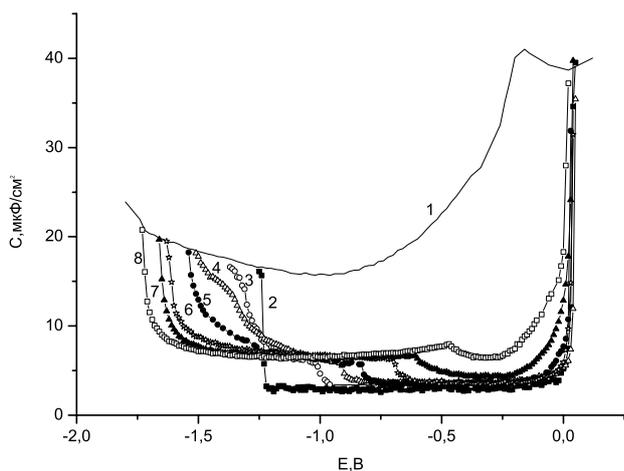


Рис. 6. C, E -кривые Hg-электрода в растворе 1 M Na_2SO_4 (1) и с добавками: 8×10^{-4} M 1-AdOH (2); 8×10^{-4} M 1-AdOH + 1×10^{-5} M Kp222 (3); 8×10^{-4} M 1-AdOH + 5×10^{-5} M Kp222 (4); 8×10^{-4} M 1-AdOH + 1×10^{-4} M Kp222 (5); 8×10^{-4} M 1-AdOH + 5×10^{-4} M Kp222 (6); 8×10^{-4} M 1-AdOH + 1×10^{-3} M Kp222 (7); 8×10^{-4} M 1-AdOH + 5×10^{-3} M Kp222 (8)

ного значения φ_m с увеличением радиуса катиона. Сохраняется также найденный для сульфатных растворов порядок расположения параметра $\ln B_m$ для изученных криптатов.

Анализ хода значений остальных параметров при изменении размера катиона показывает, что описанные выше для сульфатных растворов закономерности не сохраняются в случае растворов хлоридов. В какой-то степени об их действии можно говорить лишь при переходе от Na^+ к Rb^+ . Значения адсорбционных параметров $[\text{K}^+ \subset 222]$ в этом случае не являются промежуточными между таковыми для $[\text{Na}^+ \subset 222]$ и $[\text{Rb}^+ \subset 222]$. Так, A и a_m для $[\text{K}^+ \subset 222]$ ниже, чем для двух остальных комплексов.

Таким образом, очевидно достаточно резкое отличие свойств адсорбированного комплекса $[\text{K}^+ \subset 222]$ по сравнению с другими криптатами. Как упоминалось выше и в [5], этот комплекс по прочности, интенсивности взаимодействия инклюдированного катиона с донорными атомами лиганда и по относительной гидрофобности его поверхности существенно отличается от других изученных комплексов. Вероятно, этим могут определяться и особенности его взаимодействия с анионами фона. Можно полагать, что в случае сильно гидратированного аниона SO_4^{2-} их электростатическое взаимодействие с заключенными в полость лиганда катионами является слабым. Интенсивность этого взаимодействия

должна возрастать при переходе к аниону Cl^- . Представляется, что при этом могут выявиться различия в поведении разных криптатов. Как следует из полученных данных, при адсорбции наиболее прочного криптата $[\text{K}^+ \subset 222]$ в присутствии ионов Cl^- наблюдается существенное снижение параметра a_m . Одновременно происходит и увеличение площади, приходящейся на этот комплексный катион в адсорбционном слое, т.е. снижение параметра A . Вероятно, более прочная связь донорных атомов O с инклюдированным катионом снижает их отталкивательное взаимодействие с анионами Cl^- .

Безусловный интерес представляет выявление закономерностей совместной адсорбции криптатов с другими ПАОВ. Особенно перспективными в этом плане являются органические вещества, формирующие так называемые двумерные конденсированные адсорбционные слои. Наиболее яркими представителями этой группы ПАОВ являются соединения с алмазоподобной структурой (производные адамантана), формирующие наиболее прочные (из известных к настоящему времени) монослои. Нами изучалась структура двойного электрического слоя Hg-электрода при одновременной адсорбции криптата натрия и адамантола (AdOH).

C, E -кривые, снятые на фоне 1 M Na_2SO_4 при постоянной активности AdOH и переменной концентрации Kp222, имеют два четко выраженных участка, каждый из которых отвечает преимущественной адсорбции одного из ПАОВ (рис. 6). При относительно низких концентрациях Kp222 (5×10^{-4} M) эти два участка разделены скачкообразным переходом (при E_j). Очевидно, что для указанного выше интервала концентраций Kp222 в области потенциалов положительнее E_j строение адсорбционного слоя определяется адсорбцией AdOH. Об этом говорит совпадение значений E_d и значений предельных емкостей в отсутствие и в присутствии добавок Kp222 (кривые 2—6 рис. 6). При больших концентрациях Kp222 в этой области потенциалов, вероятно, формируется смешанный адсорбционный слой, так что значения емкости постепенно возрастают с увеличением его концентрации, однако полного вытеснения AdOH с поверхности электрода при этом не происходит. В области потенциалов отрицательнее E_j C, E -кривые при совместном присутствии в растворе двух ПАОВ практически полностью совпадают с C, E -кривыми для индивидуальной адсорбции крипто-

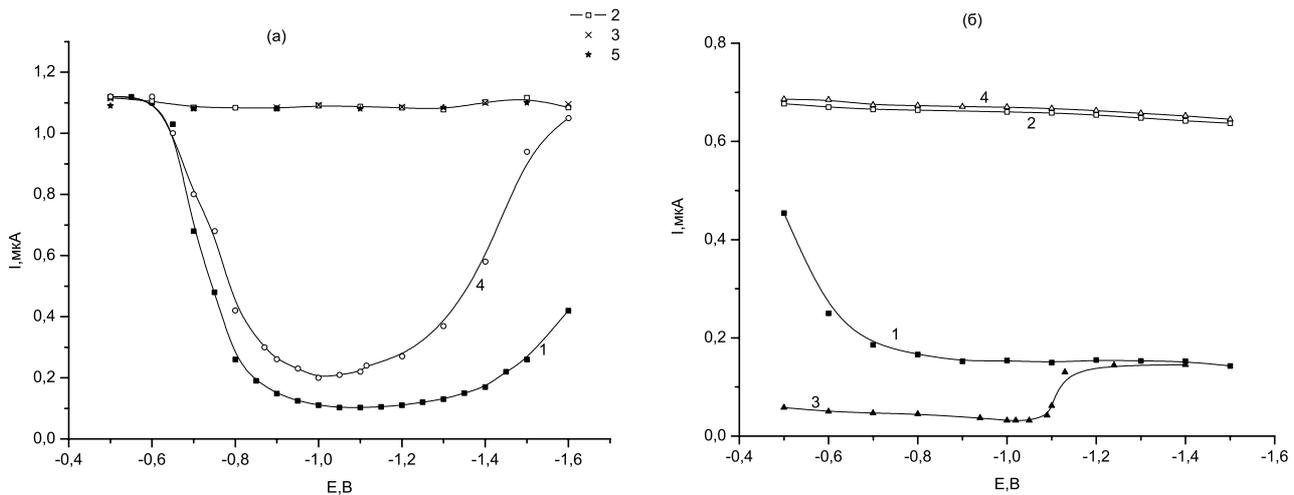


Рис. 7. Поляризационные кривые электровосстановления анионов: а — $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в растворах: 1 — $2,5 \times 10^{-4} \text{ M K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 5 \times 10^{-4} \text{ M KCl}$; 2 — $2,5 \times 10^{-4} \text{ M K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 5 \times 10^{-4} \text{ M KCl} + 10^{-3} \text{ M Kp222}$; 3 — $2,5 \times 10^{-4} \text{ M K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 5 \times 10^{-4} \text{ M KCl} + 10^{-3} \text{ M Kp222} + 8 \times 10^{-4} \text{ M 1-AdOH}$; 4 — $2,5 \times 10^{-4} \text{ M K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 5 \times 10^{-4} \text{ M CsCl}$; 5 — $2,5 \times 10^{-4} \text{ M K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 5 \times 10^{-4} \text{ M CsCl} + 10^{-3} \text{ M Kp222}$; б — $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ в растворах: 1 — $3,3 \times 10^{-4} \text{ M K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; 2 — $3,3 \times 10^{-4} \text{ M K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 10^{-3} \text{ M Kp222}$; 3 — $3,3 \times 10^{-4} \text{ M K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 8 \times 10^{-4} \text{ M 1-AdOH}$; 4 — $3,3 \times 10^{-4} \text{ M K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 8 \times 10^{-4} \text{ M 1-AdOH} + 10^{-3} \text{ M Kp222}$

фикса. Этот эффект не зависит от концентрации Кр222 и свидетельствует о формировании в этой области потенциалов адсорбционного слоя, практически полностью образованного комплексными катионами $[\text{Na}^+ \subset 222]$. Полученные данные свидетельствуют, что в изученных системах при совместном присутствии в растворе двух поверхностно-активных компонентов области потенциалов существования на ртутном электроде как конденсированного слоя AdOH, так и адсорбционного слоя из криптата натрия сокращаются.

Влияние адсорбции криплатов на электродные процессы было исследовано на примере модельной реакции электровосстановления (ЭВ) анионов различных типов. Были изучены процессы электровосстановления персульфат-, гексацианоферрат- и пербромат-анионов на ртутном электроде в условиях индивидуальной адсорбции криплатных комплексов катионов, а также при их совместной адсорбции с поверхностно-активными органическими веществами, формирующими двумерные конденсированные слои на межфазной границе электрод/раствор. Общим обнаруженным при этом эффектом является ускорение процессов электровосстановления указанных анионов как при индивидуальной адсорбции криплатных комплексов, так и при соадсорбции их с AdOH. В случае гексацианоферрат- и персульфат-анионов эффект ускорения столь значителен, что наиболее замедленной стадией процесса в условиях

адсорбции криплатных комплексов становится не перенос электрона (как в отсутствие адсорбции), а стадия диффузии реагента к электроду. Таким образом, наблюдаемый в этих системах в присутствии криплатов ток становится практически равным предельному току диффузии (рис. 7). Эффект ускорения процесса наблюдается и при электровосстановлении аниона BrO_4^- , однако в меньшей степени. Возможно, наблюдаемое различие объясняется более сложным механизмом данной реакции, требующей участия донора протонов. Проявление обнаруженного эффекта ускорения реакций электровосстановления анионов совершенно не зависит от присутствия в системе поверхностно-активных веществ, формирующих при индивидуальной адсорбции двумерные конденсированные слои. Для объяснения наблюдаемого эффекта было выдвинуто представление о его электростатической природе. Количественная оценка степени ускорения процесса переноса электрона в исследуемых системах была выполнена на базе теории замедленного разряда, описывающей эти процессы [7], и с использованием значений рассчитанных параметров адсорбции криплатов. Найденные величины Γ_m , отвечающие монослойному заполнению поверхности электрода комплексными частицами, позволили рассчитать плотность возникающего при этом на межфазной границе положительного заряда, которая оказалась равной 17 мкКл/см^2 . Таким образом,

в значительной области потенциалов адсорбции комплекса происходит по существу перезарядка поверхности электрода. В случае электровосстановления персульфат-аниона это отвечает увеличению скорости процесса примерно на 15 порядков. Следует подчеркнуть, что даже если зона реакции ЭВ анионов отдалается от электрода на расстояние, соответствующее максимальной толщине адсорбционного слоя, превалирующее влияние на скорость процесса и в этом случае оказывает электростатический фактор. Действительно, как показывают проведенные в [11] расчеты, увеличение длины туннелирования на 1 нм (что приблизительно соответствует диаметру комплекса) приводит к падению скорости ЭВ $S_2O_8^{2-}$ примерно на 6,5 порядков. Как видно, ускоряющий эффект от перезарядки поверхности электрода катионными комплексами (рост скорости ЭВ $S_2O_8^{2-}$ на ~15 порядков) существенно перекрывает эффект торможения, обусловленный удалением зоны реакции от поверхности электрода. Результирующее ускорение реакции ЭВ $S_2O_8^{2-}$ примерно на 8 порядков даже при условии максимального при данной толщине адсорбционного слоя удаления реагирующей частицы от электрода вполне достаточно для обеспечения скорости переноса электрона, превышающей скорость диффузии реагента. Таким образом, был исследован, объяснен и количественно, с использованием адсорбционных данных, оценен имеющий электростатическую природу эффект воздействия адсорбционных слоев крипататных комплексов на скорость переноса электрона в реакциях электровосстановления анионов.

Самостоятельный интерес представляет изучение электрохимических процессов с участием электроактивного крипататного комплекса. В качестве последнего был использован крипатат серебра. Было установлено, что ток электровосстановления катиона серебра в растворе в отсутствие фона и добавок криптофикса и в присутствии эквивалентного количества последнего не зависит от потенциала и является диффузионным. Однако в присутствии криптофикса значение предельного диффузионного тока снижается более чем в два раза, по сравнению с током в растворе без добавок. Наблюдаемый эффект объяснен протеканием разряда катиона серебра в растворах с добавкой криптофикса в составе инклюзивного комплекса, а падение диффузионного тока — ростом радиуса разряжающегося катиона и, соответственно, умень-

шением его коэффициента диффузии. Значение последнего было найдено с использованием величины предельного диффузионного тока крипатата серебра и составило $4,0 \cdot 10^{-6}$ см²/с. Расчеты по уравнению Эйнштейна-Стокса с использованием найденного значения коэффициента диффузии дали для радиуса крипатата серебра значение 0,54 нм, что практически совпадает с размером молекулы лиганда. Подобное совпадение безусловно свидетельствует о гидрофобности поверхности разряжающегося комплекса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, настоящая работа является первым систематическим исследованием электрохимических свойств инклюзивных комплексов, образуемых макробициклическим лигандом с катионами металлов. Установлена высокая поверхностная активность этих комплексов на границе электрод/раствор, получены количественные характеристики адсорбционных слоев. Выявлены эффекты ускорения процессов электровосстановления анионов при адсорбции крипататов, объясненные перезарядкой поверхности электрода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dietrich B., Lehn J.M., Sauvage J.P. // *Tetrahedron Let.* 1969. № 34. P. 2885.
2. Metz B., Moras D., Weiss R. // *Chem. Communications.* 1971. P. 444.
3. Kaufmann E., Lehn J.M., Sauvage J.-P. // *Helvetica Chimica Acta.* 1976. V. 59. P. 1099.
4. Lehn J.M. // *Pure and Appl. Chem.* 1980. V. 52. P. 2303.
5. Cox B.G., Garcia-Rosas J., Schneider H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1981. V. 103. P. 1384.
6. Izatt R.M., Pawlak K., Bradshaw I.S. // *Chem. Rev.* 1991. V. 91. P. 1721.
7. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. *Электрохимия.* М.: Химия. 2001. 624 с.
8. Стенина Е.В., Батурина О.А., Свиридова Л.Н., Дамаскин Б.Б. // *Электрохимия.* 2001. Т. 37. С. 1084.
9. Дамаскин Б.Б., Сафонов В.А., Батурина О.А. // *Электрохимия.* 1995. Т. 31. С. 856; 1997. Т. 33. С. 117.
10. Большев Л.Н., Смирнов Н.В. *Таблицы математической статистики.* М.: Наука. 1983.
11. Е.В. Стенина, О.А. Батурина, Л.Н. Свиридова. // *Электрохимия.* 1997. Т. 33. С. 1207.

УДК: 537.226

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ТЕРМИЧЕСКИ ВОЗБУЖДЕННОЙ НЕСТАЦИОНАРНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ С ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ

© 2005 В.И. Носова, В.Е. Рисин

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию: 10.12.04

Прогрев и последующее охлаждение униполярных кристаллов ниобата лития в вакууме приводит к возникновению при постоянной температуре нестационарной электронной эмиссии, которая может длиться часами. Показано существенное влияние процессов дрейфа на кинетику такой эмиссии. Обсуждается механизм поддержания длительной электронной эмиссии, связанный с миграцией кислородных вакансий к эмиссионному слою LiNbO_3 .

ВВЕДЕНИЕ

Впервые нестационарная электронная эмиссия с поверхности LiNbO_3 наблюдалась Розенблумом [1] при изменении температуры монодоменных номинально чистых кристаллов. Эмиссия регистрировалась с поверхностей, перпендикулярных полярной оси Z : при нагревании образцов — с Z^+ -поверхности, а при охлаждении — с Z^- -поверхности кристаллов. Возникновение такой эмиссии связали с появлением электрического поля нескомпенсированного пирозаряда, понижающего потенциальный барьер для выхода электронов в вакуум.

Нами наблюдалась нестационарная электронная эмиссия с Z^- -поверхности униполярных кристаллов LiNbO_3 и при постоянной температуре $\approx 20^\circ\text{C}$ [2]. Для этого необходимо предварительное термическое возбуждение образцов — прогрев и последующее охлаждение униполярных кристаллов ниобата лития в вакууме. Интенсивность такой эмиссии (послеэмиссии) спадает с течением времени по экспоненциальному закону $J = J_0 \exp(-t/\tau)$ с постоянной времени $\tau = 50 \div 150$ мин и может длиться часами.

Большие значения τ нельзя объяснить просто медленной релаксацией нескомпенсированного отрицательного пирозаряда, возникающего вблизи эмиссионного слоя ниобата лития в процессе охлаждения образца до постоянной температуры.

Прогрев образцов в вакууме приводит к потере кислорода и, как следствие, резкому возрастанию

проводимости ниобата лития [3] и уменьшению времени релаксации пирозаряда. Для непосредственной оценки времени релаксации пирозаряда нами проводилась регистрация выхода эмиссии электронов при изменении скорости нагрева исследуемых образцов.

При постоянной скорости нагрева униполярных образцов в интервале температур $20 \div 120^\circ\text{C}$ наблюдается сначала достаточно монотонное нарастание выхода эмиссии с Z^+ -поверхности LiNbO_3 , а затем — постепенный спад, связанный с ростом проводимости образца. Максимум выхода эмиссии зависит от скорости нагрева и приходится на интервал $55 \div 80^\circ\text{C}$.

Если на начальном участке роста выхода эмиссии в температурном интервале $20 \div 45^\circ\text{C}$ уменьшить скорость нагрева, то значительное (в 2—3 раза) изменение выхода эмиссии происходит с задержкой не более двух минут. Для этого же образца значения постоянной времени τ , характеризующей спад послеэмиссии, составили при постоянной температуре 20°C $\tau = 96$ мин, а при 45°C $\tau = 55$ мин. Таким образом, время релаксации пирозаряда в исследуемых образцах LiNbO_3 при температурах $20 \div 45^\circ\text{C}$ в десятки раз меньше постоянной времени τ , характеризующей спад послеэмиссии. Следовательно, существуют процессы «подпитки», которые и определяют кинетику послеэмиссии.

При прогреве LiNbO_3 в вакууме основным видом точечных дефектов в нём становятся кис-

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

лородные вакансии. Эти дефекты структуры создают мелкие уровни захвата электронов [4] и, по видимому, являются эмиссионными центрами.

Проведенные нами эксперименты показали, что начальный уровень послеэмиссии J_0 существенным образом зависит от максимальной температуры T_m предварительного прогрева образца в вакууме. Наибольшие значения начального уровня послеэмиссии наблюдались при $T_m = 100—120$ °С. При меньших значениях $T_m = 40—60$ °С, а также при больших значениях — $T_m > 150$ °С — начальные уровни послеэмиссии оказывались существенно ниже.

Прогрев образцов до $T_m = 100—120$ °С, по видимому, обеспечивает достаточную концентрацию эмиссионных центров — кислородных вакансий. Низкие же начальные уровни послеэмиссии при $T_m > 150$ °С можно связать со значительным увеличением проводимости образцов в результате потери атомов кислорода при прогреве LiNbO_3 в вакууме.

Действительно, прогрев образцов в вакууме до температур свыше 200 °С приводил к потере эмиссионной способности образцов.

Медленный спад послеэмиссии при постоянной температуре можно связать с миграцией дефектов структуры ниобата лития и, в частности, с притоком эмиссионных центров — кислородных вакансий к Z^- -поверхности LiNbO_3 , а также с процессами поддержания нескомпенсированного заряда вблизи эмиссионного слоя. Диффузионные варианты миграции дефектов структуры LiNbO_3 и их связь с кинетикой послеэмиссии рассматривались в работе [5]. Для выяснения роли дрейфовых процессов нами изучалась кинетика послеэмиссии во внешнем электрическом поле.

Исследовались номинально чистые униполярные кристаллы LiNbO_3 . Образцы представляли собой пластины толщиной 1 мм, вырезанные перпендикулярно полярной оси Z . Электронная эмиссия регистрировалась в вакууме $5 \cdot 10^{-4}$ Па. Образцы для измерений размещались в специальной прогреваемой ячейке между заземленным сетчатым электродом со стороны детектора электронов ВЭУ-6 и сплошным электродом, на который можно было подавать постоянное напряжение U до 2,5 кВ как положительной, так и отрицательной полярности.

Образцы LiNbO_3 прогревались в ячейке до 120 °С, после чего охлаждались и при постоянной температуре ≈ 20 °С осуществлялась регистрация нестационарной электронной эмиссии с Z^- -поверхности ниобата лития при выключенном внешнем электрическом поле и заземленных электродах ячейки. Наблюдался экспоненциальный спад выхода эмиссии. Спустя некоторое время на нижний электрод ячейки подавалось напряжение 2,5 кВ положительной или отрицательной полярности.

Изменения выхода эмиссии в опытах с одним из образцов представлены на рисунках 1а и 1б. Начальным участкам на этих рисунках соответствуют постоянные времена спада эмиссии $\tau \approx 100$ мин.

При включении внешнего электрического поля 25 кВ/см, понижающего потенциальный барьер для выхода электронов, эмиссия скачком возрастает на порядок (см. рис. 1а). Затем наблюдается спад выхода эмиссии. Причем сначала наблюдается нелинейный в полулогарифмическом масштабе рисунок участка длительностью около 15 мин, а затем участок, который хорошо описыва-

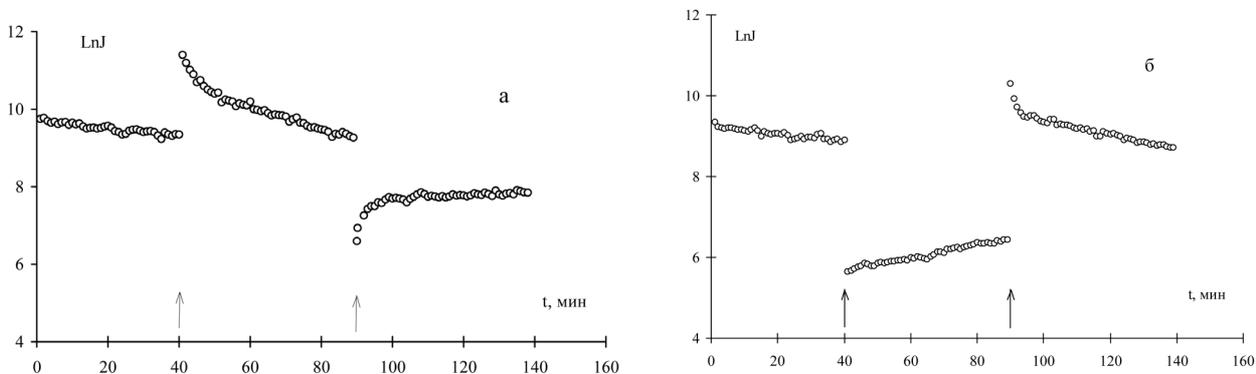


Рис. 1. Изменение выхода термически возбужденной электронной эмиссии с Z^- -поверхности LiNbO_3 (стрелками помечены моменты включения и выключения внешнего электрического поля 25 кВ/см, понижающего потенциальный барьер для выхода электронов (рис. 1а) и «запирающего» электрического поля (рис. 1б))

ется экспоненциальной зависимостью с постоянной времени $\tau=53$ мин. После выключения такого внешнего электрического поля и заземления нижнего электрода ячейки выход эмиссии скачком уменьшается на порядок, а затем наблюдается рост выхода эмиссии: сначала, первые ≈ 3 мин, — достаточно быстрый, а затем — очень медленный. Этот монотонный рост спустя ≈ 1 час сменяется спадом.

При включении внешнего электрического поля противоположной полярности (запирающего) эмиссия скачком уменьшается (см. рис. 1б), а затем наблюдается ее монотонный рост. После выключения запирающего поля выход эмиссии скачком возрастает и затем наблюдается ее спад: сначала, первые ≈ 3 мин, достаточно быстрый, а затем — практически экспоненциальный с постоянной времени $\tau = 50$ мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Скачки выхода эмиссии на рис. 1а и 1б, возникающие при включении и выключении внешних электрических полей, обусловлены, как уже указывалось, понижением или повышением потенциального барьера для выхода электронов в вакуум. Ранее нами было установлено [2], что во внешнем электрическом поле (от 0 до ± 25 кВ/см) интенсивность J послеэмиссии изменяется по закону:

$$J(E) = A \cdot \exp(B\sqrt{E_0 \pm E}), \quad (1)$$

где A, B — константы; E — напряженность внешнего электрического поля, приложенного к образцу; E_0 — характеризует эквивалентное поле нескомпенсированного заряда в кристалле (внутреннее поле).

Исходя из величины скачков выхода эмиссии при включении и выключении внешних электрических полей в наших опытах и зависимости (1), можно сделать оценку эквивалентного поля нескомпенсированного заряда в исследованных образцах — $E_0 = 32 \div 38$ кВ/см. Таким образом, в наших опытах внешнее электрическое поле и поле нескомпенсированного заряда сопоставимы по величине.

Зависимость (1) характерна для эффекта Шотки. Поскольку такая зависимость хорошо выполняется и в полях с напряженностью свыше 10^4 В/см [2], то для полупроводника (каковым является LiNbO_3) это свидетельствует о высокой плотности электронных поверхностных состояний в исследуемых образцах.

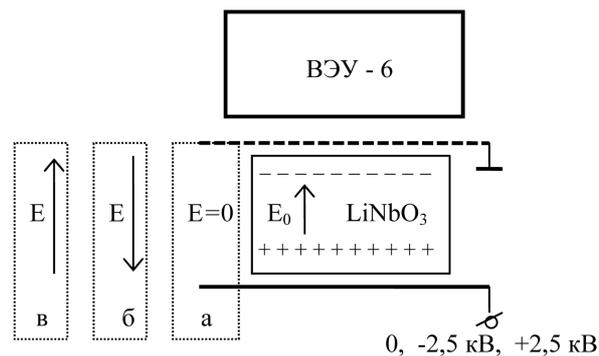


Рис. 2. Схема коммутации электрических полей в измерительной ячейке с образцом LiNbO_3 (а — исходное положение; б — включено поле, понижающее потенциальный барьер для выхода электронов; в — включено «запирающее» поле)

Обратимся к рисунку 2, на котором показаны направления внутреннего (поля нескомпенсированного заряда) и внешнего электрического поля в образце LiNbO_3 для трех вариантов коммутации внешнего электрического поля.

Варианты а, б, в рисунка 2 соответствуют различным значениям внешнего электрического поля, приложенного к образцу: а — внешнее электрическое поле отсутствует, и нижний электрод ячейки заземлен; б — включено внешнее электрическое поле, понижающее потенциальный барьер для эмитируемых электронов; в — включено «запирающее» поле.

Следует учесть, что эмиссионный слой ниобата лития толщиной $\sim 10^2$ нм характеризуется повышенной дефектностью структуры вследствие механической обработки поверхностей образца, а также потери ионов кислорода при прогреве LiNbO_3 в вакууме. Нескомпенсированный отрицательный пирозаряд образуется при охлаждении кристалла на границе сегнетоэлектрик — поверхностный эмиссионный слой, вблизи Z'-поверхности (что и отражено на рисунке).

Рост выхода эмиссии с течением времени после включения запирающего поля (участок 2 зависимости $J(t)$ на рис. 1б) и при выключении внешнего электрического поля, понижающего потенциальный барьер (участок 3 на рис. 1а), наблюдается, когда происходит увеличение электрического поля, способствующего дрейфу положительно заряженных кислородных вакансий из объема кристалла к поверхностному эмиссионному слою (Z'-поверхности). Это обуславливает рост концентрации эмиссионных центров вблизи Z'-поверхности.

При включении внешнего электрического поля, понижающего потенциальный барьер для выхода электронов (участок 2 на рис. 1а), суммарное электрическое поле в объеме кристалла ($E_0 - E$) существенно уменьшается, а, следовательно, уменьшается и дрейфовый приток кислородных вакансий к эмиссионному слою ниобата лития, что ведет к более быстрому спаду послеэмиссии, уменьшению постоянной времени τ .

Таким образом, дрейфовый механизм миграции кислородных вакансий к эмиссионному слою LiNbO_3 , как и ранее рассмотренный диффузионный механизм [5], играет существенную роль в поддержании длительной послеэмиссии с поверхности ниобата лития.

Отношение диффузионного Q_D и дрейфового Q потоков можно записать в виде:

$$\frac{Q_D}{Q} = \frac{a}{n} \cdot \frac{dn}{dx} \cdot \frac{v_D}{v},$$

где a — расстояние, проходимое вакансией при одном перескоке, n — концентрация вакансий, v_D/v — отношение скоростей диффузии и дрейфа.

Для полей $E = 50$ кВ/см скорость диффузии v_D вакансий в кристалле ниобата лития на порядок превышает скорость дрейфа v и при достаточно большом градиенте концентрации вакансий диффузионные процессы могут играть определяющую роль в кинетике нестационарной электронной эмиссии с поверхности LiNbO_3 . Однако, если градиент концентрации вакансий мал, начинают доминировать процессы дрейфа.

Следует отметить, что эти процессы (диффузия и дрейф) могут быть как сонаправлены, так и действовать в противоположных направлениях [6]. Именно они и определяют в общем случае кинетику нестационарной электронной эмиссии с поверхности кристаллов ниобата лития.

Медленный спад послеэмиссии и сильная зависимость интенсивности послеэмиссии от величи-

ны поля нескомпенсированного заряда указывают на существование механизма поддержания нескомпенсированного заряда вблизи эмиссионного слоя LiNbO_3 .

Плотная упаковка частиц в кристаллической решетке ниобата лития ограничивает возможности для размещения ионов в междоузлиях [3]. В частности, это относится к ионам кислорода. Следует ожидать их концентрации в местах с нарушенным потенциальным рельефом. Такой областью повышенной дефектности является поверхностный слой ниобата лития. Приток кислородных вакансий в поверхностный эмиссионный слой LiNbO_3 должен приводить к рекомбинации указанных дефектов структуры, что в свою очередь может вести к освобождению доменных стенок, ранее «замороженных» на дефектах структуры. Таким образом, может обеспечиваться поддержание нескомпенсированного отрицательного заряда вблизи эмиссионного слоя ниобата лития и, следовательно, медленный спад послеэмиссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rosenblum R, Brounlich P, Carrico J.P.* // Appl. Phys. Lett. 1974. V. 25. № 1. P. 17—19.
2. *Грибков С.П., Зальцберг В.С., Носова В.И., Русин В.Е.* // ФТТ. 1991. Т. 33. № 2. С. 641—643.
3. *Кузминов Ю.С.* Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М.: Наука 1987. 263 с.
4. *Ахмадуллин И.Ш., Голенищев-Кутузов В.А. и др.* // ФТТ. 1990. Т. 32. С. 1854—1859.
5. *Грибков С.П., Носова В.И., Русин В.Е.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 1999. Т. 1. № 2. С. 188—189.
6. *Грибков С.П., Носова В.И., Русин В.Е.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2002. Т. 4. № 1. С. 70—73.

УДК: 541.13:546.226

ПАССИВАЦИЯ И ЛОКАЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ В БОРАТНО-СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ТЕПЛОПЕРЕДАЧЕ

© 2005 Н.А. Муратова, С.А. Калужина

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию: 24.12.04

Изучено электрохимическое поведение Fe-армко и стали У8 в боратно-сульфатных растворах в изотермических условиях ($t = 20\text{—}80\text{ }^\circ\text{C}$) и при теплопередаче ($Q = 3,8 \div 15,1\text{ Вт}$). На основе литературных данных и собственных экспериментальных результатов определена природа веществ, обеспечивающих пассивное состояние сплавов. Установлено, что фактором, определяющим природу защитного слоя на железе и стали У8, является температура поверхности металла: при $t = 20 \div 50\text{ }^\circ\text{C}$ пассивная пленка на электроде состоит из $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\gamma\text{-FeOOH}$ и Fe_3O_4 , а при $t > 50\text{ }^\circ\text{C}$ Fe_3O_4 переходит в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Положительный тепловой поток стабилизирует пассивное состояние сплава. В процессе локальной активации доминирующую роль играет термическое состояние фазовой границы.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка путей повышения долговечности систем водо- и теплоснабжения, широко используемых в качестве конструкционного материала сплавы на основе железа, связана с учетом всех видов их разрушения, природа которых зависит как от состава теплоносителя, так и от термических условий эксплуатации. Особое значение при этом уделяется локальной коррозии, вероятность и интенсивность которой находится в прямой связи с природой агрессивных ионов, присутствующих в системе и температурой [1, 2]. Однако, существующие в литературе данные по этой проблеме не систематизированы и зачастую противоречивы, что определило постановку настоящей работы, цель которой состояла в выявлении общих и специфических закономерностей электрохимического поведения железа и стали У8 в боратно-сульфатном растворе при различных термических условиях.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования использовали Fe-армко (С 0,005%) и сталь У8 (С 0,8%). Эксперименты проводили на вращающемся дисковом электроде

(ВДЭ) площадью $S = 2,8 \cdot 10^{-5}\text{ м}^2$, расположенном горизонтально (\perp). Электрод был впрессован в тефлоновую обойму и во избежание образования щели в экспериментах при повышенных температурах (в связи с различием температурных коэффициентов расширения сталей и тефлона), дополнительно был армирован эпоксидной смолой. Рабочей поверхностью служило основание цилиндра, плотности тока во всех исследованиях отнесены к единице видимой поверхности.

Эксперименты проводились на комплексной установке с вращающимся дисковым теплопередающим электродом (ВДТЭ) [3] в ячейке из кварцевого стекла ($V = 1\text{ л}$) с внешним нагревателем в виде спирали, термоизолированной от окружающей среды асбестовой тканью. Температура в объеме раствора изменялась в диапазоне $20 \div 80\text{ }^\circ\text{C}$ и контролировалась с помощью контактного термометра с точностью $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ в опытах с термодинамическим с раствором электродом (ТРЭ). Аналогичной была и температура поверхности теплопередающего электрода (ТПЭ), который нагревался по типу паяльника [4]. Способ измерения температуры ВДТЭ основан на зависимости силы тока, протекающего через термосопротивление (К68К 9404Δ) (впаянное внутри электрода

на расстоянии 1,5 мм от поверхности) от температуры. Определение силы тока проводили с помощью датчика, состоящего из термосопротивления (К68К 9404Δ) и мостовой компенсационной схемы [4]. Опыты на ВДЭ осуществляли при фиксированной скорости вращения диска $\omega = 430$ об/мин. Диапазон исследованных тепловых потоков, направленных от металла к раствору (положительные тепловые потоки — ПТП), составлял $3,8 \div 15,1$ Вт при температурах поверхности ТПЭ $t_s = 40 \div 80$ °С, в то время как температура раствора сохранялась равной 20 °С.

Непосредственно перед каждым опытом поверхность электрода зачищалась наждачной бумагой с постоянно уменьшающимся радиусом зерна, обезжиривалась спиртом, промывалась дистиллированной водой и высушивалась фильтровальной бумагой. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод ($E = 0,200$ В), находящийся в электролитическом ключе, заполненном рабочим раствором при 20° С, и заканчивающимся капилляром Габера-Луггина. Термодиффузионным потенциалом на границе рабочий электрод/электрод сравнения пренебрегали, так как он составляет 10^{-9} В/град и лежит за пределами точности измерения потенциалов [5]. Все потенциалы в работе даны в пересчете на шкалу нормального водородного электрода (НВЭ). Роль вспомогательного электрода выполнял платиновый электрод.

В качестве рабочих использовали следующие электролиты: боратный буферный раствор состава $0,2\text{M H}_3\text{BO}_3 + 0,05\text{M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (рН = 8,4 — фон) и тот же электролит с добавкой 0,01 моль/л Na_2SO_4 . Растворы готовились на дистиллированной воде из реактивов марки х.ч. Дополнительный контроль за их рН перед проведением эксперимента осуществляли с помощью стеклянного электрода на иономере ЭВ-74 (по стандартной методике [6] с точностью 0,05).

В экспериментальных исследованиях поляризацию электрода осуществляли от потенциостата П-5827М, позволяющего проводить измерения как в потенциостатическом, так и в потенциодинамическом режимах. Токи, проходящие через систему, регистрировали на миллиамперметре М-2020.

Основными способами изучения электрохимического поведения железа и углеродистой стали были выбраны модификации потенциодинамического метода (инверсионная (ИВА) и циклическая (ЦВА) вольтамперометрия [7, 8] при

скоростях сканирования потенциала $v_p = 0,1—0,4$ В/мин), позволяющие получить информацию как об анодном поведении сплава, так и о природе его пассивного состояния. При этом в первом варианте эксперимента (снятия ИВА) электрод после предварительной катодной поляризации (при $E = -0,800$ В ($\tau = 10$ мин) для восстановления естественных оксидных пленок) поляризовали анодно вплоть до потенциала выделения кислорода. Начальная часть эксперимента во втором варианте (снятия ЦВА) не изменялась, однако после анодной поляризации до потенциалов выделения кислорода электрод вновь поляризовали катодно до исходного значения потенциала $E_k = -0,800$ В. Подобное циклирование в серии специальных опытов повторяли многократно.

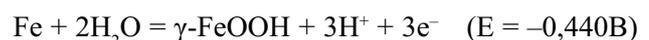
Определение качественного состава пассивного слоя, формирующегося при анодном окислении железа, проводили при сравнении потенциалов максимумов анодных токов ЦВА, соответствующих образованию нерастворимых продуктов, с известными термодинамическими данными [9, 10].

После каждого эксперимента визуальный качественный контроль состояния поверхности рабочего электрода осуществляли на микроскопах МБС-2 (при увеличении $\times 63$) и МИМ-7 (при увеличении $\times 120$ и 500).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования показали, что и на ТРЭ, и на ТПЭ природа пассивности железа и стали зависит только от температуры поверхности сплава. Как видно из представленных типичных схем поляризационных кривых (рис. 1), полученных на железе и стали, в фоне при низких температурах в условиях термического равновесия на вольтамперограмме присутствуют пики 1, 2, 3 при потенциалах $E_1 = -0,400\text{В}$, $E_2 = -0,300\text{В}$, $E_3 = \pm 0,000\text{В}$, которым соответствуют следующие реакции [9, 10]:

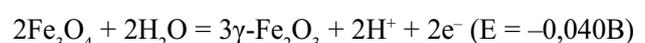
Пик 1:



Пик 2:



Пик 3:



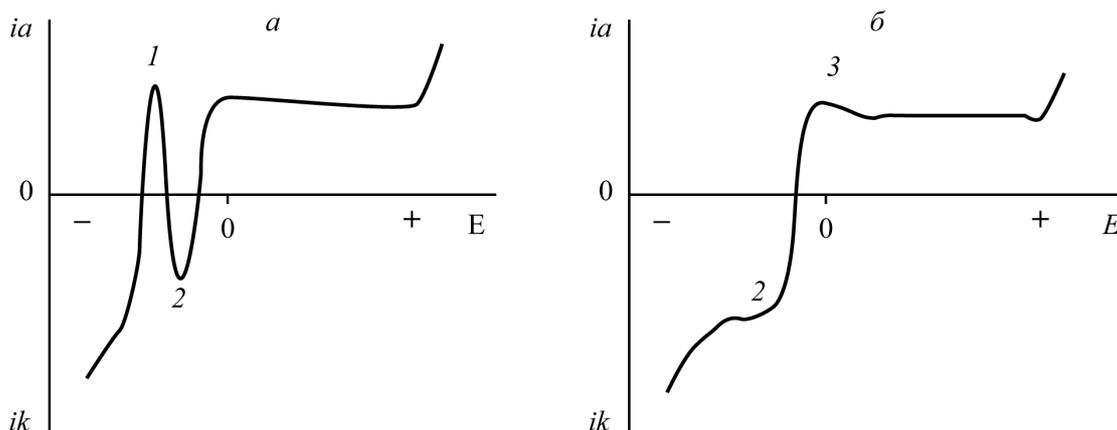


Рис. 1. Схемы типичных поляризационных кривых ТРЭ и ТПЭ из железа и стали в боратном буферном растворе состава 0,2М Н₃В₃О₃ + 0,05М Na₂В₄О₇ (рН = 8,4) при различных температурах поверхности: а) 20 ÷ 30 °С; б) 40 ÷ 80 °С

Проведенные ранее исследования [11] позволяют сделать предположение о фазовом характере, формирующейся защитной пленки на стали.

Для выявления роли теплопередачи в кинетике анодных процессов, были сопоставлены их скорости на ТРЭ и ТПЭ из железа и стали при соответствующих температурах поверхности в различных зонах АПК.

Согласно полученным результатам (табл.1) роль ПТП наиболее наглядно можно проследить лишь в зоне устойчивого пассивного состояния, где с ростом теплового потока система сплав/раствор стабилизируется. Последнее возможно, связано с большей устойчивостью пассивного состояния из-за интенсификации притока кислорода и гидроксид-ионов к теплопередающей поверхности металла за счет термодиффузии [3, 4].

Этот вывод подтверждается также данными МЦВА: скорость растворения ТПЭ из железа и стали в пассивном состоянии уменьшается с увеличением номера цикла (рис. 2а) в отличие от ТРЭ, где ток полной пассивации растет с номером цикла (рис. 2б).

Ранее полученные результаты [12] по влиянию скорости сканирования потенциала на величину тока полной пассивации ТРЭ и ТПЭ из железа и стали, наряду с температурно-кинетическим анализом позволяют предположить, что анодное окисление металла и сплава в зоне пассивности протекает с диффузионными ограничениями в твердой фазе.

Таким образом, природа пассивного состояния не изменяется при переходе от железа к углеродистой стали У8, а определяется температурой поверхности электрода. В то же время ПТП

Таблица 1

Влияние ПТП на скорости анодных процессов железа на различных участках ПК в боратном буферном растворе состава 0,2М Н₃В₃О₃ + 0,05М Na₂В₄О₇ (рН = 8,4)

$t_p, ^\circ\text{C}$	$Q, \text{Вт}$	$\Delta i = i_{Q>0} - i_{Q=0}, (i, \text{мкА/см}^2)$			
		Fe		сталь У8	
		Δi_3	$\Delta i_{\text{пн}}$	Δi_3	$\Delta i_{\text{пн}}$
40	3,8	4	1	3	0
60	7,6	-5	-6	-3	-5
80	15,1	-6	-13	-4	-11

Примечание: i_3 — плотность тока при потенциале анодного пика 3 (рис.1); $i_{\text{пн}}$ — плотность тока полной пассивации (рис. 1)

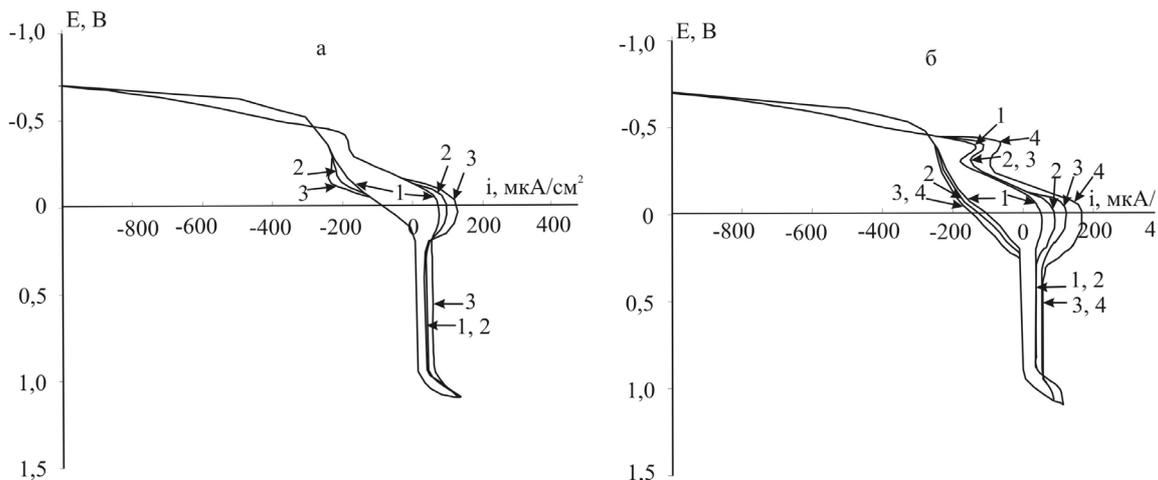


Рис. 2. МЦВА ТПЭ (а) и ТРЭ (б) при 40 °С в боратном буферном растворе состава 0,2М Н₃В₃О₃ + 0,05М Na₂В₄О₇ (рН = 8,4): 1 — первый цикл; 2 — второй цикл; 3 — третий цикл; 4 — четвертый цикл

значительно стабилизирует пассивное состояние железа и стали У8 за счет термодиффузии из холодного раствора к нагретой поверхности кислорода и гидроксид-ионов, что согласуется с литературными данными [13].

Для получения сравнительных данных о закономерностях локальной коррозии железа и стали У8 и роли в этом процессе термических условий было исследовано анодное поведение сплавов в боратно-сульфатном растворе с фиксированной концентрацией агрессивной добавки (0,01 моль/л Na₂SO₄). Во всех изученных системах с ТРЭ введение сульфат-ионов вызывало локальное разрушение поверхности электрода (рис. 3).

Результаты исследования влияния скорости сканирования потенциала на ток полной пассива-

ции и данные температурно-кинетического анализа [12] показали, что введение сульфат-ионов в раствор не приводит к смене лимитирующей стадии процессов, обуславливающих пассивное состояние изученных сплавов. Вместе с тем, присутствие Na₂SO₄ в боратном растворе не сказывается на форме АПК железа и размерах области пассивности при каждой заданной температуре, в то время как локальные разрушения ТРЭ из железа наблюдаются лишь при температурах 40 ÷ 80 °С. При 20 °С для изученной концентрации агрессивной добавки питтинг не был обнаружен и в последнем случае. Однако, его можно было зафиксировать в условиях анодной поляризации, проведенной до потенциала E = 0,600 В. Данный эффект, возможно, связан с преимущественной

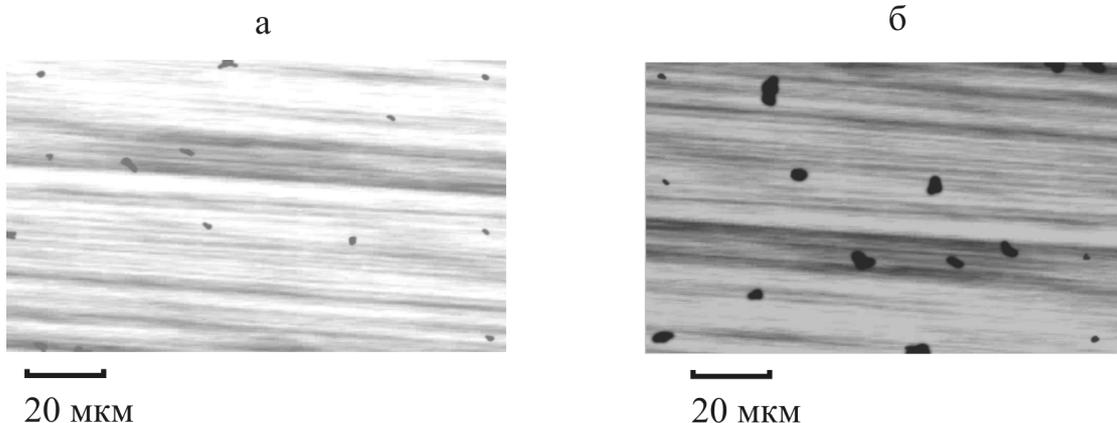


Рис. 3. Микрофотографии локальных поражений на поверхности ТРЭ из железа, образовавшихся после снятия АПК в растворе состава 0,2 М Н₃В₃О₃ + 0,05М Na₂В₄О₇ (рН = 8,4) + 0,01 М Na₂SO₄; а) t = 20 °С, б) t = 80 °С

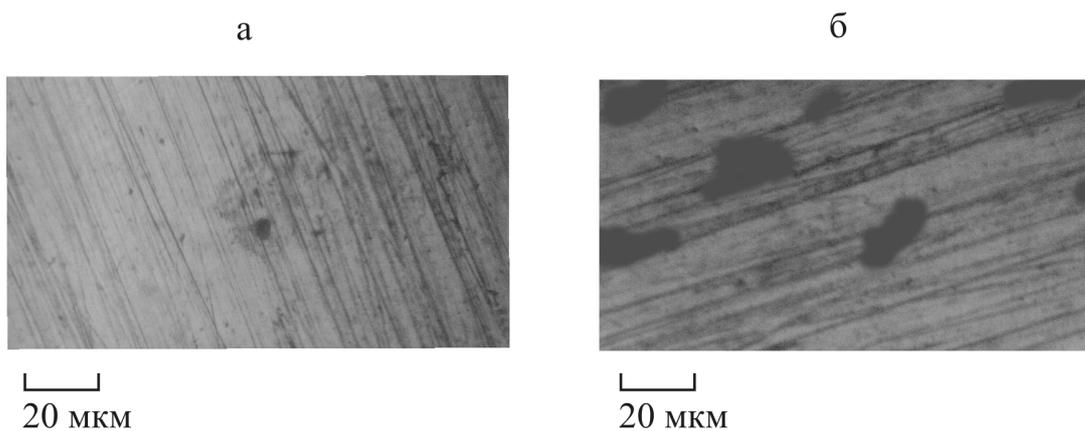


Рис. 4. Микрофотографии локальных поражений на поверхности ТРЭ из стали У8, образовавшихся после снятия АПК в растворе состава 0,2 М H_3BO_3 + 0,05М $Na_2B_4O_7$ (рН = 8,4) + 0,01 М Na_2SO_4 ; а) $t = 20$ °С, б) $t = 80$ °С

репассивацией ПТ в области более положительных потенциалов, достаточно близких к потенциалу выделения кислорода. В связи с этим для более корректной идентификации области потенциалов инициирования ПТ была использована специальная методика [14], суть которой сводится к следующему. После анодной поляризации до потенциалов зарождения ПТ электрод вновь поляризовали катодно до исходного значения потенциала $E = -0,800$ В; подобное циклирование повторяли многократно. Значения потенциалов питтингообразования определенные по этой методике представлены в таблице 2. Согласно им E_{no} ТРЭ из железа сдвигается в положительную сторону при увеличении температуры при параллельно уменьшению глубины локальных поражений (табл. 3)

Таблица 2

Потенциалы питтингообразования термодинамического и теплопередающего электродов из железа и стали У8 в растворе состава 0,2М H_3BO_3 + 0,05М $Na_2B_4O_7$ (рН = 8,4) + 0,01 М Na_2SO_4

$E_{no}, мВ$		$t, °C$			
		20	40	60	80
Fe	ТРЭ	-300	-250	-200	-100
У8	ТПЭ	—	Питтинга нет		
	ТРЭ	200	150	100	100
	ТПЭ	—	-100	0	50

Особый интерес представляет тот факт, что в условиях теплопередачи выбранная концентрация агрессивной добавки не вызывает локальных поражений железного электрода во всем изученном интервале температур и потенциалов. Этот

Таблица 3

Влияние температуры на глубину локальных поражений ТРЭ из железа и стали У8 в растворе состава 0,2М H_3BO_3 + 0,05М $Na_2B_4O_7$ (рН = 8,4) + 0,01 М Na_2SO_4

Глубина локальных поражений $h, мкм$	$t, °C$			
	20	40	60	80
Fe	2	1	1	<1
сталь У8	3	2	1	1

эффект может быть связан как с отмеченной выше стабилизацией пассивного состояния металла из-за термодиффузии из холодного раствора к нагретой поверхности кислорода и гидроксид-ионов, так и снижением реальной приэлектродной концентрации агрессивных SO_4^{2-} -ионов, менее подвижных, чем OH^- -ионы [13].

Иная ситуация наблюдается при введении сульфат-ионов в систему со сталью: локальному разрушению поверхность стального электрода подвергалась и на ТРЭ (рис. 4.), и на ТПЭ. Однако характер поражений отличается от железа: в изотермических условиях глубина питтинга на стали У8 больше при каждой заданной температуре. Потенциалы питтингообразования стали, определенные по той же методике [13], представлены в таблице 2.

Увеличение температуры сдвигает $E_{\text{по}}$ ТРЭ из стали в отрицательную сторону (табл. 2), и питтинговая коррозия переходит в язвенную, в то время как при теплопередаче рост теплового потока смещает потенциал питтингообразования в обратном направлении при параллельном уменьшении диаметра и глубины поражений (табл. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты настоящего исследования показали, что фактором, определяющим природу защитного слоя на железе и стали, является температура поверхности металла. Вместе с тем ПТП стабилизирует пассивное состояние сплава из-за термодиффузии из холодного раствора к нагретой поверхности кислорода и гидроксид-ионов. В то же время в процессе локальной активации доминирующую роль играет термическое состояние фазовой границы: при термическом равновесии сплава с раствором железа и сталь У8 при концентрации агрессивной добавки Na_2SO_4 0,01 моль/л подвергается локальной коррозии в зоне температур $20 \div 80$ °С (и тем менее, чем выше температура). Режим теплопередачи оказывает значительное защитное действие: железо сохраняет пассивное состояние во всем изученном диапазоне температур поверхности, а на стали У8 потенциал питтингообразования смещается в сторону более положительных значений сравнительно с ТРЭ. Повышенное содержание углерода в стали У8 по сравнению с железом не влияет на природу пассивного состояния. В то же время выявлено неоднозначное его воздействие на процессы локальной коррозии: с одной стороны потенциалы локальной активации сдвигаются в положительную сторону при постоянной температуре, с другой — глубина локальных поражений с ростом содержания углерода в сплаве увеличивается.

Работа выполнена при поддержке Конкурсного Центра Фундаментального Естествознания (Санкт-Петербург) Министерства образования РФ (Грант Е 02-5.0-51).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пахомов В.С., Паршин А.Г. // Защита металлов. 1991. Т. 27. С. 642—651.
2. Kaluzhina S.A., Muratova N.A., Melchenko E.E., Saltukov S.N. // Proceed. 4th Kurt Schwabe Corrosion Symposium, Helsinki, Finland, 2004.
3. Калужина С.А. Термогальваническая коррозия металлов и сплавов. Воронеж. Изд-во Воронеж. ун-та. 1988. С. 67, 85.
4. Калужина С.А., Богданова Г.П., Малыгин В.В. Метод ВДТЭ для исследования коррозии металлов в различных термических и гидродинамических условиях // Физико-химические процессы в гетерогенных структурах. Воронеж. 1985. С. 38—47.
5. Хомутов Н.Е. Электродвижущие силы, электродные потенциалы и химические равновесия. М. Химия. 1971. 116 с.
6. Шаталов А.Я., Маршаков И.К. Практикум по физической химии. М. Наука. 1975. 288 с.
7. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. М. Химия. 1988. 238 с.
8. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. М. Химия. 1982. 264 с.
9. Сухотин А.Н. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. Л. Химия. 1989. 320 с.
10. Беляев В.П., Парпуц И.В., Сухотин А.М. и др. // Защита металлов. 1984. Т. 20. № 6. С. 914—923.
11. Калужина С.А., Муратова Н.А. // Вестник ВГУ. 2004. № 1. С. 50—54.
12. Калужина С.А., Муратова Н.А. // Практика противокоррозионной защиты. 2004. № 3 (33). С. 38—46.
13. Kaluzhina S.A., Kobanenko I.V., Malygin V.V. // Proceed. V. 2001—22. Corrosion and Corrosion Protection / The ECS Inc. Pennington, NJ, USA. 2002. P. 333—340.
14. Реформатская И.И., Сульженко А.Н. // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 5. С. 503—506.

УДК: 539.166

ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ЭКСПРЕСС-КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ПРОИЗВОДСТВА КАУЧУКА В РАСТВОРАХ

© 2005 С.Г. Тихомиров

Воронежская государственная технологическая академия

Поступила в редакцию: 22.04.05

Исследованы физико-технические основы ряда интеллектуальных методов экспресс-контроля качества производства каучука в растворах, базирующихся на связи определенных физических параметров процесса производства с уравнениями, описывающими динамические и статистические характеристики указанного процесса. Гидростатический и калориметрический методы позволили создать систему непрерывного контроля концентрации полимера и конверсии мономера в производственных реакторах. Исследование потребляемой мощности в цепях электроприводов перемешивающих устройств и перепадов давления в трубопроводах, соединяющих соседние реакторы, позволили определить характеристики молекулярно-массового распределения полимеров в процессе производства.

ВВЕДЕНИЕ

В современном химическом производстве достаточно сложных материалов все большую роль приобретают методы экспресс-контроля качества производимого продукта на различных этапах реального производственного процесса, когда методы, хорошо зарекомендовавшие себя при анализе характеристик уже произведенного продукта, как правило, оказываются неприменимыми. В этом случае приходится использовать, так называемые, интеллектуальные экспресс-методы контроля качества, основанные на использовании быстродействующих датчиков, передающих сведения о поведении определенным образом выбранных физических и химических величин, непосредственно связанных с различными этапами производства, на современные ЭВМ, которые способны путем решения сложных динамических и статических уравнений по значениям указанных величин получить необходимую информацию о качественных характеристиках производственного процесса. Исследованию физико-технических основ подобных методов, предложенных автором и его сотрудниками для экспресс-контроля качества каучука в процессе его производства, включающего каскад реакторов

непрерывного или периодического действия на базе механизма растворной полимеризации, и посвящена настоящая работа.

Прежде чем обсуждать методы экспресс-контроля, отметим, что при определении качества производимого каучука применяются параметры ГОСТ — вязкость по Муни и пластичность по Карреру, по значениям которых товарный каучук делится на группы с различной сортностью [1]. Эти параметры прямо связаны с молекулярными характеристиками каучука — его средне-численной молекулярной массой и ее дисперсией, а также микроструктурой каучука и наличием геля [2].

Заметную часть методов определения качества каучука и его молекулярных свойств в растворах составляют лабораторные методы, основными из которых являются: 1) метод измерения осмотического давления в растворе жидкости (полимер плюс растворитель); 2) метод вискозиметрии; 3) метод гальванической хроматографии; 4) метод седиментации в ультрацентрифуге; 5) метод фракционирования; 6) метод рефрактометрии; 7) метод светорассеяния.

Как правило, лабораторные методы являются прямыми методами, не требующими для получения результатов решения достаточно сложных уравнений. Однако эти методы не являются экс-

прессными, поскольку нуждаются в длительных временах их реализации, связанных с отбором проб, подготовки этих проб к измерениям и, собственно, измерениями и, как правило, превышающих средние времена t_0 пребывания реакционной массы в каскаде реакторов при изготовлении каучука. Поэтому лабораторные методы трудно использовать для контроля качества непосредственно в процессе производства. Для создания подобной системы контроля качества необходимо разработать экспрессные методы контроля, характерные времена проведения которых гораздо меньше времени t_0 . Как правило, методы экспресс контроля являются косвенными и требуют для их реализации знания физико-химических характеристик процессов, протекающих в реакторах. Ниже будут рассмотрены физико-технические основы ряда методов экспресс-контроля важнейших свойств реакционной массы в процессе производства каучука, обладающих достаточно высокими качественными показателями.

ЭКСПРЕСС-КОНТРОЛЬ КОНЦЕНТРАЦИИ ПОЛИМЕРА И КОНВЕРСИИ МОНОМЕРА В ПРОЦЕССЕ РАСТВОРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГИДРОСТАТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Для количественного контроля концентрации полимера и конверсии мономера для случая растворной полимеризации в процессе производства традиционно используют четыре основных метода измерения — по сухому остатку, хроматографический, по плотности раствора и тепловому эффекту реакции. Метод сухого остатка является прямым методом, недостатки которого определяются его заметной трудоемкостью, невысокой точностью и, самое важное, большой длительностью, что не позволяет использовать этот метод для экспресс-контроля. Хроматографический метод, относящийся к методам косвенного контроля и основанный на измерении концентрации мономера в полимеризате, имеет проблемы, связанные с адгезией полимера, что затрудняет его использование как непрерывно действующего метода изменений, хотя разовое использование этого метода вполне приемлемо. Методы определения концентрации полимера на основе измерения плотности раствора ρ основаны на аддитивной зависимости указанной плотности от объемных концентраций полимера C_n , мономера C_M и растворителя C_0 :

$$C_n + C_M + C_0 = 1; \quad \rho = \rho_n C_n + \rho_M C_M + \rho_0 C_0, \quad (1)$$

где ρ_n , ρ_M и ρ_0 — плотности полимера, мономера и растворителя. Среди этих методов наиболее распространенным являются прямые методы — поплавковый, поплавково-весовой, объемно-весовой, вибрационный, гидродинамический и гидростатический и косвенные методы — электрический, оптический, турбометрический, нефелометрический, диэлектрический, радиочастотный и радиоизотопный. Сравнительный анализ этих методов позволяет выделить гидростатический метод, как наиболее надежный, точный и экспрессный. Этот метод позволяет исследовать большие объемы доз раствора, что делает его нечувствительным к адгезии полимера и образованию сгустков и некритичным к скорости протока исследуемой дозы раствора полимера через камеры датчиков. Определим коэффициенты конверсии мономера x и коэффициент изменения плотности δ при переходе от мономера к полимеру как:

$$x = \frac{C_M^0 - C_M}{C_M^0}; \quad \delta = \frac{\rho_M}{\rho_n}, \quad (2)$$

где C_M^0 — начальная концентрация мономера. Учтем, что в процессе конвертации мономеров в полимеры суммарная масса мономеров и полимеров остается постоянной, но при этом из-за протекания реакции полимеризации меняется температура раствора от начальной температуры T_0 шихты, содержащей только мономер и растворитель, до температуры T . В этом случае происходит изменение объема реакционной массы на величину ΔV по сравнению с начальным объемом шихты V_0 , связанное, во-первых, с отличием плотности полимера от плотности мономера, и, во-вторых, с линейным законом объемного теплового расширения, приводящего к изменению плотностей мономера ρ_M , полимера ρ_n и растворителя ρ_0 , пропорциональному $\Delta T = T - T_0$ с коэффициентами теплового расширения β_M , β_n и β_0 соответственно. При заполнении объема ΔV проконвертированной жидкостью с теми же параметрами гидростатическое давление на основании объема $P(\bar{P}, T, x)$, зависящее от внешнего давления \bar{P} , температуры T и коэффициента конверсии мономера x , меняется на величину ΔP , равную

$$\Delta P = P(\bar{P}, T, x) - P(\bar{P}, T_0, 0) = -P_0 \frac{A(x, T)}{1 + A(x, T)}, \quad (3)$$

где $P(\bar{P}, T_0, 0) = P_0$ — гидростатическое давление шихты, состоящей из мономера и растворителя, а

$$A(x, T) = C_M^0 (1 - \delta)x + \Delta T [C_M^0 \beta_M (1 - x) + C_M^0 \beta_n \delta + C_M^0 \beta_0], \quad (4)$$

причем $C_0^0 = 1 - C_M^0$ — концентрация растворителя в исходной шихте. Используя формулу (3), можно выразить значения коэффициента конверсии мономера x и концентрации полимера C_n через измеряемые величины ΔP , P_0 и ΔT :

$$x = \left\{ \left[C_M^0 (\beta_M - \beta_0) + \beta_n \right] + \frac{\Delta P}{P_0 + \Delta P} \right\} \frac{1}{C_M^0 (1 - \alpha) + (\beta_M - \beta_n \delta) \Delta T}; \quad (5)$$

$$C_n = \frac{\delta (1 + \beta_n \Delta T)}{(1 - \delta) + (\beta_M - \beta_n \delta) \Delta T} \left\{ \frac{\Delta P}{P_0} + \frac{\Delta P + P_0}{\Delta P} x \left[C_M^0 (\beta_M - \beta_0) + \beta_0 \right] \Delta T \right\}. \quad (6)$$

Давление $P(\bar{P}, T, x)$ измеряется непосредственно на дне реакторов, участвующих в реальном производственном процессе, а эталонное гидростатическое давление P_0 измеряется на дне специальной камеры, в которую подается шихта, отбираемая до ввода в нее катализатора с учетом условия обеспечения равенства времен протекания процессов в указанной камере и исследуемых реакторах. Это позволяет получить значения x и C_n во всех реакторах независимо от возможных флуктуаций в составе подаваемой в первый из реакторов шихты. Детальное исследование точности определения коэффициента конверсии x и концентрации полимера C_n при использовании формул (5)–(6) привело к определению оптимальных геометрических размеров секций камеры эталона и оптимальных скоростей пропускания потока исследуемой жидкости через указанные секции. Сделан вывод, что относительная точность измерения величин x и C_n предложенным методом, может быть сделана лучшей 1%.

МЕТОД ЭКСПРЕСС-КОНТРОЛЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ПОЛИМЕРА И КОНВЕРСИИ МОНОМЕРА ПО ТЕПЛОВОМУ ЭФФЕКТУ

Методы определения концентрации полимера C_n и коэффициента конверсии мономера x могут

быть также основаны на том, что для химической реакции полимеризации, протекающей в изолированной системе с постоянными параметрами, такими как объем реактора и его теплоемкость, изменение температуры раствора ΔT будет связано с концентрацией полимера, образованного при полимеризации мономера, и с конверсией мономера. Например, для каучука марки СКД можно для качественных оценок использовать формулу [3]:

$$C_n = 0,21 \Delta T. \quad (7)$$

В общем случае при учете отвода тепла из реакторов за счет систем хладоносителя, когда температура T при стационарном режиме работы в каждом реакторе остается постоянной, вместо уравнения (7) необходимо использовать более точные уравнения для описания связи концентрации полимера C_n и коэффициента конверсии x с тепловым эффектом реакции полимеризации.

Для определения коэффициента конверсии мономера x был предложен экспресс-метод, основанный на использовании уравнений материального и теплового баланса, описывающих протекание реакции полимеризации в реакторах, входящих в состав каскада реакторов промышленной установки производства каучука. Для получения указанных уравнений был использован ряд естественных допущений: 1) производственные реакторы рассматриваются как реакторы идеального смешения, когда концентрации реагирующих веществ и температура одинаковы по объему реактора, 2) предполагается, что скорость реакции инициирования много больше скоростей реакций полимеризации и обрыва цепей, так что к моменту начала реакции полимеризации мономера активные центры, связанные с действием катализатора, уже полностью образованы; 3) процесс обрыва цепи дезактивацией считается необратимым и описывается, как стохастический процесс; 4) так как химическая реакция полимеризации мономеров является экзотермической, то при расчете теплового баланса принимается во внимание только теплота, выделяемая в реакции полимеризации и отводимая с помощью рубашек-охлаждения; 5) зависимость скоростей реакций полимеризации $k_p(T)$ и реакции обрыва цепи $k_o(T)$ от температуры T подчиняется закону Аррениуса с учетом соответствующих энергий активации. Дальнейшее рассмотрение для конкретизации проведем на примере процесса непрерывной полимеризации полибутадиена в каскаде

последовательно соединенных промышленных реакторов с номерами $K=1,2,\dots,K_{\max}$. Введем концентрацию мономера $C_{MK}(t)$, температуру $T_K(t)$ и концентрацию активных молекул полимера $\bar{P}_K(t)$ в K -м реакторе в зависимости от времени t . Тогда рассматриваемый процесс можно описать уравнениями:

$$\frac{dC_{MK}(t)}{dt} = \frac{1}{\tau}(C_{MK-1}(t) - C_{MK}(t)) - K_p(T_K(t))C_{MK}(t)\bar{P}_K(t), \quad (8)$$

$$\frac{d\bar{P}_K(t)}{dt} = \frac{1}{\tau}(\bar{P}_{K-1}(t) - \bar{P}_K(t)) - K_0(T_K(t))\bar{P}_K(t), \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \frac{dT_K(t)}{dt} = & \frac{1}{\tau}(T_{K-1}(t) - T_K(t)) + \\ & + K_p(T_K(t))C_{MK}(t)\bar{P}_K(t)\Delta H - K_{XL}(T_{XL} - T_K(t)) \\ & - K_{XL}(T_{XL} - T_K(t)) \end{aligned} \quad (10)$$

с начальными условиями: $C_{MK}(0) = C_{MK-1}(\tau)$ ($K > 1$); $C_{M1}(0) = C_M^0$; $T_K(0) = T_{K0}$ ($K > 1$); $T_1(0) = T_0$; $\bar{P}_K(0) = \bar{P}_{K0}$, где τ — среднее время пребывания раствора в реакционной зоне K -го реактора, T_{XL} — температура хладагента, K_{XL} — коэффициент интенсивности теплосъема, ΔH — тепловой эффект реакции полимеризации, а величины \bar{P}_{K0} определяются через концентрации компонент каталитического комплекса и их активности. Умножив уравнение (8) на ΔH и сложив его с уравнением (10), можно исключить из рассмотрения член, связанный с величиной $\bar{P}_K(t)$, и придти к уравнениям:

$$\begin{cases} \frac{dy_1(t)}{dt} = \frac{1}{\tau}(y_0 - y_1) - Q_1(t), \\ \frac{dy_K(t)}{dt} = \frac{1}{\tau}(y_{K-1} - y_K) - Q_K(t), K > 1, \end{cases} \quad (11)$$

где $y_K(t) = T_K(t) + C_{MK}(t)\Delta H$, $K \geq 1$; $y_0 = T_0 + C_M^0\Delta H$, $Q_K(t) = K_{XL}(T_{XL} - T_K(t))$ с начальными условиями: $y_K(0) = y_{K-1}(\tau)$, $K > 1$; $y_1(0) = y_0$. Решение системы уравнений (11) в общем случае представляет собою сложную вычислительную проблему. Однако, в условиях установившегося режима работы реакторов величины, стоящие в правой части уравнений (11), близки к постоянным величинам, а левые части указанных уравнений близки к нулю. Тогда из (11) следует соотношение:

$$y_K = y_0 - \tau \sum_{i=1}^K Q_i. \quad (12)$$

Выражая C_{MK} через y_K по формуле:

$$C_{MK} = \frac{y_K - T_K}{\Delta H}, \quad (13)$$

коэффициент конверсии мономера в K -м реакторе $X_K = \frac{C_{MK} - C_M^0}{C_M^0}$ можно представить как

$$X_K = \frac{T_0 - T_{K0} - K_{XL}\tau \sum_{i=1}^K (T_{XL} - T_{i0})}{C_M^0\Delta H}. \quad (14)$$

Зная величины C_M^0 , ΔH , K_{XL} , T_{XL} , измеряя начальную температуру T_0 , и установившуюся для стационарного режима температуру T_{K0} $1 \leq K \leq K_{\max}$ во всех реакторах, можно определить величины коэффициентов конверсии мономера X_K во всех реакторах.

Проверка относительной точности расчета коэффициентов X_K по формуле (14) привела к выводу, что указанная точность оказывается лучшей, чем 5%. Это означает, что учитываемый в формуле (11) тепловой эффект реакции полимеризации значительно превышает неконтролируемые тепловые факторы, которыми можно пренебречь: это потери тепла в окружающую среду, тепловой эффект от побочных химических реакций и, наконец, изменения теплового баланса, связанные с отклонениями режима работы реакторов от стационарного.

Реологические и молекулярно-массовые характеристики растворов полимеров и выбор экспресс-методов контроля качества производственных процессов

Как отмечалось выше, важнейшей характеристикой полимеров, входящих в состав каучука, является функция их молекулярно-массового распределения. Молекулы линейных гомополимеров представляют собой цепочки из различного числа n одинаковых мономерных звеньев, и поэтому функцию молекулярно-массового распределения линейных полимеров можно выразить через функцию распределения $P(n)$ числа звеньев n в молекуле полимера. Как показано во многих работах, например [3], эксплуатационные свойства каучуков существенно зависят от среднечисленной молекулярной массы полимера \bar{M} , определяющей степень полимеризации и связан-

ной с первым моментом распределения $P(n)$, и от коэффициента полидисперсности полимера \bar{K} , определяющего разброс молекул полимера по их массам и связанного с первым и вторым моментами распределения $P(n)$ [4]:

$$\bar{M} = \frac{\int P(n)ndn}{\int P(n)dn}, \quad (15)$$

$$\bar{K} = \frac{\int P(n)n^2 dn}{\int P(n)ndn}. \quad (16)$$

Для разветвленных гомополимеров, для которых характерно появление ветвей в структуре их молекул, функция их молекулярно-массового распределения имеет более сложную структуру, нежели использованная выше для линейных гомополимеров функция $P(n)$. Для характеристики отклонения структуры молекулы разветвленного гомополимера от структуры молекулы линейного гомополимера вводится понятие коэффициента разветвленности g . Как показали детальные исследования [5], эксплуатационные характеристики каучуков, связанных с разветвленными гомополимерами, помимо микроструктуры и наличия геля определяются их среднечисленной молекулярной массой \bar{M} , коэффициентом полидисперсности \bar{K} и эффективным коэффициентом разветвленности g .

В технологическом процессе производства каучука методом растворной полимеризации образуется раствор каучука, в котором полимер находится в вязко-текучем состоянии. Растворы линейных полимеров при относительно небольших скоростях сдвига $\dot{\gamma}$ ведут себя как ньютоновские жидкости, вязкость которых зависит только от температуры раствора T , но не зависит от условий и режима деформирования жидкости, т.е. от скорости сдвига $\dot{\gamma}$. В этом случае вязкость линейных полимеров заметно меньше вязкости разветвленных полимеров, представляющих собою неньютоновские жидкости. Однако при больших значениях $\dot{\gamma}$ растворы линейных полимеров становятся неньютоновскими жидкостями, а их вязкость заметно превосходит вязкость разветвленных полимеров.

В общем случае эффективная вязкость η раствора полимера в технологическом процессе производства каучука зависит от температуры T , концентрации полимера C_n , среднечисленной

молекулярной массы полимера \bar{M} , коэффициента полидисперсности полимера \bar{K} , эффективного коэффициента разветвленности g и скорости сдвига $\dot{\gamma}$ в форме обобщенного закона Марка-Куна-Хувинка [6]:

$$\eta = \eta \{C_n, \bar{M}, \bar{K}, g, T, \dot{\gamma}\}, \quad (17)$$

причем все параметры $C_n, \bar{M}, \bar{K}, g, T, \dot{\gamma}$ являются функциями времени t . Аналогичные зависимости от параметров C_n, \bar{M}, \bar{K}, g имеют вязкость по Муни ($M\eta$) и пластичность по Карреру (Pl) продукта производства каучука. Поэтому знание указанных параметров позволяет оценить значения величин $M\eta$ и Pl .

Как показали исследования [7—9], эффективная вязкость раствора полимера η подчиняется правилу логарифмической аддитивности, согласно которому параметры, входящие в формулу (17), влияют на вязкость независимым образом в достаточно широком интервале изменения их значений. При использовании результатов теории свободного объема [10—11] формулу (17) можно представить в виде:

$$\eta = \eta_0 (C_n, \bar{M}, \bar{K}, g, T) f(\dot{\gamma}, \theta), \quad (18)$$

где η_0 — величина максимальной ньютоновской вязкости, которая получается из величины η при предельном переходе $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ и определяется как

$$\eta_0 = AC_n^{\beta_1} \bar{M}^{\beta_2} \bar{K}^{\beta_3} g^{\beta_4} \exp\left\{\frac{Q}{KT}\right\}, \quad (19)$$

где коэффициенты $A, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$ и энергия активации вязкого течения Q являются феноменологическими параметрами и зависят от типа полимера, монотра и растворителя. Функция $f(\dot{\gamma}, \theta)$ в формуле (18), где θ — время релаксации, для не слишком больших скоростей сдвига $\dot{\gamma}$ имеет форму:

$$f(\dot{\gamma}, \theta) = 1 - \alpha \bar{K}^{\alpha_1} \eta_0^{\alpha_2} \dot{\gamma}^{\alpha_3}, \quad (20)$$

где коэффициенты $\alpha, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ также находятся феноменологически.

Эффективный коэффициент разветвленности g в формулах (18)—(19) можно выразить через отношение вязкости η для реального полимера с фиксированной структурой его молекулы к вязкости $\eta_{\text{ЛПХ}}$, определяемой для гомополимера с эквивалентной по массе, но линейной молеку-

лой, отличающейся длиной от молекулы реального полимера. Для величины $\eta_{ГПХ}$ традиционно используется обозначение, связанное с методом измерения вязкости на основе гельпроникающей хроматографии, поскольку именно величина $\eta_{ГПХ}$ получается при использовании этого метода. В настоящее время для определения коэффициента разветвленности g используется иной метод [12—13], не обладающий недостатком метода ГПХ и основанный на сравнении вязкости раствора полимера η , находящегося в реально используемом растворителе, с вязкостью раствора полимера, связанного с θ -растворителем. При использовании достаточно хорошо апробированных в большой серии экспериментов [10] феноменологических зависимостей коэффициента максимальной ньютоновской вязкости η_0 (19) растворов полимеров от параметров $C_n, \bar{M}, \bar{K}, g, T, Q$ и функции $f(\gamma, \theta)$ (20), входящей в определение коэффициента эффективной вязкости η (18), от параметров η_0, \bar{K} и γ , можно предложить методы экспресс контроля параметров C_n, \bar{M}, \bar{K} в различных реакторах из полного каскада реакторов, связанных с реальным производством каучука. Эти методы основаны на измерении определенных физических величин A_i ($i = 1, 2, \dots, l$), прямо связанных с действующими реакторами и зависящих известным образом от рассмотренных выше параметров, что позволяет по l величинам A_i находить l параметров. Поскольку при определении величин A_i обязательно используются достаточно большие объемы масс полимеризата, результаты данных методов-экспресс контроля практически не зависят от адгезии полимера и образования сгустков. В качестве физических величин A_i было предложено использовать мощности N в цепях электроприводов, перемешивающих устройств в отдельных реакторах каскада реакторов, и разности давлений ΔP на участках трубопроводов, соединяющих соседние реакторы каскада.

Исследование зависимости потребляемой мощности в электрических цепях электроприводов перемешивающих устройств от коэффициентов полидисперсности и максимальной ньютоновской вязкости

Перемешивание высоковязких сред в аппаратах с тихоходными мешалками, имеющими малые угловые скорости вращения ω , характеризуется ламинарным режимом течения [14]. При этом мощность N , затрачиваемая на перемешивание, переводится в тепло, а величина N определяется как

$$N = \omega M, \quad (21)$$

где M — крутящийся момент мешалки, зависящий от частоты ω , реологических параметров перемешиваемой среды и геометрических размеров перемешивающего устройства. При малых числах Рейнольдса длина участка гидродинамической стабилизации невелика [15] и взаимное влияние элементов перемешивающего устройства незначительно, поэтому результирующий крутящийся момент на валу мешалки равен сумме моментов, приложенных к отдельным участкам конструкции мешалки при ее обтекании потоком перемешиваемой жидкости. Тогда указанный момент M может быть представлен как сумма моментов, действующих на отдельные лопасти мешалки, и выражен через плотность распределения давления $P(r, h)$ по радиусу и высоте лопасти. Функция $P(r, h)$ в свою очередь может быть сведена к усредненной по радиусу функции распределения давления по высоте лопасти $\bar{P}(h)$, которая определяется как:

$$\bar{P}(h) = \frac{\rho U^2(\omega, h)}{2} \xi(\omega, h), \quad (22)$$

где $U(\omega, h) = \omega \varphi(h)$ — средняя скорость обтекания сечения лопасти на высоте h , $\varphi(h)$ — функция, зависящая от геометрических параметров лопасти, ρ — плотность жидкости, а $\xi(\omega, h)$ — гидродинамическое сопротивление при плоском обтекании лопасти, обратно пропорциональное числу Рейнольдса $Re(\omega, h)$ [15]:

$$Re(\omega, h) = \frac{\rho U(\omega, h)}{\eta}. \quad (23)$$

Расчет величины числа Рейнольдса и гидродинамического сопротивления $\xi(\omega, h)$ усложняется тем, что вязкость среды η зависит от скорости сдвига $\gamma(\omega, h)$ на данной высоте h и при данной частоте ω . Скорость сдвига $\gamma(\omega, h)$ пропорциональна произведению скорости обтекания лопасти $U(\omega, h)$ на коэффициент гидродинамического сопротивления $\xi(\omega, h)$. При использовании для эффективной величины вязкости η формулы (18) с учетом формулы (20), определяющей зависимость η от скорости сдвига γ , можно получить [16—17] выражение для мощности N электропривода перемешивающего устройства:

$$N = \omega^2 \eta_0 I_1 - \omega^{\alpha_3 + 2} \alpha \bar{K}^{\alpha_1} \eta_0^{\alpha_2 + 1} I_2, \quad (24)$$

где I_1 и I_2 — константы, определяемые конструкцией мешалки, η_0 — максимальная нью-

тоновская вязкость, определяемая формулой (19) с коэффициентами α , α_1 , α_2 , α_3 . Значение I_1 можно определить, зная величины N , η_0 и ω для реактора, заполняемого чистым растворителем. Значение I_2 можно определить, зная величины N , η_0 и ω , найденные при работе мешалки с полимером, для которого определены значения величин η_0 и \bar{K} . Тогда с помощью формулы (24) можно найти значение коэффициента полидисперсности \bar{K} и вязкости η_0 , если использовать два режима работы мешалки либо с различными частотами ω_1 и ω_2 , либо с различными геометрическими параметрами.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗНОСТИ ДАВЛЕНИЙ НА ЛИНЕЙНЫХ УЧАСТКАХ ТРУБОПРОВОДОВ, СОЕДИНЯЮЩИХ СОСЕДНИЕ РЕАКТОРЫ КАСКАДА

Рассмотрим движение раствора полимера на линейном участке трубопровода, соединяющего соседние реакторы каскада, т.е. в цилиндрической трубе длиной L и радиусом R . Движение жидкости осуществляется под действием силы, связанной с разностью давлений ΔP на рассматриваемых участках трубопровода. Считая поток жидкости ламинарным, обозначим скорость течения жидкости на расстоянии r от оси трубопровода через $U(r)$. При стационарном движении жидкости сила сопротивления движению равна движущей силе, приложенной к единице площади:

$$\eta \frac{dU}{dr} = \frac{\Delta P \pi r^2}{2\pi r L}, \quad (25)$$

откуда следует

$$\frac{dU}{dr} = \frac{\Delta P r}{2L\eta}. \quad (26)$$

Интегрирование уравнения (26) в пределах $0 \leq r \leq R$ дает параболический закон изменения скорости $U(r)$ как функции r :

$$U(r) = \frac{\Delta P}{4\eta} (R^2 - r^2). \quad (27)$$

Объем жидкости Q , протекающей за единицу времени через поперечное сечение трубопровода выражается формулой:

$$Q = \int_0^R 2\pi r U(r) dr = \frac{\Delta P \pi R^4}{8L\eta}, \quad (28)$$

откуда можно найти величину эффективной вязкости η :

$$\eta = \frac{\Delta P \pi R^4}{8QL}. \quad (29)$$

Скорость сдвига γ при использовании уравнения (27) может быть определена как

$$\gamma = \left. \frac{dU}{dr} \right|_{r=R} = \frac{4Q}{\pi R^3}. \quad (30)$$

Тогда используя формулы (29), (30), (18) и (19) можно найти уравнение, связывающее величины ΔP , η_0 и \bar{K} :

$$\frac{\pi R^4 \Delta P}{8QL} = \eta_0 - \alpha \left(\frac{4Q}{\pi R^3} \right)^{\beta_3} \eta_0^{\beta_2+1} \bar{K}^{\beta_1}. \quad (31)$$

Это уравнение вместе с уравнением (24), полученным в предыдущем разделе, дает возможность определить величины η_0 и \bar{K} , а по величине η_0 при известных параметрах C_n , g , T найти величину средне-численного молекулярного веса полимера \bar{M} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные выше методы экспресс-контроля параметров производственного процесса явились основой для создания автоматизированной системы контроля качества в процессе производства, что позволило развить автоматизированную систему управления технологическим процессом производства каучука.

Эти методы интересны тем, что они основаны на измерении физических параметров (мощность, давление, температура, вязкость) аппаратных средств и растворов жидкостей, прямо связанных со всеми стадиями производства каучука. В то же время, указанные методы относятся к классу «интеллектуальных» методов контроля качества, поскольку они опираются на знание физико-химических законов, описывающих динамику процессов, протекающих внутри реакторов. Эти интеллектуальные методы имеют высокую перспективу во многих производственных процессах в связи с развитием быстродействия ЭВМ и повышением качества физико-химических программ, используемых для математического обеспечения ЭВМ.

В настоящее время в добавление к набору методов, проанализированных выше, разрабатывается новый метод экспресс-контроля вязкости полимеризата, основанный на ультразвуковом способе возбуждения колебаний полимеризата в сферической плоскости и позволяющий заметно

улучшить экспрессность и качество указанного контроля.

Представляется целесообразным развитие аналогичных интеллектуальных методов экспресс-контроля при производстве каучука на основе эмульсионных методов полимеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Башкатов Т.В., Жигалин Я.Л. Технология синтетических каучуков. Л.: Химия. 1987.
2. Поддубный И.Я., Гречановский В.А. Каучук и резина. 1972. Т. 7. С. 10—16.
3. Поплавский В.С. // Автореферат диссертации кандидата технических наук. 1985.
4. Ветохин В.Н., Кафаров В.В., Тихомиров С.Г. // ДАН СССР. Т. 305. № 6. С. 1544.
5. Sigov O.W., Tihomirov S.G. // Konf. Intensivierung der Kautschukherstellung, GDR, Schkopau. 1990. P. 49.
6. Douglas A.R., Jann N.I. // Macromolecules. 1982. V. 15. P. 1553.
7. Fox J.G., Flory P.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. P. 2384.
8. Бертеков Г.М., Вишневецкая Л.В. // Высокомолекулярные соединения. 1964. Т. 6. С. 751.
9. Битюков В.К., Тихомиров С.Г., Хвостов А.А. // Каучук и резина. 1998. Т. 5/98. С. 1878.
10. Bueche F., Harding S.W. // J. Polymer Sci. 1958. V. 32. P. 177.
11. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М. Химия. 1977.
12. Bohdanesku M. // Makrom. Chem. 1980. V. 181. P. 1321.
13. Бухонов Б.П., Тихомиров С.Г. и др. // Высокомолекулярные соединения.— 1992. Т. 34, С. 1644.
14. Васильцов Г.В., Ушаков А.Т. Аппараты для перемешивания жидких сред. Л. Химия. 1984.
15. Шлихтин Г.В. Теория пограничного слоя. М. Наука. 1974.
16. Бухонов Б.П., Тихомиров С.Г. МХТИ. Деп. 26.07.89 № 5043—858.
17. Б.П. Бухонов, С.Г. Тихомиров, С.В. Шабанов // Тез. Всесоюзной Конф. «Методы кибернетики химико-технологических процессов». 1989. С. 186.

УДК: 621.315.592: 549.328

КИНЕТИКА ГИДРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК СЕЛЕНИДА СВИНЦА, ИХ СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

© 2005 Н.А. Третьякова, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, Х.Н. Мухамедзянов

ГОУ ВПО Уральский государственный технический университет — УПИ

Поступила в редакцию: 29.04.05

Методом гидрохимического осаждения с использованием селеномочевины получены тонкие пленки селенида свинца из цитратно-аммиачной реакционной смеси. Составлено формально-кинетическое уравнение реакции синтеза PbSe. Исследованы зависимости толщины, фазового состава, кристаллической структуры пленок от условий синтеза. Изучена температурная зависимость электропроводности полученных пленок и условия их сенсibilизации.

ВВЕДЕНИЕ

Селенид свинца относится к классу сравнительно узкозонных полупроводников ($E_g = 0,26$ эВ) [1]. Благодаря своим свойствам это соединение широко используется в различных фотодетекторах, работающих в ближнем и среднем инфракрасных диапазонах спектра [1—3].

Для получения пленок селенида свинца используются различные методы. В [4] фоточувствительные слои PbSe были получены методом термического испарения в вакууме на пластины SiO₂/Si с последующей термообработкой в атмосфере, обогащенной йодом. Пленки PbSe высокой кристалличности можно также получать с использованием метода молекулярной эпитаксии [5].

Авторы [6] проводили электрохимическое осаждение селенида свинца. Ими было исследовано влияние состава реакционной смеси и потенциала на состав и структуру пленок. Зеркальные пленки селенида свинца практически стехиометрического состава были получены в процессе потенциостатического осаждения [7]. Метод электроосаждения дает возможность получать эпитаксиальные пленки селенида свинца на кристаллах InP [8]. Авторы [3] сообщают о синтезе тонких пленок PbSe со структурой типа NaCl, ориентированных в направлении грани (200), методом электрохимической эпитаксии.

Однако, одним из перспективных методов получения фоточувствительных пленок селенида свинца является их осаждение из водных растворов. Впервые для их синтеза этот метод был использован

более полувека назад [9]. Он отличается простотой технологического оформления, гибкостью управления процессом, позволяет получать пленки с воспроизводимыми электрофизическими свойствами на подложках из различных материалов [10—12].

В качестве исходных компонентов реакционной смеси при гидрохимическом синтезе PbSe используются соль свинца, халькогенизатор, комплексообразующий агент для свинца и щелочь.

В качестве халькогенизатора известно использование селеномочевины [9], диметилселеномочевины [13], селеносульфата натрия [14]. Так Milner и Watts [9] получали пленки селенида свинца из смесей, содержащих уксусноокислый свинец и селеномочевину, на подложках, предварительно покрытых тонким слоем PbS. Г. А. Китаев и соавторы [15—17] получали тонкие пленки PbSe, используя нитрат [15, 16] или ацетат [17] свинца и селеномочевину. Процесс проводился при температуре 25 °С. В [15] исследовался механизм формирования пленок селенида свинца. Было показано, что образование пленки представляет собой гетерогенный каталитический процесс, в котором роль катализатора играет возникающая поверхность PbSe. В [16] в качестве лигандов использовались цитрат- и тиосульфат-ионы. Было установлено, что пленки, полученные при использовании тиосульфатного комплекса, имели несколько меньшую толщину. Также было исследовано влияние природы щелочного агента на процесс образования пленок.

Существенное влияние на электрофизические свойства полупроводниковых пленок оказывают

их структура и состав. Вследствие этого, большое значение для осуществления целенаправленного синтеза пленок селенида свинца с заданными свойствами имеет выбор реакционной смеси и начальных условий синтеза. Так, изменяя состав раствора, температуру процесса, можно варьировать условия образования зародышей твердой фазы и скорость их дальнейшего роста, изменяя морфологию и микроструктуру пленки. Однако, до настоящего времени здесь преобладает рецептурно-эмпирический подход. Несмотря на широкое использование при гидрохимическом получении пленок PbSe селеномочевина, практически не исследована кинетика процесса, влияние условий получения слоев с ее применением на их состав, структуру и электрофизические характеристики. В связи с этим, целью настоящей работы являлось изучение формальной кинетики гидрохимического осаждения селенида свинца из цитратно-аммиачных растворов с использованием селеномочевина в зависимости от состава реакционной смеси и температуры процесса, а также установление взаимосвязи структуры и электрофизических свойств пленок PbSe с условиями их синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления реакционных смесей использовались следующие растворы: уксуснокислый свинец (1,0 моль/л), трехзамещенный лимоннокислый натрий (1,0 моль/л), селеномочевина (0,125 моль/л), сульфит натрия (0,25 моль/л), гидроксид аммония (13,0 моль/л). Приготовление всех растворов производилось из реактивов марки «чда» и «осч». Необходимо отметить, что водные растворы селеномочевина очень неустойчивы: при окислении кислородом воздуха происходит разложение селеномочевина с образованием золь аморфного селена. Для предотвращения этого процесса нами создавалась восстановительная среда за счет добавки в раствор сульфита натрия. Для получения воспроизводимых результатов во всех опытах обеспечивался одинаковый порядок сливания реагентов: к раствору уксуснокислого свинца добавлялся лимоннокислый натрий, гидроксид аммония, а затем вводилась смесь растворов селеномочевина и сульфита натрия. Приготовленные реакционные смеси в реакторах из молибденового стекла помещались в термостат марки «Ultra-Thermostat U10», в котором поддерживалась задаваемая температура с точностью $\pm 0,5$ К.

Осаждение пленок проводилось на ситалловые подложки, которые перед началом синтеза проходили предварительную подготовку. Обработка подложек заключалась в механической очистке двууглекислым натрием с последующим погружением на 10 минут в травитель Дэша, состоящий из смеси фтористоводородной, уксусной и азотной кислот в соотношении 1 : 8 : 3, после чего проводилась их тщательная промывка дистиллированной водой. После окончания процесса синтеза подложки, покрытые пленкой, вынимались из реакционной смеси, промывались дистиллированной водой, высушивались на воздухе при комнатной температуре и помещались в эксикатор.

Для определения влияния состава реакционной смеси на свойства пленок селенида свинца были проведены серии опытов, в каждой из которых менялась концентрация какого-либо компонента. Содержание реагентов изменялось в следующих пределах, отн. ед.: $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0,01 \div 0,06$; $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CSe}] = 0,01 \div 0,07$; $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 0,1 \div 0,4$; $[\text{NH}_4\text{OH}] = 0,1 \div 0,4$; $[\text{Na}_2\text{SO}_3] = 0,005 \div 0,15$. Осаждение проводилось при температуре 333 К в течение 60 мин.

Толщины полученных слоев PbSe определялись оптическим методом путем снятия спектров отражения на инфракрасном спектрофотометре Specord 75 IR в интервале волновых чисел 400—4000 см^{-1} .

Определение фазового состава и структуры пленок осуществлялось методом рентгеновской дифракции $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ излучения на дифрактометре ДРОН-УМ1. Съемка велась в интервале углов 2θ от 20 до 75° в режиме пошагового сканирования с $\Delta(2\theta) = 0,02^\circ$ и временем накопления сигнала в точке 5 с.

Для установления температурной зависимости проводимости полученных пленок селенида свинца были выполнены измерения их электропроводности. Данные измерения проводились в вакуумном криостате с остаточным давлением 10^{-1} Па в интервале температур 220—295 К в токовом режиме с использованием термоэлектрического охладителя, работающего на эффекте Пельтье. Точность поддержания температуры составляла $\pm 0,1$ К. На образцы пленок 2×5 мм электрохимическим методом с двух сторон наносились никелевые контакты шириной 1,5 мм, к которым с помощью низкотемпературного припоя (Sn–Cd–Pb) припаивались золотые проводники.

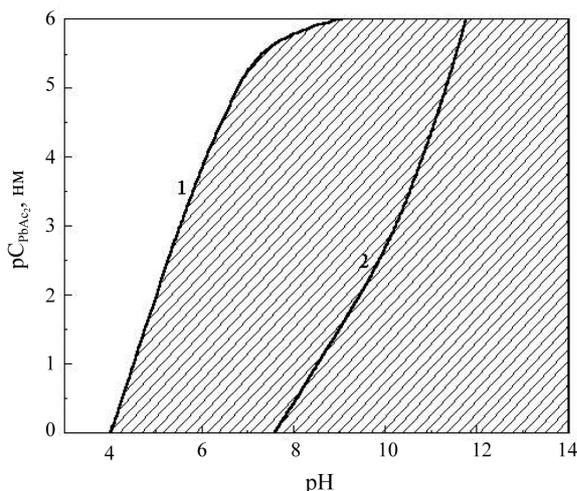
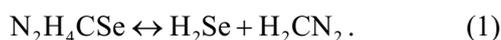


Рис. 1. Область образования PbSe в цитратно-аммиачной системе. Линии 1 и 2 соответствуют превращению 1 и 99 % исходной соли свинца в реакционной смеси в селенид

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для выбора оптимальных условий осаждения твердой фазы селенида свинца предварительно был проведен анализ ионных равновесий, устанавливающихся в реакционной смеси, с учетом известных термодинамических констант по методике, описанной в [18]. В основу данного анализа легло положение об обратимом характере гидролиза селеномочевины, протекающем по уравнению:



В качестве граничного условия образования твердой фазы селенида свинца принималось равенство произведения растворимости PbSe ионному произведению концентраций селенид-ионов Se^{2-} и ионов металла Pb^{2+} .

Рассчитанная область образования PbSe, соответствующая 1 и 99 % превращения соли свинца в селенид, изображена на рис. 1. Из него видно, что полнота превращения соли свинца довольно сильно зависит от рН раствора. Чем выше щелочность реакционной смеси, тем больше степень превращения. Анализ рис. 1 показывает, что при начальной концентрации ацетата свинца, равной 0,0001 отн. ед., однопроцентное превращение соли свинца в селенид происходит при рН = 6,08. Если же увеличить исходную концентрацию соли в реакционной смеси до 1 отн. ед., то соответствующее осаждение PbSe начинается уже при рН около 4,0 ед. По результатам проведенных расче-

тов был определен рабочий состав реакционной смеси для получения пленок селенида свинца.

Для оценки роли компонентов смеси было проведено исследование кинетических закономерностей процесса образования PbSe в водном растворе. Скорость реакции осаждения селенида свинца с учетом всех условий в общем виде может быть выражена следующим кинетическим уравнением:

$$W = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \prod_i C_i^{n_i}, \quad (2)$$

где: k_0 — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации процесса осаждения; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; C_i — концентрация i -го компонента; n_i — порядок реакции по i -му компоненту.

Вклад каждого компонента реакционной смеси в скорость процесса оценивался методом избыточных концентраций. На рис. 2 приведены типичные кинетические кривые осаждения селенида свинца в зависимости от содержания в реакционной смеси селеномочевины.

Обработка кинетических кривых, исходя из полученных экспериментальных данных, проводилась с использованием уравнения реакции первого порядка по соли металла.

По результатам варьирования концентраций компонентов системы графическим методом были определены их частные порядки реакции

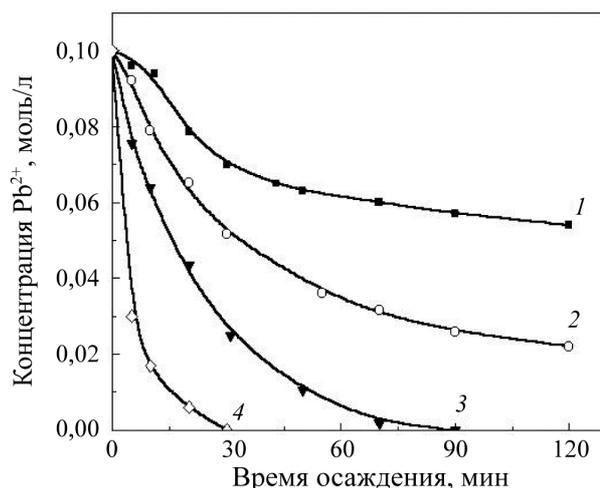


Рис. 2. Кинетические кривые процесса образования селенида свинца в цитратно-аммиачной системе при различной исходной концентрации селеномочевины, отн. ед.: 0,01 (1), 0,05 (2), 0,10 (3), 0,20 (4). Температура синтеза 333 К

[19]. Установленные частные порядки реакции по селеномочевине, трехзамещенному лимоннокислому натрию, гидроксиду аммония, сульфиту натрия соответственно составили 0,36; -0,16; -0,36; -0,46. Обращает на себя внимание относительно невысокая зависимость скорости образования PbSe от начальной концентрации селеномочевины в реакционной смеси в пределах ее изменения. В то же время, скорость реакции довольно существенно уменьшается при увеличении концентрации в растворе сульфита натрия, что говорит о его сильном ингибирующем действии на процесс.

Температурную зависимость константы скорости реакции определяли, используя уравнение Аррениуса [19]. Найденные значения предэкспоненциального множителя (k_0) и энергии активации процесса (E) соответственно составили: $k_0 = 2,29 \cdot 10^4$, а $E = 45100$ Дж · моль⁻¹.

Таким образом, формально-кинетическое уравнение скорости образования селенида свинца (2) в цитратно-аммиачной системе в пределах указанных выше концентрационных диапазонов реагентов примет вид:

$$W_{\text{PbSe}} = 2,29 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{45100}{8,314T}\right) \times C_{\text{N}_2\text{H}_4\text{CSe}}^{0,36} C_{\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7}^{-0,16} C_{\text{NH}_4\text{OH}}^{-0,36} C_{\text{Na}_2\text{SO}_3}^{-0,46} C_{\text{Pb}^{2+}} \quad (3)$$

Уравнение (3) позволяет прогнозировать и регулировать скорость образования PbSe в зависимости от выбранных условий процесса.

В результате проведенных опытов были получены зеркальные пленки селенида свинца серого цвета, обладающие хорошей адгезией к подложке. Толщина полученных пленок PbSe варьируется в пределах 0,17—0,66 мкм. Зависимость толщины пленок PbSe от концентрации в реакционной смеси соли свинца и селеномочевины изображена на рис. 3. Можно отметить, что с ростом концентрации ацетата свинца в реакционной смеси толщина пленки увеличивается, в то время как на зависимости толщины пленки от концентрации селеномочевины имеется максимум. Аналогичная зависимость толщины пленки селенида свинца от концентрации селеносульфата натрия была получена в работе [20]. Такой вид зависимости, вероятно, можно объяснить следующим образом. Увеличение концентрации халькогенизатора ведет к увеличению концентрации ионов Se²⁻. Вследствие этого растет скорость образования

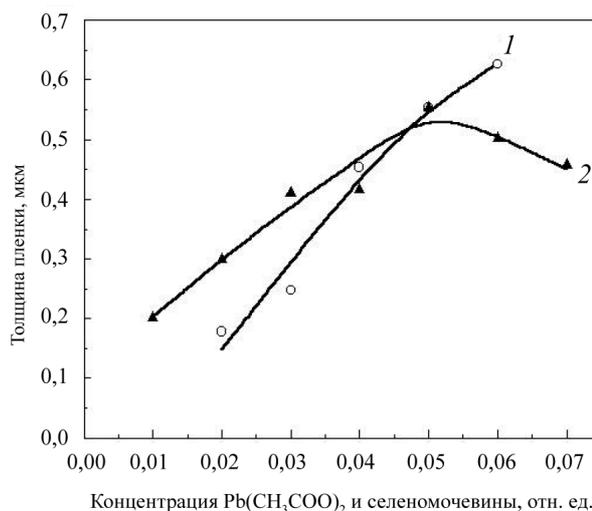


Рис. 3. Зависимость толщины пленок PbSe от начальной концентрации в реакционной смеси соли свинца (1) и селеномочевины (2) при их получении из цитратно-аммиачной системы. Температура синтеза 333 К

селенида свинца. В то же время, процесс формирования пленки для выбранных условий характеризуется предельной скоростью роста. При некотором значении концентрации селеномочевины в растворе преобладающим становится процесс образования селенида свинца в объеме раствора, что ведет к уменьшению конечной толщины пленки на подложке. Изменение концентрации гидроксида аммония в реакционной смеси оказывает влияние, аналогичное влиянию селеномочевины. С ростом концентрации лимоннокислого натрия в растворе толщина пленки уменьшается, поскольку связывание свинца в цитратные комплексы препятствует образованию твердой фазы селенида.

На рис. 4 приведена типичная рентгенограмма осажденной пленки селенида свинца. Проведенный анализ показал, что основные рефлексы соответствуют кристаллической фазе селенида свинца, имеющей гранцентрированную кубическую структуру, характерную для этого соединения. Однако, помимо соединения PbSe на рентгенограммах пленок были выявлены рефлексы, идентификация которых позволила отнести их к примесной кристаллической фазе сульфата свинца PbSO₃. Можно предположить, что ее образование и вхождение в пленку связано с введением в реакционную смесь сульфита натрия, взаимодействующего с солью свинца (рПП PbSO₃ = 11,7 [21]).

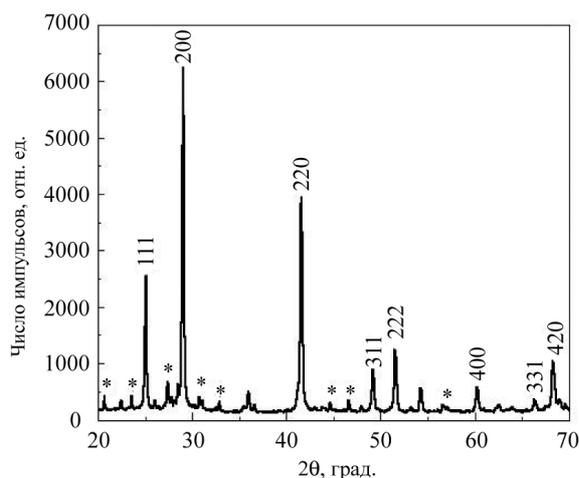


Рис. 4. Рентгенограмма химически осажденной пленки PbSe, полученной из реакционной смеси, содержащей уксуснокислый свинец, селеномочевину, лимоннокислый натрий, гидроксид аммония и сульфит натрия. * — рефлексы PbSO₃

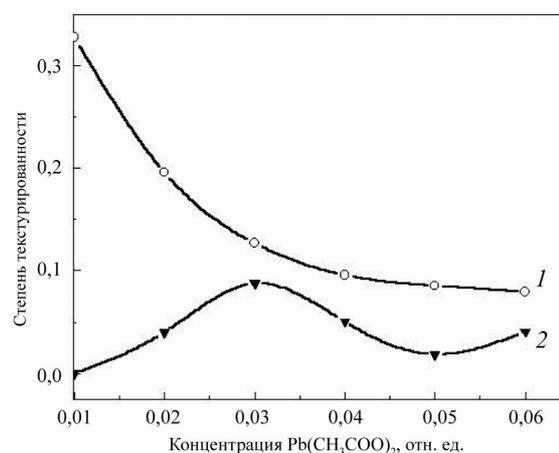


Рис. 5. Зависимость степени текстурированности пленок PbSe в направлении граней [111] (1) и [200] (2) от начальной концентрации соли свинца в цитратно-аммиачной реакционной смеси

Условия осаждения решающим образом сказываются на преимущественной ориентации микрокристаллов пленки, поскольку определенному пересыщению в реакционной смеси свойственны характерные для него формы роста [22]. Расчет степени текстурированности пленок PbSe показал, что в зависимости от начальной концентрации соли свинца в растворе кристаллиты имеют две преимущественных ориентации: вдоль осей направления роста граней [111] и [200] (рис. 5). Так, при $C_{\text{PbAc}_2}^{\text{нач.}} = 0,01$ отн. ед. практически все микрокристаллы имеют ориентацию [111]. При увеличении начальной концентрации соли свинца происходит постепенное снижение доли кристаллов, ориентированных в направлении [111]. Вместе с этим растет количество микрокристаллов, имеющих ориентацию [200]. При $C_{\text{PbAc}_2}^{\text{нач.}} = 0,03$ отн. ед. количество последних достигает максимума, а затем вновь снижается.

По данным рентгеноструктурных исследований была определена постоянная кристаллической решетки PbSe. Полученное значение периода в зависимости от условий синтеза изменяется в пределах 0,6116—0,6137 нм. Эти величины довольно хорошо согласуются с литературными данными для пленочных структур, составляющими 0,6127 нм [23] и 0,613 нм [24], что говорит о высокой упорядоченности кристаллической решетки PbSe.

Темновые сопротивления пленок в зависимости от температуры и условий синтеза изменяются в интервале 1,8—18,0 кОм. Полученные зависимости проводимости пленок PbSe от температуры имеют вид, типичный для полупроводниковых соединений.

Установленные температурные зависимости электропроводности (σ) синтезированных пленок в интервале температур 220—295 К дали возможность определить термическую ширину запрещенной зоны (E_g) химически осажденных слоев PbSe. Анализ зависимостей $\ln \sigma — 1/T$, имеющих излом при 245 К, показал, что материал пленок во всем исследованном температурном диапазоне обладает примесной проводимостью. Низкотемпературный участок этих зависимостей характеризует энергию активации примесей, которая для слоев, синтезированных при начальной концентрации соли свинца, равной 0,05 отн. ед., составляет около 0,095 эВ и. При $T > 245$ К рассчитанное значение термической ширины запрещенной зоны составляет 0,122 эВ. Данная величина ниже справочного значения ширины запрещенной зоны селенида свинца [1]. Это можно объяснить наличием в химически осажденных пленках высоких концентраций электрически активных примесей, слиянием примесных уровней с образованием в материале значительной по величине примесной зоны. Можно отметить,

что при увеличении начальной концентрации соли свинца в реакционной смеси значение термической ширины запрещенной зоны несколько возрастает.

Полученные пленки селенида свинца не обладали фоточувствительностью до проведения операции термообработки. Нагрев на воздухе в температурном диапазоне 493—733 К приводил к росту темного сопротивления слоев и их сенсибилизации к инфракрасному излучению. При этом уровень фоточувствительности и значения других фотоэлектрических характеристик пленок определяющим образом зависели от температуры, длительности и режима нагрева, а также других условий обработки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Расчетным путем определена область образования твердой фазы селенида свинца в цитратно-аммиачной реакционной смеси с использованием селеномочевин.

2. Определены частные порядки реакции по компонентам и энергия активации процесса, и составлено формально-кинетическое уравнение скорости образования селенида свинца в цитратно-аммиачной системе.

3. Рентгеновским анализом были исследованы структура, фазовый состав и текстура полученных пленок PbSe. Установлено присутствие в пленке примесной фазы сульфита свинца.

4. Исследована температурная зависимость проводимости химически осажденных пленок PbSe в диапазоне 220—295 К. Установлены условия их термосенсибилизации к инфракрасному излучению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vaidyanathan R., Stickney J. L., Happek U.* // *Electrochim. Acta.* 2004. V. 49. № 8. P. 1321—1326.
2. *Meca M. F. J., Quintas M. M., Sánchez F. J. R., Sainz P. R.* // *Sensors Actuators A.* 2002. V. 100. № 2—3. P. 206—213.
3. *Meca M. F. J., Quintas M. M., Sánchez F. J. R., Sainz P. R.* // *Sensors Actuators A.* 2000. V. 84. № 1—2. P. 45—52.
4. *Muñoz A., Meléndez J., Torquemada M. C., Rodrigo M. T. and oth.* // *Thin Solid Films.* 1998. V. 317. № 1—2. P. 425—428.

5. *McCann P. J., Chao I., Sachar H. and oth.* // *Spectrochim. Acta Part A.* 1999. V. 55. № 10. P. 1999—2005.
6. *Molin A. N., Dikumar A. I.* // *Thin Solid Films.* 1995. V. 265. № 1—2. P. 3—9.
7. *Saloniemi H., Kanninen T., Ritala M., Leskelä M., Lappalainen R.* // *J. Mater. Chem.* 1998. V. 8. № 3. P. 651—654.
8. *Beunier L., Cachet H., Froment M.* // *Mater. Sci. Semicond. Proc.* 2001. V. 4. № 5. P. 433—436.
9. *Milner C. J., Watts B. N.* // *Nature.* 1949. V. 163. P. 322—325.
10. *Mane R. S., Lokhande C. D.* // *Mater. Chem. Phys.* 2000. V. 65. № 1. P. 1—31.
11. *Dobson K. D., Hodes G., Mastai Y.* // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2003. V. 80. № 3. P. 283—296.
12. *Grozdanov I., Najdoski M., Dey S. K.* // *Mater. Lett.* 1999. V. 38. № 1. P. 28—32.
13. *Zingaro R. A., Skovlin D. O.* // *J. Electrochem. Soc.* 1964. V. 111. № 1. P. 42—47.
14. *Рыбникова Г. Г., Поповкин В. А., Буткевич В. Г., Новоселова А. В.* // *Изв. АН СССР. Неорган. матер.* 1964. Т. 3. С. 1934—1937.
15. *Лундин А. Б., Кутаев Г. А.* // *Изв. АН СССР. Неорган. матер.* 1965. Т. 1. № 12. С. 2102—2106.
16. *Кутаев Г. А., Лундин А. Б., Мокрушин С. Г.* // *Химия и хим. технология.* 1966. Т. 9. № 4. С. 574—576.
17. *Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Лошкарева Л. Д., Уймин С. Н., Кутаев Г. А.* // *Изв. РАН. Неорган. матер.* 1997. Т. 33. № 6. С. 665—668.
18. *Кутаев Г. А., Соколова Т. П.* // *Журн. неорган. химии.* 1970. Т. 26. № 2. С. 319—323.
19. *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* *Физическая химия.* М.: Высш. шк. 2001. 527 с.
20. *Kainthla R.C., Pandya D.K., Chopra K.L.* // *J. Electrochem. Soc.* 1980. V. 127. № 2. P. 277—283.
21. *Кумок В. Н., Кулешова О. М., Карабин Л. А.* *Произведения растворимости.* Новосибирск. Наука. 1983. 266 с.
22. *Хонигман Б.* *Рост и форма кристаллов: Пер. с англ.* М. ИЛ. 1961. 460 с.
23. *Cândeia R. M., Dădârlat D., Turcu R., Indrea E.* // *Phys. Stat. Sol. A.* 1985. V. 90. P. K91—K95.
24. *Rumianowski R. T., Dygdala R. S., Jung W., Bala W.* // *J. Cryst. Growth.* 2003. V. 252. P. 230—235.

УДК: 541.183

КАЧЕСТВЕННОЕ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ И ПАРОВ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ СЕНСОРНОЙ МАТРИЦЕЙ

© 2005 А.В. Шапошник*, Н.С. Демочко*, Р.Б. Угрюмов*, И.Н. Назаренко**, С.В. Рябцев***

* Воронежский государственный аграрный университет

** Воронежская государственная технологическая академия

*** Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию: 11.04.05

Определение водорода, угарного газа и метанола в воздухе проводилось системой полупроводниковых сенсоров («sensor array»). Показана возможность уверенного качественного и количественного анализа газов и паров при использовании набора сенсоров, изготовленных из различных материалов, имеющих различную рабочую температуру. На поверхность некоторых сенсоров были нанесены тонкие полимерные газоразделительные покрытия с целью повышения их селективности. Обработка результатов была проведена методом главных компонент, а также искусственной нейронной сетью.

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые газовые сенсоры электро-резистивного типа имеют много достоинств, среди которых — высокая чувствительность, быстрота отклика, а также малые размеры, дешевизна и простота съема информации. Одним из главных недостатков полупроводниковых сенсоров является их недостаточная селективность. Вследствие этого применение подобных устройств ранее ограничивалось количественным анализом однокомпонентных систем или систем, которые можно было бы условно считать однокомпонентными (например, угарный газ в воздухе). Однако, в настоящее время перед сенсорикой ставятся новые задачи — сочетание качественного и количественного анализа отдельных газов или паров, а также их смесей. Это связано с практическими проблемами медицины, в частности, диагностики различных форм диабета, других нарушений обмена веществ, легочных заболеваний. Селективное детектирование газов способно решить практические проблемы криминалистики, связанные с обнаружением взрывчатых, отравляющих и наркотических веществ. Высокая избирательность полупроводниковых сенсоров требуется при их использовании в «электронных носах», которые уже применяются для нужд пищевой промышленности и систем сертификации продовольствия и парфюмерии.

Одной из важных практических задач является определение содержания в воздухе водорода, угарного газа и метанола. Это связано с тем, что смесь водорода и угарного газа, получившая название «синтез-газ», широко используется для получения метанола. Утечки каждого из этих веществ могут привести к крайне опасным последствиям, поэтому возникает проблема простого и быстрого определения их в атмосфере. Таким образом, создание компактного, недорогого и надежного прибора, способного проводить качественное и количественное определение содержащихся в воздухе газов и паров, является актуальной практической задачей.

Металлоксидные полупроводники проявляют некоторую специфичность к хемосорбции и окислению газов-восстановителей, однако для качественного определения газов этой специфичности недостаточно. Селективность сенсоров можно повысить введением специальных добавок, подбором рабочей температуры, нанесением на газоселективную поверхность мембранных покрытий [1, 2]. В настоящей работе были применены все перечисленные методы.

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ СЕНСОРОВ

В качестве подложек использовались пластинки Al_2O_3 ($4 \times 4 \times 0,5$ мм), на поверхность которых методом трафаретной печати наносилась плати-

новая паста. Отжиг пластинок приводил к формированию платиновых электродов, выполненных в виде меандров. Кроме электродов, на пластинку были нанесены платиновые дорожки для использования в виде нагревательного элемента и термометра. Электроды, нагревательный элемент и термометр соединялись со стандартным корпусом с помощью платиновой проволоки.

Для получения газочувствительных слоев применялись два способа. Первый из них, исходя из терминологии коллоидной химии, можно назвать *конденсацией*, то есть процессом укрупнения мелких частиц. Взаимодействие сульфата олова (+2) со щелочью, приводившее к образованию нерастворимого основания, проводилось в присутствии специальных стабилизаторов (органическая связка на основе терпениола и этилцеллюлозы). К этой смеси могли быть добавлены растворимые соединения платины, палладия, лантана или сурьмы. Прокаливание полученной пасты на воздухе при температуре 700 °С приводило к термическому разложению гидроксида олова (+2), доокислению SnO до SnO₂ и спеканию частиц, размер которых в образовавшемся газочувствительном слое составлял 5÷50 нм [3]. В некоторых случаях проводилось дополнительное легирование после спекания пасты — раствор кислот или солей благородных металлов наносился на поверхность сенсора. После сушки в центрифуге металлы восстанавливались водородом.

Второй способ — механическое *диспергирование* порошка оксидов металлов с седиментационным отделением более мелких частиц и их последующим спеканием. Этот метод использовался для получения газочувствительных слоев на основе In₂O₃, V₂O₅, Nb₂O₅. Перед спеканием к золю могли быть добавлены растворимые соединения платины, золота или меди. В дальнейшем эти металлы восстанавливались водородом при температуре 300 °С.

После формирования газочувствительного слоя на поверхность некоторых сенсоров были нанесены термостойкие покрытия, выполняющие функции газоразделительных мембран. Для этого использовались растворы нескольких полимеров:

1) полиамидкислоты (ПАК), являющейся сополимером 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом (при нагревании ПАК дегидратируется, превращаясь в полиимид),

2) блочного сополимера на основе полидиметилсилоксана (ПДМС) и полисульфона (ПСН),

3) перфторированного полимера с катионобменными свойствами МФ-4СК, отечественный аналога известного полимера NAFION.

Сушка сенсоров в центрифуге с последующим нагреванием до температуры 200—250 °С приводила к формированию тонких однородных покрытий толщиной 100—300 нм. Толщина покрытия оценивалась оптическими методами с использованием «свидетеля» — полированной кремниевой пластинки, которая помещалась в центрифугу после нанесения раствора полимера. Толщину покрытия можно было варьировать за счет изменения концентрации раствора полимера.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Эксперименты проводились на специально разработанной автоматизированной установке на основе персонального компьютера, связанного с цифровым измерителем через интерфейс. Эта установка позволяла с помощью мультиплексора регистрировать и записывать в виде файлов значения электрических сопротивлений (или электропроводностей) 8 сенсоров одновременно. После фиксации исходного значения электропроводности сенсора (G_0) к воздуху добавлялись пары определяемого вещества, после чего компьютер автоматически фиксировал конечное значение электропроводности (G_i). Сигнал сенсора S_i к определяемому веществу i определялся как относительное изменение электропроводности сенсора:

$$S_i = \frac{G_i - G_0}{G_0}. \quad (1)$$

Исследования проводились в проточном режиме в ячейке, содержащей 8 сенсоров. Температура поверхности каждого из них фиксировалась специальным устройством.

Для создания сенсорной системы были опробованы три десятка сенсоров, отличающихся между собой способом нанесения, составом газочувствительных слоев, и, кроме того, составом и толщиной газоразделительных покрытий (среди прочих, были испытаны и тонкослойные сенсоры, полученные магнетронным напылением). После испытаний были отобраны следующие 8 сенсоров, обладающие некоторой специфичностью к водороду или к метанолу или достаточно высокой чувствительностью. Шесть датчиков были приготовлены методом конденсации:

1) SnO₂ без добавок, без мембранного покрытия,

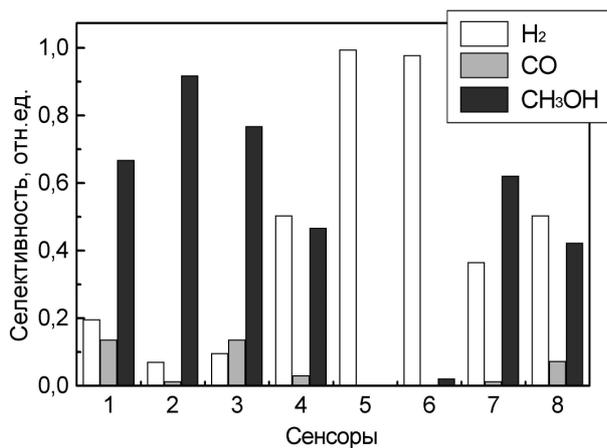


Рис. 1. Селективных выбранных сенсоров по отношению к водороду, угарному газу и метанолу (пояснения в тексте)

- 2) SnO₂ с добавками сурьмы (2%), лантана (1%), без мембранного покрытия,
- 3) SnO₂ с добавками золота (3%), меди (0,5%), без мембранного покрытия,
- 4) SnO₂ с добавкой Pd (3%), с мембранным покрытием ПАК толщиной ~100 нм,
- 5) SnO₂ с добавкой Pd (3%), с мембранным покрытием ПДМС-ПСН толщиной ~200 нм,
- 6) SnO₂ с добавкой Pd (3%), с мембранным покрытием МФ-4СК толщиной ~100 нм.

Два датчика были приготовлены методом диспергирования:

- 7) In₂O₃ без добавок, без мембранного покрытия,
- 8) V₂O₅ (20%), Nb₂O₅ (77%), Pt (3%), без мембранного покрытия.

Для датчиков с мембранным покрытием устанавливалась температура 200 °С, максимально приближенная к обычной рабочей температуре сенсора (250—300 °С), но недостаточно высокая для деструкции полимера. Температура поверхности остальных сенсоров (250—300 °С) выбиралась, исходя из компромисса между максимальной селективностью к одному из определяемых веществ и максимальной чувствительностью.

Селективность сенсора s_i к одному из трех веществ: водороду, угарному газу или метанолу, определялась в результате нормировки откликов S_i (S_{H_2} — отклик на водород, S_{CO} — отклик на угарный газ, S_{CH_3OH} — отклик на метанол):

$$s_i = \frac{S_i}{S_{H_2} + S_{CO} + S_{CH_3OH}}. \quad (2)$$

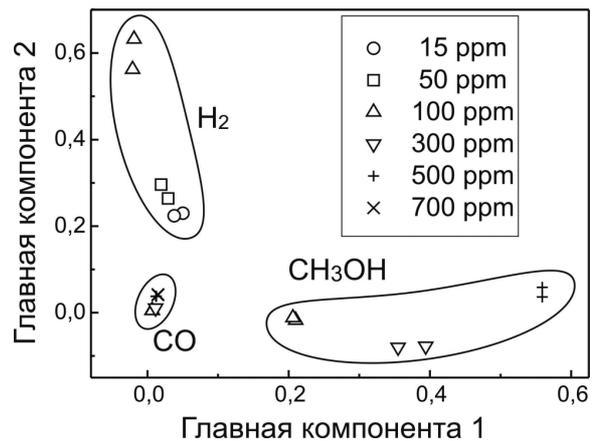


Рис. 2. Анализ главных компонент определения водорода, угарного газа и метанола

На диаграмме (рис. 1) показаны селективности s_i восьми сенсоров к водороду (белые столбцы), к угарному газу (серые) и к метанолу (черные). Отклики определялись при концентрации газа или пара 100 ppm. Как следует из диаграммы, наибольшей селективностью обладают сенсоры с полимерными мембранными покрытиями.

Результаты анализа, проведенного с помощью мультисенсорной системы, можно отождествить с точками многомерного (в данном случае — восьмимерного) пространства. Подобные результаты неудобны для осмысления, кроме того, невозможна их непосредственная визуализация. Сжатие информации в подобных случаях нередко производится методом главных компонент, целью которого является такое уменьшение размерности пространства, при котором расстояния между точками существенно не меняются. На рис. 2 показаны первые две главные компоненты результатов определения водорода, угарного газа и метанола системой из 8 полупроводниковых сенсоров. Как следует из рисунка, набор сенсоров можно эффективно использовать для селективного детектирования газов и паров.

Для практических задач качественного и количественного определения газов больше подходит менее наглядный, но более удобный метод обработки экспериментальных данных с использованием искусственных нейронных сетей (ИНС). Конкретная реализация ИНС требует создания так называемого перцептрона — системы связи между искусственными нейронами. Число нейронов во входном слое соответствует количеству

Таблица 1

№	Фактическая концентрация, ppm			Концентрация по анализу, ppm		
	H ₂	CO	CH ₃ OH	H ₂	CO	CH ₃ OH
1	300 (-800)	0 (-8000)	0 (-8000)	274 (-1423)	0 (-10389)	0 (-9461)
2	0 (-8000)	300 (-800)	0 (-8000)	0 (-8818)	295 (-915)	0 (-9287)
3	0 (-8000)	0 (-8000)	300 (-800)	0 (-10725)	0 (-8987)	296 (-907)

независимых источников информации, например, количеству сенсоров в мультисенсорной системе. В данной работе число входных нейронов было равно 8, так как использовались 8 сенсоров. Число внутренних слоев перцептрона и количество нейронов в каждом слое подбирается эмпирически, например, в данной работе использовался перцептрон с тремя внутренними слоями по 9 нейронов в слое. Нейроны соседних слоев были соединены по принципу «каждый с каждым» (рис. 3). Количество нейронов в выходном слое определяется поставленной задачей. В данном случае одновременно анализировались три газа, поэтому выходной слой состоял из 3 нейронов. Как правило, при работе с ИНС вначале составляется обучающий файл, затем следует процедура обучения. При обучении ИНС на входные нейроны направляются специальным образом нормированные отклики сенсоров, а на

выходные нейроны — нормированные концентрации паров.

В результате исследований i газовых систем j сенсорами создавался многомерный массив данных $S_{i,j}$. Эти данные подвергались нормировке для удобства работы с искусственной нейронной сетью, конкретная реализация которой требовала ввода информации, представленной числами от -16000 до 16000 , причем информация обрабатывалась тем достовернее, чем эти числа были ближе к 0. Нормировки для каждого сенсора отличались, потому что использовались максимальные значения отклика для каждого сенсора $S_{max,j}$:

$$X_{i,j} = \frac{24000S_{i,j}}{S_{max,j}} - 8000. \quad (3)$$

Таким образом, нормированные величины откликов сенсоров $X_{i,j}$ находились в числовом диа-

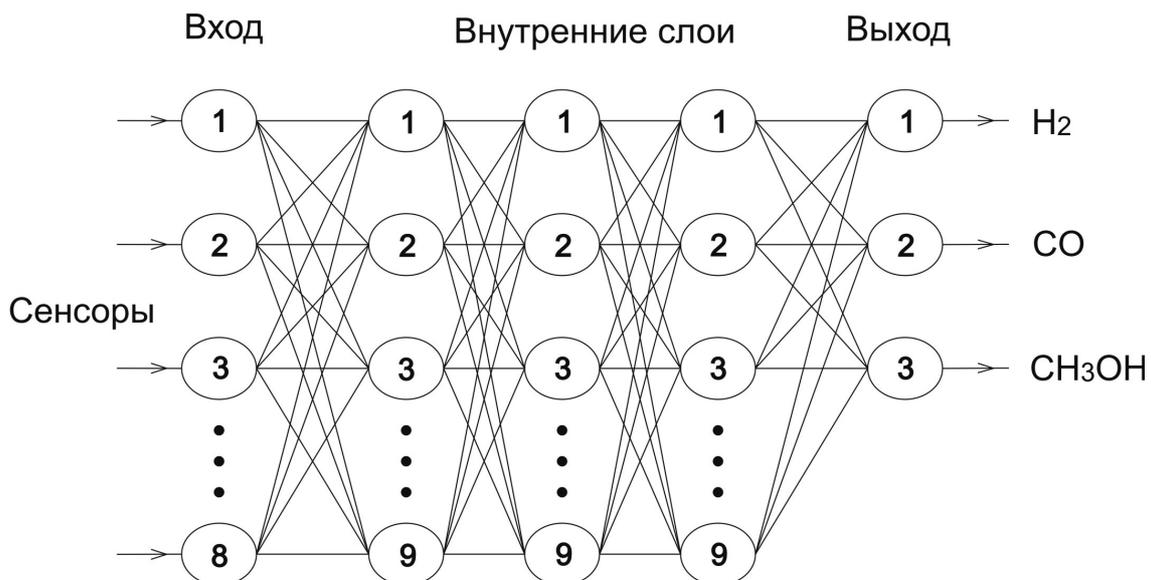


Рис. 3. Структура перцептрона при обработке результатов анализа искусственной нейронной сетью

пазоне от –8000 до 16000. По такому же принципу нормировались концентрации газов. В данной работе при составлении обучающего файла, нулевой концентрации приписывалось число –9000. После обучения ИНС была способна решать задачи качественного и количественного определения исследуемых паров, при этом нулевой концентрации газа соответствовали любые числа менее –8000. Типичные ответы на некоторые из задач приведены в табл. 1. В скобках указываются нормированные значения концентрации.

Относительная погрешность селективного определения концентрации в среднем составляла 11 %. Погрешность уменьшалась, если перед нейронной сетью не ставилась задача «узнавания» исследуемого объекта, то есть проводился только количественный анализ. После длительного перерыва сенсоры несколько изменяли свои характеристики, но и в этом случае относительная погрешность анализа не превышала 20 %.

ВЫВОДЫ

Показана принципиальная возможность селективного определения водорода, угарного газа и метанола системой полупроводниковых сенсоров. Было выявлено влияние легирующих добавок на предпочтительное детектирование водорода или метанола. В частности, подтверждена активность добавок сурьмы и лантана для детектирования

метанола. Важным результатом работы является вывод о значительном повышении селективности сенсоров в результате нанесения на их поверхность полимерных газоразделительных покрытий.

Авторы выражают благодарность компьютерной фирме «САМО ASA», разработавшей программу «The Unscrambler», демонстрационная версия которой была использована в этой работе для обработки результатов методом главных компонент. Авторы благодарят И.В. Заенцева (root@ngs.intercon.ru), предоставившего разработанную им программу «Neural», представляющую собой простую и эффективную реализацию искусственных нейронных сетей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Способ изготовления полупроводникового чувствительного элемента / С.В. Рябцев, А.В. Шапошник // Патент России № 2096775. 1997.
2. П.В. Яковлев, А.В. Шапошник, В.С. Воищев, В.В. Котов, С.В. Рябцев. Определение газов полупроводниковыми сенсорами с полимерными покрытиями // Журнал аналитической химии. 2002. Т. 57. № 3. С. 326—329.
3. В.В. Мальшев, А.В. Писляков. Быстродействие полупроводниковых металлоксидных толстопленочных сенсоров и их чувствительность к различным газам в воздушной газовой среде // Сенсор. 2001. № 1. С. 2—15.

УДК: 539.216.2

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АНОДНЫХ ОКСИДОВ НА АЛЮМИНИИ С ВЫСОКОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТЬЮ

© 2005 В.В. Чернышев, В.И. Кукуев, Л.Н. Кораблин

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию: 18.10.04

Представлены данные по структуре, толщинам и строению анодных оксидных пленок на алюминии. Рассмотрены вопросы стабильности анодных оксидных пленок при нагревании. Определен оптимальный состав электролитов ванны оксидирования. Показано влияние температуры на скорости роста и растворения растущей пленки. Светопоглощающая способность наноструктурированных оксидов увеличивается при внедрении в поры ионов тяжелых металлов (меди, никеля, олова)

ВВЕДЕНИЕ

Процессы получения анодных оксидных пленок предполагают конкретное использование таких покрытий в приборах и устройствах. В соответствии с этим технологии их получения основываются на требованиях, предъявляемых к анодным оксидным пленкам: толщина, оптические, электрические и теплофизические характеристики, стойкость к воздействию внешней среды и т.п. [1].

Анодные оксидные пленки на металлах, относящихся к группе т.н. «вентильных», ввиду специфики механизма их образования могут быть сплошными и иметь толщины, измеряемые в лучшем случае микрометрами (оксидные пленки т.н. «барьерного типа»). Однако, для некоторых металлов (алюминий, бериллий, титан) существуют методы получения более толстых оксидных пленок — до сотен микрометров — основывающиеся на электрохимическом окислении [1]. При этом не существует единых принципов подбора режимов получения пленок для различных металлов и даже для одного металла. Варьируя параметры процесса, можно менять характеристики оксидной пленки.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И МЕТОДИКА

Анодные оксиды алюминия, полученные в результате электрохимического окисления, обладают целым рядом ценных физико-химических

свойств. Помимо значительного сопротивления изоляции ($\rho \approx 10^{11} \div 10^{15}$ Омсм) оксидные пленки Al_2O_3 обладают хорошими диэлектрическими свойствами ($\epsilon = 10$) при работе до температуры порядка 2000 °С.

Значительная теплоизлучательная способность анодных оксидных пленок на алюминии, возрастающая с увеличением толщины оксида, делает их перспективными с точки зрения терморегулирующих покрытий. При этом сами оксидные пленки оказываются весьма стойкими к воздействию электромагнитного излучения в широком диапазоне вплоть до вакуумного ультрафиолета и ядерного γ -излучения, а также к большим потокам α -частиц и протонов (до 10^{16} частиц/см²).

Характерной особенностью этих оксидов является возможность их получения в виде наноструктур, представляющих собой упорядоченные одинаковые ячейки, расположенные перпендикулярно поверхности металла и имеющие в центре микропору, размер которой порядка $70 \div 150$ Å [1].

Получение таких структур традиционно связывалось с растворяющим действием таких сильных кислот, как серная, щавелевая, фосфорная и др., а также влиянием температуры. Однако, последние исследования процессов образования подобных оксидов позволяют сделать вывод о преобладании в данном случае синергетических процессов [2].

В этой связи проблема получения наноструктурированных анодных оксидов алюминия достаточно большой толщины связана с комплексным

**Результаты расчета рентгенограмм оксидов алюминия,
полученных в растворе сульфосалициловой кислоты**

Отжиг при 860 °С			Отжиг при 900 °С			Справочные данные для γ -Al ₂ O ₃ [3]	
<i>I</i>	Θ	<i>d</i>	<i>I</i>	Θ	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
о.с.	6,25	7,03					
сл.	10,75	4,12	сл.	12,25	3,94		
сл.	12,75	3,48	сл.	19,00	2,36	19	2,39
			сл.	20,75	2,20	13	2,27
			сл.	30,25	1,97	72	1,97
			сл.	31,25	1,525	6	1,52
			о.с.	33,90	1,38	100	1,39
			сл.	42,75	1,14	13	1,14
			сл.	51,00	0,983	6	0,937
			сл.	60,50	0,883	6	0,882
			с.	73,00	0,806	6	0,806

Примечание: *I* — интенсивность отражения, отн.ед; Θ — угол отражения, град; *d* — межплоскостное расстояние, Å; сл. — слабая, с. — сильная, о.с. — очень сильная линия

изучением как химических (подбор электролитов), так и физических факторов (температура, плотность тока и др.).

В работе проведено исследование влияния анионов ванны оксидирования на поведение анодных оксидов при нагреве. Изменения в составе и строении анодных оксидов исследовали методами дериватографии и рентгенографии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты дериватографического исследования свидетельствуют о том, что содержание воды в оксидах, полученных в растворах электролитов на основе щавелевой и сульфосалициловой кислот меньше, чем в сернокислотном электролите (кривые потери массы ТГ) и что сульфат-анион удаляется из оксида при температуре 920 °С (кривые ДТА и ДТГ), оксалат-ион — при 860 °С с двумя перекрывающимися экзотермическими эффектами (рис.1). При этом рентгенографический анализ оксидов после нагрева в дериватографе до различных температур показывает, что все исследуемые оксиды сохраняют аморфную структуру вплоть до температур удаления анионов.

При температуре нагрева, близкой к температуре удаления анионов (900 °С для оксида из серной кислоты, 840 °С — из щавелевой, 860 °С — из сульфосалициловой кислоты), на рентгенограммах появляются несколько очень слабых отражений, не принадлежащих ни одной из модификаций оксида алюминия. Эти слабые отражения различны у разных оксидов и исчезают после удаления анионов. Рентгенограммы всех оксидов при температуре нагрева на 20 °С выше температуры удаления анионов представляют собой дифракционную картину, отвечающую низкотемпературной γ -Al₂O₃ (таблица).

По результатам рентгенографического и дериватографического исследований можно сделать заключение о том, что кристаллизация анодных оксидов происходит при температурах удаления структурных анионов. Исходная структура с регулярной пористостью в анодных пленках сохраняется до тех пор, пока анионы не удаляются из оксида. Потеря воды приводит лишь к увеличению размера регулярных пор, наиболее выраженному в тех оксидах, в которых содержится большее количество адсорбированной воды.

Так, в оксиде из сернокислотного электролита наивероятнейший размер пор при отжиге увеличивается от 140 Å до 200 Å, в то время как в оксиде из сульфосалициловой кислоты он составляет 450 Å и не изменяется при отжиге. Дериватографические исследования показывают, что в таком оксиде почти не содержится воды, так как почти нет потери веса при нагреве вплоть до удаления анионов (рис. 1).

Все оксиды независимо от электролита и режимов анодного окисления рентгенографически аморфны. На всех рентгенограммах присутствует только одно размытое отражение — диффузное гало. Положение его для всех образцов в среднем одинаково и соответствует межплоскостному расстоянию 4,75 Å. Отражение с таким межплоскостным расстоянием является наиболее сильным отражением тригидрата оксида алюминия $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ [3].

Таким образом, высокая стабильность оксидов алюминия к термическим воздействиям обусловлена анионами электролита из ванны оксидирования, которые внедряются в оксидную пленку в

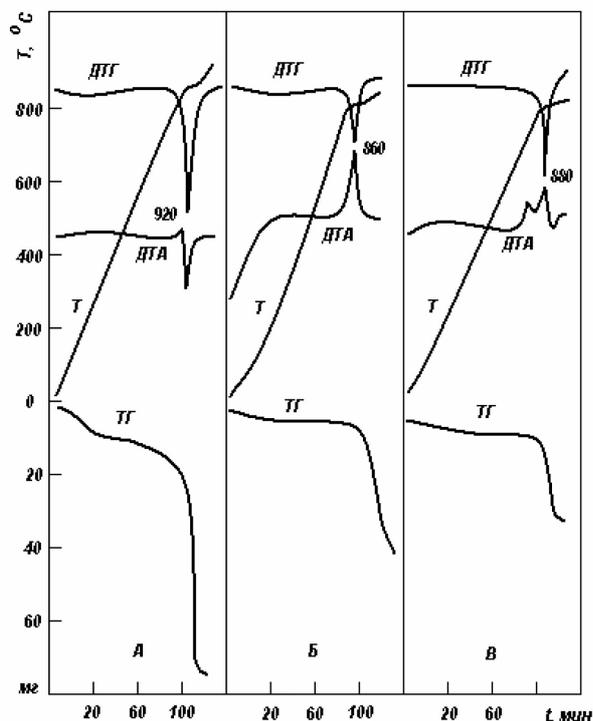


Рис. 1. Дериватограммы анодных оксидов, полученных в растворах различных электролитов: А — 20 % раствор серной кислоты, 20 °С, 10 мА/см²; Б — 3 % раствор щавелевой кислоты, 30 °С, 20 мА/см²; В — 10 % раствор сульфосалициловой кислоты, 20 °С, 10 мА/см²

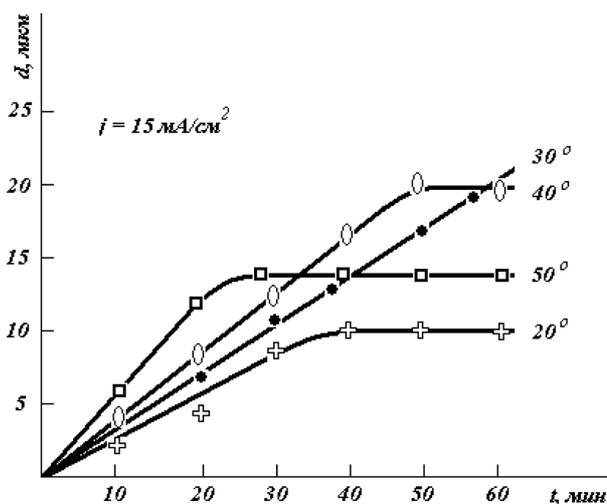


Рис. 2. Зависимость роста оксидной пленки от времени оксидирования при фиксированной температуре

процессе ее формирования. Разрушение регулярной исходной пористой структуры пленок, сопровождающееся кристаллизацией вещества оксида, происходит при удалении структурно связанных анионов.

Путем систематических исследований удалось получить оптимальные характеристики оксидов в электролитах на основе смеси серной, щавелевой и сульфосалициловой кислот, т.н. СЩС-электролиты.

На рис. 2 приведены зависимости роста оксидной пленки на алюминии марки А-99 в СЩС электролите при различной температуре. Оксидирование проводили в условиях термостатирования, толщину пленки измеряли оптиметром с точностью $\pm 0,5$ мкм в диапазоне измерений до 200 мкм. Плотность тока оксидирования составляла 15 мА/см².

Как видно, с повышением температуры вначале наблюдается увеличение скорости роста оксида и увеличение его толщины. Однако свыше 50 °С максимальная толщина оксида начинает уменьшаться, очевидно, вследствие увеличения скорости растворения пленки и при 50 °С оказывается соизмеримой со скоростью формирования при 20 °С.

Таким образом, оптимальный режим обусловлен 30÷40 °С. В этом случае скорость роста оксида составляет 0,2÷0,3 мкм/мин.

Для увеличения светопоглощающей способности наноструктурированных оксидов проводили внедрение в поры ионов тяжелых металлов (меди, никеля, олова). Процесс окрашивания осуществляли электрохимически на переменном

токе в водных растворах солей указанных металлов. Исследования показали, что в положительный полупериод усиливается и стабилизируется барьерный слой, между тем как в отрицательный полупериод происходит доставка на дно пор ионов окрашивающего металла.

Пленки с коэффициентом светопоглощения 90 % и выше получены в окрашивающем электролите следующего состава: медь сернокислая — 35 г/л; магний сернокислый — 20 г/л; серная кислота — 5 г/л.

Противоэлектрод — нержавеющая сталь, температура процесса — 20 °С, напряжение переменного тока — 10÷15 В, время проведения процесса — 10÷15 мин. Образующиеся пленки черного

цвета устойчивы к воздействию температуры, в том числе к лазерному импульсному излучению и могут найти широкое применение в изделиях, связанных с теплофизикой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анодные окисные покрытия на легких металлах и сплавах. Под ред. И.Н. Францевича. Киев: Наукова Думка. 1977. 259 с.
2. Чернышев В.В. Автоволновые процессы при анодном окислении алюминия // Электрохимия. 1990. Т. 26. В. 7. С.847—850.
3. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматгиз. 1966. 863 с.

УДК: 621.315.592

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫСОТЫ ПОТЕНЦИАЛЬНОГО БАРЬЕРА И ПЛОТНОСТИ ТОКА В СТРУКТУРАХ Si-SiO₂ МЕТОДОМ ЗОНДА КЕЛЬВИНА

© 2005 И.Ю. Бутусов

Воронежская государственная технологическая академия

Поступила в редакцию: 17.11.04

Рассмотрен метод определения высоты потенциального барьера и плотности тока в плоских структурах Si-SiO₂ при измерении потенциалов на поверхности пленки SiO₂ зондом Кельвина.

Метод зонда Кельвина является неразрушающим, бесконтактным методом измерения потенциалов на поверхностях исследуемых образцов структур Si-SiO₂. При его использовании для исследования электрических свойств тонкой пленки SiO₂ на кремниевой пластине поверхность пленки предварительно заряжается (в коронном разряде) положительными зарядами. Измерение потенциала поверхности пленки относительно потенциала кремниевой пластины производится с помощью измерителя потенциала поверхности (ИПП), зонд которого находится над поверхностью [1].

Потенциал положительно заряженной поверхности пленки SiO₂ с течением времени уменьшается, так как при наличии электрического поля в пленке, когда отрицательным контактом является кремний, электроны туннелируют в пленку SiO₂. При достаточно большой напряженности E электрического поля ($E > 5 \cdot 10^6$ В/см) электроны туннелируют через потенциальный барьер высотой ϕ_B , существующий в структуре SiO₂-Si. Зависимость величины плотности туннельного тока I_F от величины напряженности E электрического поля в пленке SiO₂ следующая [2]:

$$I_F = \alpha E^2 \exp(\beta/E), \quad (1)$$

где

$$\alpha = e^3 / (8\pi h \phi_B), \quad (2)$$

$$\beta = [8\pi(2m)^{1/2} \phi_B^{3/2} (3eh)], \quad (3)$$

e — заряд электрона, h — постоянная Планка, ϕ_B — высота потенциального барьера в структуре SiO₂-Si, m — эффективная масса электрона в SiO₂.

Ток, соответствующий этому механизму проводимости, называется туннельным по Фаулеру-Нордгейму.

При приложении электрического поля к пленке SiO₂ через нее кроме тока плотностью I_F могут протекать еще и другие токи. Эти токи обусловлены прохождением электронов через пленку SiO₂ при наличии в ней дефектов; при этом они движутся, переходя от одного электронного уровня дефекта к другому. В случае диэлектрика с широкой запрещенной зоной и значительным числом дефектов при не слишком большой температуре основной вклад в процессы переноса дает перенос по хаотически расположенным дефектам в запрещенной зоне. Проводимость по дефектам называется прыжковой проводимостью и при постоянной температуре соответствующая плотность тока I_R через пленку SiO₂ пропорциональна напряженности электрического поля E в ней [2]:

$$I_R = \gamma E, \quad (4)$$

где γ — величина постоянная.

Из (4) следует, что прыжковая проводимость имеет характеристику омического вида и величина γ — коэффициент электропроводности, соответствующий этому механизму проводимости (омическая проводимость).

Предварительно положительно заряженная поверхность пленки (из-за наличия механизмов проводимости электронов) разряжается, ее потенциал V_k с течением времени уменьшается. Этот процесс эквивалентен разряду конденсатора, одной обкладкой которого является положительно заряженная поверхность пленки SiO₂,

Таблица 1

N	$t, \text{с}$	$V_k, \text{В}$	$y, 10^{-10} \text{ м/В}$
1	0	26,11	16,47002
2	105	35,93	16,57820
3	210	25,81	16,65888
4	315	25,70	16,73483
5	420	25,60	16,79193
6	525	25,52	16,84838
7	630	25,45	16,89323
8	735	25,38	16,93872
9	840	25,33	16,97456
10	945	25,28	17,01090
11	1050	25,23	17,04325

второй обкладкой является пластина кремния. Толщина диэлектрического слоя в этом конденсаторе d — толщина пленки SiO_2 — значительно меньше геометрических размеров (длина, ширина, диаметр) поверхности этого конденсатора. Изменение величины V_k приводит к изменению напряженности электрического поля E в пленке SiO_2 , которое описывается следующим дифференциальным уравнением.

$$-\varepsilon\varepsilon_0\dot{E} = I_F + I_R, \quad (5)$$

где

$$E = V_k/d \quad (6)$$

$\varepsilon = 3,85$ (для пленки SiO_2), $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ ф/м.

Точкой обозначено дифференцирование по времени, знак «-» учитывает уменьшение E .

С учетом (1) и (4) уравнение (5) принимает вид

$$-\varepsilon\varepsilon_0\dot{E} = \alpha E^2 \exp(-\beta/E) + \gamma E. \quad (7)$$

Начальное условие: $E = E_0$ при $t = t_0$.

Из (2) следует

$$\varphi_B = 3,53 \cdot 10^{-7} \beta^{2/3}. \quad (8)$$

С целью определения значения φ_B необходимо найти численное значение величины β . Для этого необходимо найти решение уравнения (7) в виде явной функциональной зависимости величины E от времени с параметром β :

$$E = f(t, \beta).$$

Для получения решения уравнения (6) перейдем от величины E к величине $y = 1/E$ и введем величины $\Delta y = y - y_0$ и $\Delta t = t - t_0$.

Тогда вместо (7) получим

$$\dot{y} = p \exp(-\beta \Delta y) + q + r \Delta y, \quad (9)$$

где $p = (\alpha/\varepsilon\varepsilon_0) \exp(-\beta y_0)$, $q = r y_0$, $r = \gamma/(\varepsilon\varepsilon_0)$, (10)

$$\dot{y}_0 = p + q. \quad (11)$$

Начальное условие: при $t = t_0$, $y = y_0$.

Это уравнение не имеет точного решения в элементарных функциях; точное решение можно найти при $r \Delta y = 0$.

С учетом того, что для всего времени изменения $\Delta y/y_0 < 1$, можно с достаточной точностью учесть член $r \Delta y$. В результате получаем решение уравнения (9) в следующем виде:

$$\Delta y = \frac{\ln[\exp z + \beta p(\exp z - 1)/(\beta q)]}{\beta(1 - 0,5r\Delta t)} \quad (12)$$

где $z = \beta q \Delta t$.

Используем разложение $\exp z = 1 + z + 0,5z^2$. В результате (12) с учетом (11) преобразуется к следующему виду:

$$\exp \beta \Delta y = 1 + \beta \dot{y}_0 \Delta t + 0,5 \beta \dot{y}_0 (\beta y_0 + 1) r \Delta t^2 \quad (13)$$

Это выражение дает возможность определить численные значения параметра β и величины \dot{y}_0 с использованием трех значений Δt и Δy , которые определяются экспериментально. Обычно при применении метода Кельвина измеряется одиннадцать значений V_{ki} ($i = 1, 2, \dots, 11$) через равные промежутки времени τ . От измеренных значений величин V_{ki} переходят к соответствующим значениям величин E_i и y_{ik} . Величины y_{ik} обрабатываются по методу наименьших квадратов. В результате получается явная зависимость величины y от времени в виде полинома, и определяются одиннадцать значений y_i , соответствующие моментам времени t_i , в которые производились измерения V_{ki} . Для расчетов используются следующие величины: $\Delta y_2 = y_2 - y_6$, $\Delta y_4 = y_4 - y_6$, $\Delta y_{10} = y_{10} - y_6$ и соответствующие им значения $\Delta t_2 = t_2 - t_6 = -4\tau$, $\Delta t_4 = t_4 - t_6 = -2\tau$, $\Delta t_{10} = t_{10} - t_6 = 4\tau$ (τ — интервал времени между соседними измерениями). Здесь в качестве начального значения y_0 выбрано значение y_6 , определенное для значения t_6 . Значение t_6 является центральным для всего интервала времени измерения потенциала V_k ; для этого значения времени после применения метода наименьших квадратов определяется еще и

величина \dot{y}_6 . После подстановки величин Δy_2 , Δy_4 и Δy_{10} и соответствующих значений Δt в выражение (13) получаем систему алгебраических уравнений для вычисления величин ϕ_{13} и \dot{y}_6 :

$$\exp \beta \Delta y_2 = 1 - 4\beta \dot{y}_6 \tau + 8\beta \dot{y}_6 (\beta y_6 + 1) r \tau^2$$

$$\exp \beta \Delta y_4 = 1 - 2\beta \dot{y}_6 \tau + 2\beta \dot{y}_6 (\beta y_6 + 1) r \tau^2$$

$$\exp \beta \Delta y_{10} = 1 + 4\beta \dot{y}_6 \tau + 8\beta \dot{y}_6 (\beta y_6 + 1) r \tau^2$$

Отсюда следует

$$\exp \beta \Delta y_{10} - \exp \beta \Delta y_2 = 8\beta \dot{y}_6 \tau \quad (14)$$

$$3 \exp \beta \Delta y_{10} - 4 \exp \beta \Delta y_4 = 12\beta \dot{y}_6 \tau \quad (15)$$

$$\frac{3 + \exp \beta \Delta y_{10} - 4 \exp \beta \Delta y_4}{\exp \beta \Delta y_{10} - \exp \beta \Delta y_2} = 1,5 \quad (16)$$

Здесь значения Δy_2 , Δy_4 , Δy_{10} определяются по экспериментальным данным, $\tau = t_{i+1} - t_i$. Из уравнения (16) определяется значение величины β , после чего из (8) определяется значение ϕ_B и с помощью выражения (15) или (14) вычисляется величина \dot{y}_6 .

Ниже приводятся экспериментальные данные, полученные в результате измерений методом зонда Кельвина для одной пластины кремния марки КДБ-12 с ориентацией кристаллической решетки относительно поверхности $\langle 100 \rangle$. Окисление проведено в производственных условиях по технологии термического пирогенного окисления при $T = 850$ °С в течение 65 минут; толщина пленки SiO_2 равна $430 \cdot 10^{-10}$ м (0,043

мкм). Весь интервал времени измерения потенциала на поверхности составляет 1050 с, центральная точка $t_6 = 525$ с, $\tau = 105$ с. Ошибки при измерении потенциалов не превышают 0,08%. Экспериментальные данные и результаты их обработки по методу наименьших квадратов представлены в таблице. Из этих данных следует $\Delta y_{10} = 0,16252 \cdot 10^{-10}$ м/В, $\Delta y_4 = -0,11355 \cdot 10^{-10}$ м/В, $\Delta y_2 = -0,27018 \cdot 10^{-10}$ м/В. С этими данными из уравнения (16) получаем $\beta = 2,401 \cdot 10^{10}$ В/м и согласно (8) $\phi_B = 2,943$ эВ, это значение для высоты потенциального барьера хорошо согласуется со значениями, получаемыми другими методами. Из (15) получаем $\dot{y}_6 = 0,47328 \cdot 10^{-13}$ м/(В·с); после обработки экспериментальных данных по методу наименьших квадратов получено $\dot{y}_6 = 0,47671 \cdot 10^{-13}$ м/(В·с), что отличается от предыдущего значения \dot{y}_6 на 0,07%. Такая точность определения величины \dot{y}_6 хорошо согласуется с точностью измерений потенциалов.

Величина плотности тока для точки $t_6 = 525$ с, $E_6 = 1/\dot{y}_6 = 5,94 \cdot 10^6$ В/см составляет $\tau_6 = \epsilon \epsilon_0 \dot{y}_6 / (y_6)^2 = 0,568 \cdot 10^{-10}$ А/см². Точность определения величины плотности тока, как и точность определения величины \dot{y}_6 является достаточной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бутусов И.Ю., Крячко В.В., Лобов И.Е., Котов В.В. // Электронная промышленность. 1994. № 4—5. С.104—105.
2. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. Кн.1. М.: Мир. 1984. 456 с.

УДК: 539.2

СМЕЩЕНИЕ ТРОЙНОГО СТЫКА ЗЕРЕН ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИКРИСТАЛЛА

© 2005 В.Г. Кульков

Филиал ГОУВПО «Московский энергетический институт (технический университет)» в г. Волжском
г. Волжский, Волгоградской обл., Россия

Поступила в редакцию: 19.04.05

Находится изменение двугранных углов сопрягающихся зерен и величина смещения стыка и под действием приложенного к нему сдвигового напряжения. Рассматривается влияние этого процесса на изменение скорости межзёренного проскальзывания.

Тройной стык зёрен представляет собой линейный дефект, вдоль которого сопрягаются три различно ориентированных зерна или три зернограничные поверхности. Взаимные двугранные углы, под которыми располагаются границы, определяются кроме величины их удельных поверхностных энергий также и внешними воздействиями. Известно [1], что в процессе пластической деформации нагруженного поликристалла величины этих углов изменяются. Изменение геометрии стыка, например, является одним из процессов формирования полосы кооперативного зернограничного проскальзывания при сверхпластичности [2—5]. При наличии термодинамической движущей силы стык становится подвижным [6], причём скорость его движения контролируется либо миграцией границ, либо атомными процессами в самом стыке. При этом соответствующую кинетику называют, соответственно, граничной или стыковой [5], реализация которой определяется температурой.

Структура и свойства тройных стыков недостаточно изучены, в особенности это относится к стыкам, образованным границами зёрен общего типа [7]. Под действием сдвиговых компонент внешнего напряжения вдоль таких границ осуществляется релаксационное зернограничное проскальзывание. Атомный механизм этого процесса для несоразмерных границ зёрен можно описать без привлечения понятия зернограничных дислокаций и их источников в границе [8, 9]. Стремление к минимуму энергии системы может привести к смещению стыка.

Рассмотрим стык, образованный тремя плоскими границами с равной удельной поверхностной

энергией. Сечение окрестности стыка нормальной к нему плоскостью изображено на рисунке. Отрезки OA , OB и OC длины l_0 изображают половину полных следов границ между соседними стыками. В отсутствие внешних напряжений все двугранные углы в этом случае имеют равную равновесную величину $\pi/3$. После приложения к системе сдвигового напряжения с компонентой σ вдоль оси x на границе происходит деформация сдвига соседних зёрен, осуществляемая зернограничным проскальзыванием. Такое деформационное состояние можно описывать, привлекая аналогию со сдвиговой трещиной [10]. При смещении стыка на расстояние x выражение для энергии системы имеет вид:

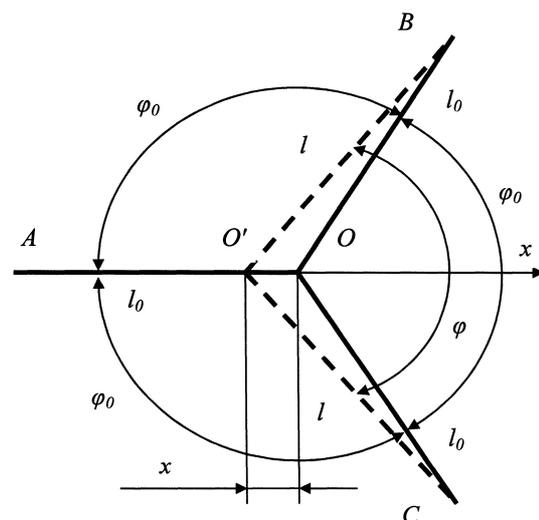


Рис. 1. Конфигурация стыка. Точки O и O' — несмещенное и смещенное положения соответственно. A , B и C — центры следов границ зерен

$$W = \gamma((l_0 + x) + 2l) + \frac{\pi(1-\nu)}{8\mu} \left(2(l_0 + x)^2 \sigma^2 + 4l^2 \sigma'^2 \right) - \int_{\alpha_0}^{\alpha} M(\alpha) d\alpha, \quad (1)$$

где ν — коэффициент Пуассона, μ — модуль сдвига, γ — удельная поверхностная энергия границ, l — изменённые длины сегментов $O'B$ и $O'C$, $\sigma' = \sigma \cos \varphi$ — сдвиговое напряжение на смещённых наклонных границах $O'B$ и $O'C$, $\alpha = \varphi/2$ — угол между осью x и наклонной границей $O'B$. Первое слагаемое в (1) выражает энергию натяжения границ, приходящейся на единицу длины вдоль стыка, второе — неоднородную деформацию проскальзывания вдоль всех границ, третье — энергию вращательного момента, создаваемого растягивающей компонентой напряжения, действующей на наклонных границах. Последние два выражения можно получить, рассматривая сдвиговую трещину как континуальное двустороннее скопление дислокаций [10]. Момент сил переползания, действующий на скопление в сегменте относительно его центральной линии B или C , остающейся вследствие симметрии в покое, равен:

$$M(\alpha) = \int_0^l n(t) t \sigma b \sin 2\alpha dt. \quad (2)$$

Под интегралом здесь стоит произведение плотности дислокаций $n(t) = \frac{2(1-\nu)\sigma t \cos 2\alpha}{\mu b \sqrt{(l^2 - t^2)}}$ в

скоплении на момент, действующий на каждую из них. После интегрирования (2) и несложных алгебраических преобразований с учётом связи элементарного угла $d\alpha$ с элементарным смещением стыка dx как $d\alpha = \frac{2 \sin^2 \alpha}{\sqrt{3} l_0} dx$ выражение для

энергии смещённого стыка как функция безразмерной переменной $\xi = x/l_0$ принимает вид:

$$W(\xi) = \gamma l_0 \left(1 + \xi + 2\sqrt{1 - \xi + \xi^2} \right) + \frac{\pi(1-\nu)\sigma^2 l_0^2}{8\mu} \left[2(1 + \xi)^2 + \frac{(2\xi^2 - 2\xi - 1)^2}{1 - \xi + \xi^2} \right] - \int_0^{\xi} \frac{3\pi l_0^2 \sigma^2 (1-\nu)(1 - 2\xi)(2\xi^2 - 2\xi - 1)}{16\mu(1 - \xi + \xi^2)} d\xi. \quad (3)$$

Равновесное положение стыка найдём, приравняв нулю производную энергии (3) по смещению ξ . С точностью до величин первого порядка малости по ξ получим:

$$\xi = -\frac{4\pi(1-\nu)l_0\sigma^2}{4\gamma\mu + 5\pi(1-\nu)l_0\sigma^2}, \quad (4)$$

что для напряжений $\sigma^2 l_0 \ll \gamma\mu$ даёт:

$$x = -\frac{\pi(1-\nu)l_0^2}{\gamma\mu} \sigma^2. \quad (5)$$

Знак минус означает смещение в обратном направлении оси x .

Такое смещение стыка приводит к частичному сокращению протяжённости границы с ориентацией вдоль напряжения сдвига (ориентация OA на рисунке). Продолжая аналогию такой конфигурации стыка со сдвиговой трещиной, приходим к выводу, что напряжения сдвига в области стыка релаксируют в сторону уменьшения. Это, в свою очередь, уменьшает вероятность развития полосы кристаллографического скольжения в соседнем со стыком зерне в случае достаточной для этого протяжённости границы и величины приложенного напряжения.

Нормальные к границе компоненты напряжения $\pm \sigma \sin \varphi$, возникающие на наклонных участках BO и CO , приводят изменению значений химического потенциала вакансий на них так, что возникает их поток от растянутых областей к сжатым. Такой массоперенос даёт возможность осуществления межзёренного проскальзывания вдоль участка AO . Для скорости проскальзывания без учёта смещения стыка можно использовать выражение, полученное в работе [11]:

$$v_0 = \frac{6D_b C_{ob} \Omega^2 \delta \cos \alpha_0}{kT l_0^2} \sigma. \quad (6)$$

Здесь D_b — зернограничный коэффициент диффузии вакансий, C_{ob} — равновесная концентрация вакансий в границе без напряжений, δ — диффузионная толщина границы, Ω — атомный объём. Смещение стыка, даваемое выражением (5), изменяет значение нормальных компонент напряжения и длину наклонных участков границ. Это даёт относительное увеличение скорости взаимного проскальзывания зерен $\frac{\Delta v}{v_0} = \left| \frac{\xi}{2} \right|$.

Оценим относительное изменение скорости проскальзывания по этому выражению для границы зерна в алюминии. Примем $\mu = 2,7 \cdot 10^{10}$ Н/м², $l_0 = 10^{-5}$ м, $\nu = 0,34$, $\gamma = 0,8$ Дж/м², $\sigma = 10^7$ Н/м². Для относительного изменения скорости получим значение $4,8 \cdot 10^{-2}$. Таким образом, релаксация стыка приводит к относительному уменьшению роли внутризёрненного скольжения, а также к некоторому увеличению интенсивности зернограницных диффузионных процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колесникова А.Л., Овидько И.А., Федоров А.А. Локальная миграция границ зерен в поликристаллических материалах при пластической деформации // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. № 12. С. 7—13.
2. Astanin V.V., Sisanbaev A.V., Pshenichnyuk A.I., Kaibyshev O.A. Self-organization of cooperative grain boundary sliding in aluminium tricrystals // Scripta Mater. 1997. V. 36. № 1. P. 117—122.
3. Астанин В.В., Кайбышев О.А., Пиеничнюк А.И. К теории сверхпластической деформации // ФММ. 1997. Т. 84. № 6. С. 5—15.
4. Сисанбаев А.В., Астанин В.В., Кайбышев О.А. Самоорганизация кооперативных процессов деформации в трикристаллах алюминия. // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. 2000. № 1. С. 41—45.
5. Колесникова А.Л., Овидько И.А., Федоров А.А. Локальная миграция границ зерен в поликристаллических материалах при пластической деформации // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. № 12. С. 7—13.
6. Протасова С.Г., Сурсаева В.Г., Швиндлерман Л.С. Исследование движения индивидуальных тройных стыков в алюминии // ФТТ. 2003. Т. 45. № 8. С. 1402—1405.
7. Конецкий Ч.В., Орлов А.Н., Фионова Л.К. Границы зерен в чистых материалах. М.: Наука. 1987. 158 с.
8. Даринский Б.М., Сайко Д.С., Федоров Ю.А. Скольжение по границе, образующей несоизмеримую структуру // Изв. ВУЗов. Физика. 1987. № 9. С. 53—57.
9. Даринский Б.М., Кульков В.Г. Межкристаллитное скольжение вдоль границ, образованных плотноупакованными плоскостями // Поверхность. Физика, химия, механика. 1993. № 5. С. 153—156.
10. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат. 1972. 599 с.
11. Кульков В.Г. Микропластичность фрагментированных границ зёрен общего типа в квазистатической модели // Неоднородные конструкции. Труды XXX Уральского семинара. Екатеринбург: Уральское отд. РАН. 2000. С. 131—134.

УДК: 541.124.012.4

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ СЕЛЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ GaAs

© 2005 М.П. Сумец*, П.П. Сумец**, А.К. Тарханов*

* Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

** Воронежское высшее военное авиационное инженерное училище

Поступила в редакцию: 24.03.05

Предложена математическая модель начальной стадии осаждения селена на поверхность арсенида галлия. Рассчитаны энергетические параметры системы поверхность GaAs – атомы адсорбата, а также кинетика адсорбции. Выявлено, что температура подложки сильно влияет на концентрацию адсорбированных частиц, находящихся в заряженном состоянии и слабо влияет на концентрацию частиц в нейтральном состоянии.

ВВЕДЕНИЕ

Обработка поверхности арсенида галлия в парах халькогенов (S, Se, Te) является одним из эффективных методов поверхностной пассивации [1, 2]. С этой целью в [3] предложены режимы кратковременных обработок поверхности GaAs в парах селена, приводящих к уменьшению плотности поверхностных электронных состояний (ПЭС). Ранее было предложено несколько моделей механизма такого уменьшения, учитывающих как поверхностную реконструкцию, так и возможные химические реакции, происходящие на поверхности GaAs, при ее обработке в парах селена. Для уточнения этих моделей требуется иметь представление о процессах взаимодействия осаждаемых атомов Se с поверхностью, особенно на начальных стадиях обработки. Это взаимодействие может проявляться как в физической, так и химической адсорбции атомов селена, при этом важным становится знание времен жизни адатомов на поверхности в том или другом состоянии, а также соотношение поверхностных концентраций этих форм адсорбции. В данной работе сделана попытка, математически смоделировать процесс адсорбции атомов Se на чистой поверхности GaAs и решить поставленную задачу.

1. РАСЧЕТ ПОЛНОЙ ЭНЕРГИИ

Прежде всего, необходимо определить полную энергию системы подложка GaAs — атомы Se, так как это позволит оценить адсорбционную

энергию, используемую в основных расчетах кинетики адсорбции.

Расчеты полной энергии производились методами молекулярной механики. В этом методе используются уравнения классической механики, чтобы описать потенциальные энергии поверхностей и физические свойства молекул. Атомы в молекулах взаимодействуют посредством силовых полей. Потенциальная энергия молекулярной системы в силовом поле представляет собой сумму слагаемых, которые учитывают длины связей, углы, обменное взаимодействие и т.д.:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{dangle}} + E_{\text{VanderVaals}} + E_{\text{electrostatic}} \quad (1)$$

Первое слагаемое в (1) описывает связи между молекулами и дается следующим выражением:

$$E_{\text{bond}} = \sum_{\text{bonds}} K_r (r - r_0)^2 \quad (2)$$

где K_r — константа, описывающая связи между молекулами, r_0 — расстояние между молекулами, соответствующее равновесному состоянию.

Второе слагаемое в (1) описывает углы между связями:

$$E_{\text{angle}} = \sum_{\text{angles}} K_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 \quad (3)$$

где K_{θ} — константа, описывающая углы между связями, θ_0 — угол, соответствующий положению равновесия.

Третье слагаемое в (1) описывает двугранные углы, образуемые связями:

$$E_{\text{dangle}} = \sum_{\text{dangle}} \frac{V_n}{2} (1 + \cos(n\varphi - \varphi_0)) \quad (4)$$

где V_n — константа, описывающая двугранные углы кратности n , φ_0 — двугранный угол, соответствующий минимуму энергии ($0 \leq \varphi \leq 2\pi$), $n = 1, 2, 3, \dots$).

Четвертое слагаемое в (1) описывает парное взаимодействие (потенциал Ленарда-Джонса):

$$E_{\text{VanderVaals}} = \sum_{ij} \left[\frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} \right] \quad (5)$$

где A_{ij} и B_{ij} — константы, R_{ij} — расстояние между i -й и j -й молекулой.

Пятое слагаемое в (1) описывает электростатическое взаимодействие:

$$E_{\text{electrostatic}} = \sum_{ij} \left(\frac{q_i q_j}{\epsilon R_{ij}} \right) \quad (6)$$

где R_{ij} — расстояние между зарядами q_i и q_j .

При моделировании полупроводниковой поверхности GaAs(100), мы использовали метод периодических пластин. Наша пластина представляла собой восемь атомных слоев, что согласно [4] позволяет считать нашу пластину полубесконечным кристаллом с идеальной поверхностью. В данной работе мы считали, что в процессе обработки поверхности арсенида галлия в парах селена он находится в атомарном состоянии. Концентрация атомов селена над поверхностью GaAs(100) выбиралась исходя из технологических условий [2] (парциальное давление паров селена $P = 40$ Па, температура подложки $T = 353$ К). Атомы селена распределялись равномерно по поверхности GaAs в местах, соответствующих минимуму поверхностного потенциала [5]. Затем положения атомов Se вдоль поверхности не менялись, а изменялось лишь их расстояние до поверхности. Результаты расчета полной энергии системы представлены на рис. 1.

В [6] рассматривалась зависимость, подобная зависимости, изображенной на рис. 1. Как и в [6], будем интерпретировать минимум на кривой $E(r)$ (см. рис. 1), соответствующий расстоянию $r = 3 \text{ \AA}$, как адсорбционный минимум. Глубина этого минимума в пересчете на один атом составила $q_0 = 0,86$ эВ. Высота максимума на рис. 1, соответствующего $r = 7,8 \text{ \AA}$, в соответствии с [6] может быть интерпретирована как энергия акти-

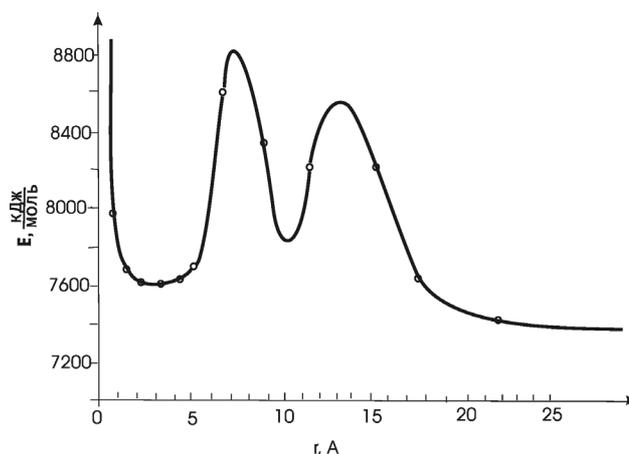


Рис. 1. Зависимость полной энергии системы подложка GaAs(100) — атом Se от расстояния между поверхностью арсенида галлия и атомом селена в газовой фазе

вации адсорбционного центра, и в нашем случае она составила $E_0 = 0,81$ эВ.

2. КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ

В соответствии с терминологией принятой в [6] будем считать, что в нашем случае возможны две формы хемосорбции: 1) «слабая» — когда хемосорбированная частица остается электрически нейтральной (при этом связь между частицей и решеткой осуществляется без участия свободного электрона или дырки кристаллической решетки); 2) «прочная» — когда хемосорбированная частица удерживает около себя свободный электрон или дырку кристаллической решетки. Кроме того, будем называть «прочной» n -связью (акцепторной связью) связь, если в ней участвует свободный электрон, захваченный адсорбированной частицей. Аналогично «прочной» p -связью (донорной связью) будем называть связь, если в ней участвует захваченная адсорбированной частицей дырка.

Обозначим N^0 , N^- , N^+ — число частиц на единице поверхности, находящихся в состоянии «слабой», «прочной» донорной и «прочной» акцепторной связи соответственно. Будем рассматривать случай акцепторных частиц, адсорбирующихся на поверхности. Считая, что десорбируются лишь частицы, находящиеся в нейтральном состоянии, а частицы, находящиеся в заряженном состоянии вовсе не участвуют в обмене с газовой фазой [6], будем иметь следующую систему уравнений, описывающих кинетику процесса:

$$\begin{cases} \frac{dN^0}{dt} = (a_1 - a_2) - [(b_1 + b_4) - (b_3 + b_2)] \\ \frac{dN^-}{dt} = (b_1 + b_4) - (b_3 + b_2) \end{cases} \quad (7)$$

В (7) a_1 и a_2 — число частиц данного сорта, соответственно адсорбирующихся и десорбирующихся в единицу времени с единицы поверхности полупроводника при заданных давлении P и температуре T . b_1, b_2, b_3, b_4 — число электронных переходов, происходящих в единицу времени на единице поверхности. b_1 соответствует захвату нейтральной адсорбированной частицей электрона кристаллической решетки, b_2 — соответствует обратному процессу, b_3 — соответствует случаю, когда адсорбированная частица, удерживающая около себя электрон кристаллической решетки, захватывает свободную дырку, становясь при этом нейтральной, b_4 — соответствует обратному процессу. Все эти величины описываются следующими выражениями:

$$\begin{aligned} a_1 &= \alpha P (N^* - N), \quad a_2 = v^0 N^0 \exp\left(-\frac{q_0}{kT}\right); \\ b_1 &= \beta_1 n_s N^0; \quad b_2 = \beta_2 N^- \exp\left(-\frac{E_c - E_a}{kT}\right); \\ b_3 &= \beta_3 p_s N^-; \quad b_4 = \beta_4 N^0 \exp\left(-\frac{E_a - E_v}{kT}\right). \end{aligned}$$

Здесь P — давление, k — постоянная Больцмана, v^0 — вероятность десорбции адсорбированных в нейтральной форме частиц, N^* — поверхностная концентрация адсорбированных центров, q_0 — глубина адсорбционного минимума (см. рис. 1), E_c — энергия дна зоны проводимости, E_v — энергия потолка валентной зоны, E_a — энергия акцепторного уровня, соответствующего адсорбированной частице, n_s и p_s — концентрация свободных электронов и дырок в плоскости поверхности.

$$\alpha = \frac{k}{N^* \sqrt{2\pi m k T}}, \quad \text{где } m \text{ — масса адсорбированной}$$

частицы, $k = k_0 \exp(-E^0/kT)$ — вероятность захвата частицы поверхностью, E_0 — энергия активации адсорбционного центра.

Обозначим

$$\frac{1}{\tau} = v^0 \exp\left(-\frac{q_0}{kT}\right);$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau^0} &= \beta_1 n_s + \beta_4 \exp\left(-\frac{E_a - E_v}{kT}\right); \\ \frac{1}{\tau^-} &= \beta_3 p_s + \beta_2 \exp\left(-\frac{E_c - E_a}{kT}\right). \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь τ — среднее время жизни частицы в хемосорбированном состоянии, τ^0 и τ^- — средние времена жизни хемосорбированной частицы в электрически нейтральном и заряженном состояниях.

При малых заполнениях ($N \ll N^*$) с учетом (8) система (7) примет вид:

$$\begin{cases} \frac{dN^0}{dt} = \alpha P N^* - \frac{N^0}{\tau} - \left(\frac{N^0}{\tau^0} - \frac{N^-}{\tau^-}\right) \\ \frac{dN^-}{dt} = \frac{N^0}{\tau^0} - \frac{N^-}{\tau^-} \end{cases} \quad (9)$$

Это исходная система уравнений, которую необходимо решить при начальных условиях:

$$N^0|_{t=0} = N^-|_{t=0} = 0. \quad \text{Выражения для } n_s \text{ и } p_s \text{ имеют вид: } n_s = n_0 \exp\left(-\frac{V_s}{kT}\right), \quad p_s = p_0 \exp\left(\frac{V_s}{kT}\right), \quad \text{где } V_s$$

— поверхностный изгиб зон, а величина V_s в общем случае зависит от концентрации заряженных адсорбированных частиц на поверхности, то $\tau^0 = \tau^0(N^0)$ и $\tau^- = \tau^-(N^-)$. Учитывая, что на исходной поверхности GaAs(100) имеет место высокая плотность ПЭС, можно считать, что изменение в загибе зон, вызываемое адсорбцией, мало по сравнению с исходным (при $t = 0$). Таким образом, в нашем случае можно положить $V_s = \text{const}$ и $\tau^0, \tau^- = \text{const}$, тем самым значительно упростив рассмотрение задачи.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все необходимые данные для расчетов (температура вблизи поверхности $T = 353$ К, давление паров селена $P = 40$ Па) были нами взяты из экспериментальной части работы [7]. Исключение составили лишь параметры: $v^0 = 10^{16} \text{ с}^{-1}$, $\beta_1 = \beta_3 = 10^{-9} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $\beta_2 = \beta_4 = 10^{10} \text{ с}^{-1}$, которые взяты нами из работ [8]. Кроме того, величина адсорбционного минимума q_0 и энергия адсорбции E_0 были нами определены выше в расчетах полной энергии системы. Поверхностная концентрация адсорбированных центров определялась нами как $N^* = 1/S$, где эффективная площадь хемосорбированной частицы S определялась, исходя из распределения электростатического потенциала поверхности GaAs(100) [5].

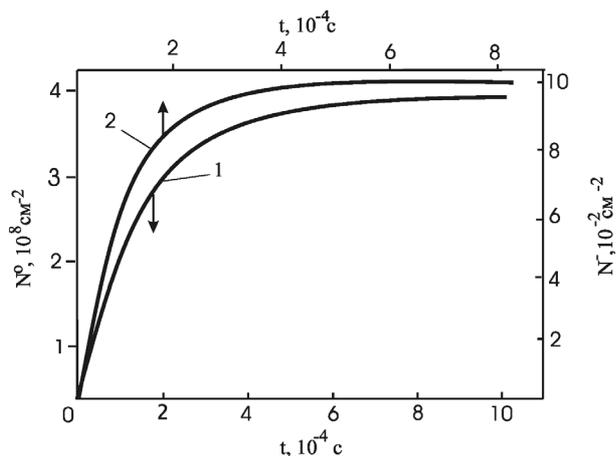


Рис. 2. Результаты расчетов поверхностной концентрации $N^0(t)$ атомов, находящихся на поверхности в состоянии «слабой» связи (кривая 1) и поверхностной концентрации $N(t)$ атомов, находящихся на поверхности в состоянии «сильной» связи (кривая 2) (t — время адсорбции)

Решение системы (9) представлено графически на рис. 2, из которого видно, прежде всего то, что обе зависимости $N^0(t)$ и $N(t)$ «насыщаются», то есть, начиная с некоторого момента перестают зависеть от времени. Однако, уровень насыщения различен и составляет $N_{\infty}^0 = \lim_{t \rightarrow \infty} N^0(t) \approx 4 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$ для поверхностной концентрации частиц, находящихся в состоянии «слабой» связи, и $N_{\infty}^- = \lim_{t \rightarrow \infty} N(t) \approx 10^{-1} \text{ см}^{-2}$ для поверхностной концентрации частиц находящихся в состоянии «прочной» донорной связи.

Кроме того видно, что время, за которое зависимость $N^0(t)$ достигает насыщения составляет порядка $t_{\infty}^0 \approx 10^{-3} \text{ с}$, и для зависимости $N(t)$ это время составляет $t_{\infty}^- \approx 1 \times 10^{-3} \text{ с}$. Таким образом, можно сказать, что на поверхности будут преобладать частицы, находящиеся в нейтральном состоянии «слабой» связи, причем скорость их образования порядка скорости образования заряженных частиц, находящихся на поверхности в состоянии «сильной» связи. Расчеты показали, что при данных условиях обработки поверхности GaAs в селене, время жизни частицы в хемосорбированном состоянии составляет $\tau = 2 \times 10^{-4} \text{ с}$, время жизни хемосорбированной частицы в электрически нейтральном состоянии $\tau^0 = 5 \times 10^5 \text{ с}$, время жизни хемосорбированной частицы в заряженном состоянии $\tau^- = 1,45 \times 10^{-5} \text{ с}$. Из этого можно заключить, что практически все частицы, хемосорбированные на поверхности, будут находиться в нейтральном состоянии «слабой» связи.

Кроме того, было обнаружено сильное влияние температуры подложки на концентрацию хемосорбированных частиц, находящихся в состоянии «сильной» связи (при увеличении температуры с 353 К до 500 К эта концентрация возросла на два порядка), при этом концентрация частиц, находящихся в состоянии «слабой» связи, лишь незначительно уменьшилась. При этом время жизни частицы в хемосорбированном состоянии значительно уменьшилось и составило $\tau \approx 5 \times 10^{-8} \text{ с}$, а время жизни хемосорбированной частицы в электрически нейтральном и заряженном состоянии составило соответственно $\tau^0 \approx 4 \text{ с}$ и $\tau^- \approx 4 \times 10^{-7} \text{ с}$. Это свидетельствует о возросшей вероятности химических реакций, способных происходить на поверхности GaAs при повышении температуры подложки. К сожалению, наша модель не учитывала наличие поверхностных дефектов, а также возможную диффузию атомов селена вглубь GaAs.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. P. Victorovich. Passivation des semiconducteurs III-V // Revue Phys. Appl. 1990. V. 25. № 9. P. 895—914.
2. Б.И. Сысоев, Н.Н. Безрядин, Г.И. Котов, Б.Л. Агапов, В.Д. Стрыгин. Пассивация поверхности GaAs(100) халькогенидами галлия $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}(110)$ // ФТП. 1995. Т. 29. № 1. С. 24—32.
3. Б.И. Сысоев, В.Д. Стрыгин, Е.И. Чурсина, Г.И. Котов. Кинетика формирования гетероструктур $\text{Ga}_2\text{Se}_3/\text{GaAs}$ при термической обработке подложек GaAs в парах селена // Неорг. Материалы. 1991. Т. 27. № 8. С. 1583—1585.
4. Schmidt W.G., Bechstedt F. Se/GaAs(110): Atomic and electronic structure // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. № 23. P. 17280—17291.
5. М.П. Сумец, П.П. Сумец. Modeling of properties of an intermediate surface phase GaAs(310) formed by passivity selenium of surface GaAs(100) // VI International congress on mathematical modeling / Book of abstracts/2004, Nizhny Novgorod. P. 525.
6. Ф.Ф. Волькенштейн. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М. Наука. 1987. 320с.
7. М.П. Сумец. Электронные процессы на гетерогранице $\text{Ga}_2\text{Se}_3/\text{GaAs}$, сформированной обработкой GaAs в парах селена // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Воронеж. 1999. 181 с.
8. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции. И.Л. 1962. 236 с.

УДК: 539.538

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ДИСПЕРСНОСТИ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ВЛАЖНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СРЕД

© 2005 М.В. Васильев, В.А. Ильин

Петрозаводский государственный университет

Поступила в редакцию: 13.10.04

Измерена действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости ϵ' содержащих влагу дисперсных систем на частоте 20 ГГц в диапазоне температур 100—300 К. В качестве дисперсионной среды были выбраны слюда крупного и мелкого помола, силикагель, порошок синтетического алмаза и кварц с дисперсностью ≤ 50 мкм. На части графиков наблюдалось аномальное возрастание ϵ' . Анализируя полученные экспериментальные результаты можно сделать вывод, что неоднородность изменения $\epsilon'(t)$ для дисперсных сред на основе разных веществ вызвана одним и тем же эффектом возникновения сегнетоэлектрического льда. Для его возникновения требуется одновременное выполнение двух условий: наличие пленки связанной воды определенной толщины, на что оказывает влияние влажность и размер гранул, и кристаллическая структура гранул, близкая к гексагональной.

Исследование содержащих воду дисперсных сред (ДС) является актуальной задачей физики конденсированного состояния. Лед, образующийся из связанной воды в ДС, в зависимости от ряда факторов (размеров частиц, их кристаллической структуры, толщины пленки связанной воды, из которой образуется лед и т.п.) может кристаллизоваться в нескольких различных модификациях. При этом должны наблюдаться фазовые переходы, которые ранее были известны только для объемного льда [1] и реализовались в условиях высоких давлений и криогенных температур. В частности, в ДС на основе кварца температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ свидетельствует о появлении сегнетоэлектрической фазы льда в квазидвумерных пленках связанной воды на поверхности гранул [2].

В образовании этой модификации льда, несомненно, наличие структурирующего действия кристаллической структуры поверхности гранул кварца, которое определяет давление в пленке связанной воды. Для детального изучения данного эффекта необходимо исследовать зависимость диэлектрической проницаемости в первую очередь от кристаллической структуры и дисперсности гранул ДС. Из большого количества

веществ, потенциально подходящих для такого исследования, нами были выбраны слюда крупного и мелкого помола, силикагель, порошок синтетического алмаза и кварц с дисперсностью ≤ 50 мкм.

Действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости ϵ' измерялась волноводным методом короткого замыкания и холостого хода на частоте 20 ГГц в диапазоне температур 100—300 К [3]. Результаты измерений показаны на рисунке.

Почти на всех графиках наблюдается резкий спад $\epsilon'(t)$ в области 0 °С, что соответствует фазовому переходу свободная вода-лед. В то же время, на графике, соответствующем ДС на основе силикагеля, подобное явление отсутствует. Указанный факт связан с тем, что в силикагеле практически вся влага является связанной, и ее физические свойства (в том числе и температура замерзания) отличаются от свойств свободной воды.

Основной целью работы являлось исследование зависимостей $\epsilon'(t)$ в низкотемпературной (–30...–180 °С) области. Пики на этих зависимостях свидетельствуют о наличии в исследуемых ДС фазовых переходов. Рассмотрим последовательно низкотемпературное поведение диэ-

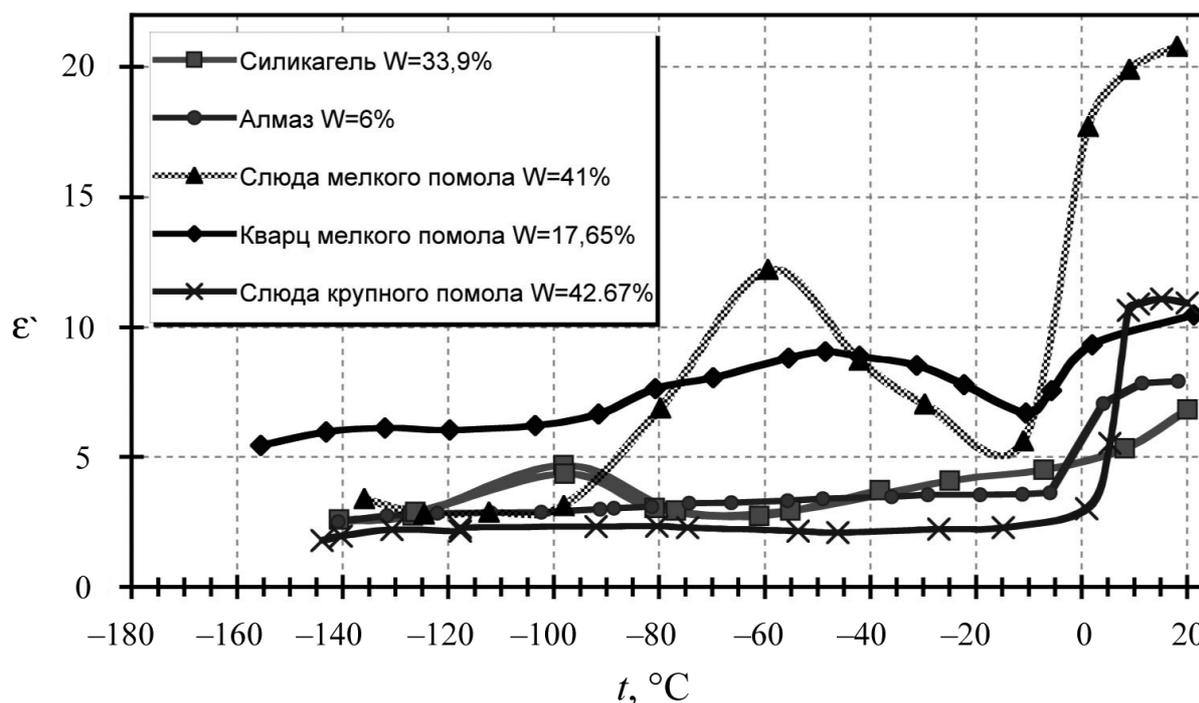


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ДС на основе различных материалов

лектрической проницаемости в ДС на основе различных материалов. При этом мы не будем обсуждать влияние влажности W на ϵ' , выбирая каждый раз только то значение W , при котором наиболее вероятно появление неоднородностей (пиков, ступенек и т.п.) на температурной зависимости.

На графике, соответствующем ДС на основе искусственного алмаза, особенности в низкотемпературной области $\epsilon'(t)$ отсутствуют. Впрочем, этого и следовало ожидать, так как алмаз — гидрофобный материал, поэтому в ДС на его основе практически отсутствует связанная вода. Полученные результаты являются дополнительным подтверждением того, что особенности на температурной зависимости диэлектрической проницаемости связаны именно с наличием пленок связанной воды на поверхности гранул ДС.

Об этом свидетельствует также исследование диэлектрической проницаемости силикагеля, вещества с сильно развитой поверхностью и, тем самым, со значительным количеством связанной воды. На кривой $\epsilon'(t)$ в ДС на основе силикагеля виден пик при температуре $\sim -100^\circ\text{C}$. Силикагель является аморфным веществом, что, по мнению авторов [2], не способствует образованию сегнетоэлектрических модифика-

ций льда. Тем не менее, благодаря значительному количеству связанной воды (влажность $\sim 34\%$), они все-таки образуются в количестве, достаточном для обнаружения использованным нами методом.

Близкая ситуация наблюдается и в ДС на основе слюды. Слюда отличается, прежде всего, тем, что большая часть поверхности ее гранул является плоской и атомарно гладкой. Поэтому при ее крупном помоле давление в пленке связанной воды оказывается малым, недостаточным для образования сегнетоэлектрических модификаций льда, что и проявляется в эксперименте. Иная ситуация наблюдается при мелком помоле слюды. Здесь большую часть суммарной поверхности, на которой образуются пленки связанной воды, занимают торцевые части гранул. Их конфигурация обеспечивает достаточно высокие давления в пленках. Образование сегнетоэлектрических модификаций льда в этом случае весьма вероятно. Эксперимент подтверждает данное предположение: на кривой $\epsilon'(t)$ для ДС на основе слюды мелкого помола при влажности 41% наблюдается ярко выраженный пик, вершина которого приходится на температуру $\sim -60^\circ\text{C}$.

В ДС на основе мелкодисперсного кварца проявляется пик на кривой $\epsilon'(t)$, возникающий, как и

в [2], при температуре ~ -100 °С, хотя и меньший по интенсивности.

Анализируя полученные экспериментальные результаты можно сделать вывод, что неоднородность изменения $\varepsilon'(t)$ для ДС на основе разных веществ вызвана одним и тем же эффектом возникновения сегнетоэлектрического льда, и его возникновение возможно при одновременном выполнении двух условий: наличии пленки связанной воды определенной толщины и кристаллической структуры гранул ДС, близкой к гексагональной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Маэно Н.* Наука о льде. М.: Мир. 1988.
2. *Ильин В.А., Бахтина Е.Ю., Ешевский О.Ю., Фролов А.В.* Особенности фазовых переходов в пленках связанной воды на поверхности гранул дисперсных систем // Конденсированные среды и межфазные границы. 2001. Т. 3. № 2. С. 136.
3. *Бахтина Е.Ю., Ильин В.А.* Установка для исследования диэлектрических свойств почв при криогенных температурах // Учебн. экспер. в высш. школе. 1997. № 1. С. 52.

УДК: 621.315:612.6

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ КВАРЦА

© 2005 А.Ю. Дикарев*, Ю.И. Дикарев*, И.С. Суровцев**, С.М. Цветков*

* Воронежский государственный университет

** Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

Поступила в редакцию: 13.10.04

Исследованы зависимости каталитического плазмохимического травления пьезокварца под пленкой серебра во фторсодержащей плазме. Получены аномально высокие скорости обработки (до 2,5 мкм/с). Методом актинометрии определено влияние Ag, Pb, Sn, Cu, Al и Ni на изменение концентрации радикалов фтора в реакционной камере установки. При помощи масс-спектрометрии изучен состав продуктов каталитического травления пьезокварца и подтверждено ускорение образования фторсодержащих частиц в плазме в присутствии катализатора. Предложена физико-химическая модель каталитического плазмохимического травления кварца под слоем серебра.

ВВЕДЕНИЕ

Хотя плазмохимическое травление (ПХТ) является наиболее изученным из всех известных «сухих» методов обработки материалов, оно не всегда устраивает потребителей по производительности технологических процессов. Особенно это касается травления на глубину в десятки и сотни микрон, например, пьезокварца. Решение задачи повышения скоростей травления технологической оптимизацией процесса не всегда эффективно и, как правило, происходит при увеличении энергии электронов и ионов. При этом возрастает вклад не только радиационного стимулирования химических реакций, но происходит и образование дефектов в обрабатываемых структурах [1]. Авторами настоящей работы разработан способ повышения скоростей травления за счет каталитической активации процессов ПХТ без дополнительных энергетических воздействий на поверхность обрабатываемых материалов [2, 3].

Исследованы закономерности каталитического плазмохимического травления (КПХТ) материалов под пленкой серебра. Процесс назван нами «негативным», так как в этом способе ускоренное травление материала происходит только под пленкой серебра, а не на открытых участках. Метод позволяет осуществлять высокоскоростное травление кварца на глубину в сотни и тысячи мкм.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводились на установке ПХТ с реакционно-разрядной камерой (РПК) ВЧ диодного типа, изготовленной из кварцевой трубы с внутренним диаметром 120 мм и высотой 100 мм. Обрабатываемые пластины размещались на заземленном металлическом столе-электроде, установленном в основании РПК. Частота ВЧ генератора составляла 13,56 МГц. Плотность мощности в разряде (W) и давление (P) изменялись в диапазоне (1—5) Вт·см⁻² и (10—100) Па, соответственно. Рабочими газами служили SF₆, CF₄ и их смеси с O₂. В качестве образцов использовались чистые и окисленные пластины Si, пластины пьезокварца Y-среза и пластины плавленого кварца с нанесенными на их поверхность полосками из Ag толщиной (20—600) нм. Летучие продукты реакций определялись с помощью времяпролетного масс-спектрометра МСХ-6. Фазовый анализ поверхностных слоёв после КПХТ проводился на рентгенодифрактометре ДРОН-3. Изменение элементного состава пленки катализатора в процессе травления определяли методом времяпролетной масс-спектрометрии с лазерным возбуждением ионной пробы на установке ЛАММА-1000. Для определения относительной концентрации атомов фтора (n_F) в разряде использовалась актинометрическая методика [4], реализованная на базе спектрального вычислительного комплекса КСВУ-23М.

Актинометрической добавкой к фторсодержащим газам служил Ag, доля которого в объеме смеси составляла 3%. Контролировались относительные интенсивности линий эмиссионного спектра излучения атомов F (703,7 нм) и Ag (750,3 нм).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены характерные зависимости изменения глубины травления кварца под пленкой серебра от времени обработки в плазме SF_6 . Видно, что этот процесс имеет индукционный период, в течение которого пленка маскирует травление кварца под собой. За время этого периода пленка меняет цвет на светлоричневый, становится пористой, увеличивается в весе и толщине. Травление же открытых участков кварца протекало обычным образом со скоростями 10—30 нм·с⁻¹. По истечении индукционного периода скорость травления кварца под серебром скачкообразно возрастала. Окончание этого периода и начало травления кварца под пленкой серебра регистрировалось по резкому возрастанию интенсивности пика масс-спектра с $m/e = 85$ а.е.м. (SiF_3^+), отражающего изменение концентрации SiF_4 в РПК. Получено, что длительность индукционного периода зависит от толщины пленки серебра, температуры обрабатываемой поверхности, состава газовой среды в РПК, технологических режимов обработки и других факторов, оказывающих влияние на концентрацию

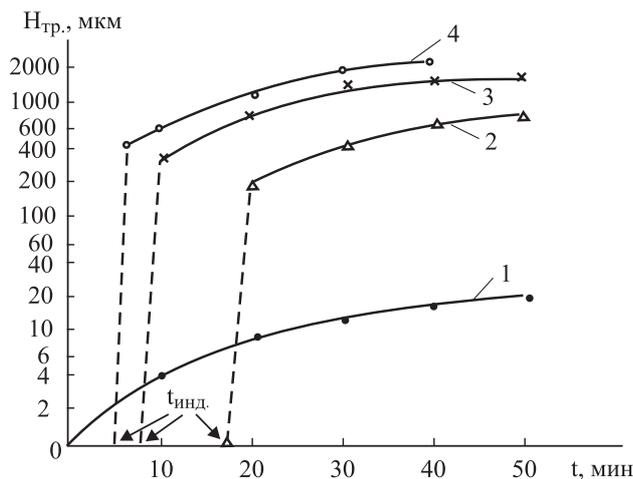


Рис. 1. Зависимость глубины травления открытого кварца (1) и под слоем Ag (2—4) от времени обработки в плазме SF_6 . $P = 67$ (1, 2, 3); 93 (4) Па. $W = 300$ (2); 400 (1, 3, 4) Вт

и энергию химически активных частиц в плазме. Фазовый анализ пористого слоя, образованного в течение индукционного периода на поверхности серебра, показал наличие в нём соединений серебра с фтором (AgF) и кислородом (Ag_2O).

Установлены закономерности влияния физических, химических и технологических факторов на скорость и качество КПХТ. Получено, что эти зависимости имеют такой же характер, как и в обычном ПХТ, т.е. скорости травления изменяются пропорционально изменению скорости генерации химически активных частиц (ХАЧ) в РПК [5].

Как и для обычного ПХТ, скорости каталитического травления в плазме SF_6 были значительно ниже, чем в плазме SF_4 . При этом в несколько раз удлинялся индукционный период. Все это дополнительно подтверждает, что изменение скоростей травления кварца под пленкой серебра пропорционально изменению концентрации ХАЧ в РПК.

Известно, что небольшие добавки к катализатору могут как замедлять (каталитические яды), так и ускорять (промотеры) действие катализатора. Особенно интересно действие последних, так как даже совсем незначительные добавки этих веществ к катализатору значительно ускоряют каталитические реакции. В качестве промотеров часто применяют Fe, Al, их окислы, SiO_2 . Так как эти и другие вещества, входящие в состав электродов и внутрикамерной оснастки РПК, распыляются в процессах ПХТ и загрязняют обрабатываемые поверхности, то представляло интерес изучение элементного состава пленки, активирующей процесс травления.

Был проведен элементный анализ остатка пленки серебра толщиной 0,2 мкм после травления под ней кристаллического пьезокварца в плазме SF_6 на глубину 75 мкм. Кроме серебра в ионной пробе всегда регистрировались фтор, кислород, сера, кремний, а также элементы, входящие в состав материала электродов (Fe, Cr, Ni). Последние полностью исчезали из ионной пробы при экранировке электродов тонкими кварцевыми дисками.

Сравнение скоростей травления кварца без экранировки электродов и с их экранировкой показало лишь незначительное отличие, которое можно объяснить изменением импеданса РПК и эффектом загрузки ПХТ.

Методом актинометрии определено влияние внесения в РПК выявленных катализаторов (Ag, Pb, Sn) на изменение концентрации радикалов фтора n_F в разряде. Кроме того, с целью возможного рас-

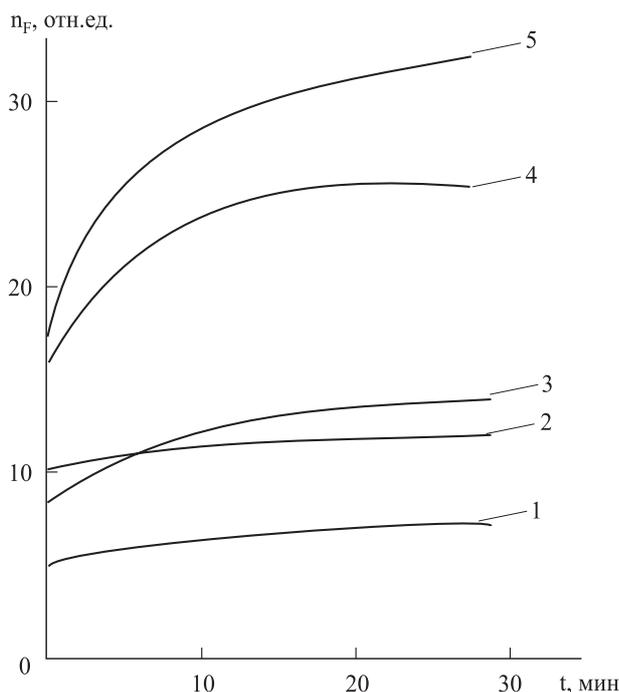


Рис. 2. Влияние некоторых материалов на изменение n_F в РПК (рабочий газ — SF₆; P = 102 Па): 1 — камера с Si; 2 — пустая камера; 3 — камера с SiO₂; 4 — камера с SiO₂ и Ag; 5 — камера с SiO₂ (после извлечения Ag)

ширения класса катализаторов, изучалось влияние некоторых других материалов (Cu, Ni, Al).

На рис. 2 представлены полученные зависимости изменения n_F в разряде SF₆ в присутствии таких материалов, как SiO₂, Si или Ag. Образец из SiO₂ представлял собой кварцевый диск Ø 60 мм и толщиной 6 мм. Диск размещался на нижнем электроде РПК. В дальнейшем этот диск использовался в качестве столика для размещения образцов из других материалов. Из этих зависимостей видно, что введение Si в РПК заметно снижает n_F , а SiO₂ практически не оказывает влияния. Такое поведение вполне прогнозируемо и объясняется более высокими скоростями взаимодействия Si с радикалами F• и, следовательно, большими скоростями снижения их концентрации в РПК.

Интересные результаты получены при использовании Ag (рис. 2 кривые 4 и 5). Видно, что введение серебра на подставке из кварца увеличивает более чем в два раза интенсивность линии $\lambda = 70-3,7$ нм, показывающий изменение n_F . Это уже было объяснено выше. Но здесь не менее важным результатом является то, что еще большее увеличение n_F вызывают следы серебросодержащих фторированных соединений, остающихся в РПК

на кварцевой подставке и стенках камеры после удаления из нее Ag. Это дополнительно подтверждает, что основным катализатором является не собственно серебро, а его фторид. Меньший рост n_F в присутствии толстого слоя серебра объясняется совместным действием механизма дополнительной генерации радикалов фтора в процессах диссоциативной хемосорбции и их расходом на фторирование глубоких слоев серебра.

Качественно такое же влияние на изменение n_F оказывал и свинец. Но это влияние было в два раза слабее, чем у серебра. Увеличение n_F на (20—25)% происходило и при внесении в РПК пластины из олова, а Cu влияла лишь незначительно. Алюминий и никель, наоборот, снижали на (15—20)% концентрацию n_F .

Увеличение концентрации радикалов фтора в присутствии серебра было подтверждено и посредством масс-спектрометрии. Это хорошо видно из сравнения масс-спектров продуктов травления SiO₂ без катализатора и с катализатором из серебра (рис. 3). На этом рисунке для срав-

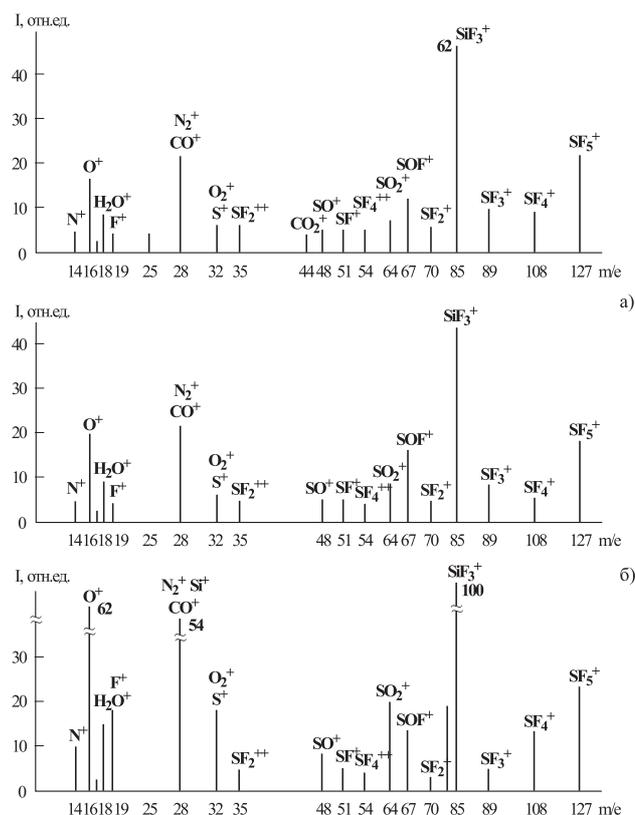
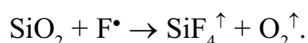


Рис. 3. Масс-спектры продуктов травления кварца (б, в) и Si (а) в плазме SF₆ без катализатора (а, б) и с катализатором (в). Давление SF₆ = 60 Па; мощность = 400 Вт

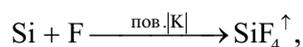
нения приведен масс-спектр продуктов травления Si в этом же газе (SF_6) и в той же РПК. Значения интенсивностей пиков компонентов плазмы, приведенные на рисунке, даны относительно максимального пика SiF_3^+ , полученного в масс-спектре продуктов травления кварца под серебром.

Из сравнения спектров, приведенных на рис. 3а и 3б видно, что интенсивность пика $m/e = 19$, характеризующая концентрацию радикалов фтора, в присутствии катализатора увеличивалась в 4—5 раз. Кроме того, в несколько раз возросла интенсивность пика иона SiF_3^+ , росли интенсивности пиков, характеризующих концентрацию серосодержащих фрагментов и кислорода. Увеличение концентрации кислорода можно объяснить его образованием в реакциях:



Значительное возрастание пика $m/e = 28$ может свидетельствовать о появлении ионов Si^+ в разряде. Подтверждением этого предположения могут служить случаи высаживания кремния в виде мелкодисперсного порошка на обрабатываемые пластины или поверхности внутрикамерной оснастки.

Увеличение же интенсивностей серосодержащих пиков можно объяснить тем, что катализатор К приводит не только к ускорению реакции взаимодействия радикалов фтора и, возможно, SF_6 с кремнием:



но и к увеличению скорости диссоциации SF_6 и фрагментов его распада. Так как заметного увеличения пиков SF_x^+ в масс-спектре каталитического травления не происходит, а концентрация фтора растет, то разумно предположить, что диссоциация SF_6 и его фрагментов идет на серу и фтор:



Резкое увеличение интенсивности пика $m/e = 85$ показывало окончание индукционного периода и начало каталитического травления кварца. Интенсивность этого пика в процессе каталитического травления была заметно выше, чем даже в масс-спектре продуктов травления Si.

Полученные результаты хорошо согласуются с выводами работы [6] по изучению влияния материалов маски на скорость генерации фтора на их поверхности, в которой показано, что на поверхности меди и серебра происходит каталитическая

активация процессов разложения молекул SF_6 и локальное увеличение концентрации радикалов фтора.

Проведенные масс-спектрометрические исследования также показали, что изменение скоростей травления кварца под пленкой серебра имеет такой же характер, как и изменение концентрации ХАЧ в плазме. Катализатор практически не расходуется в процессах химического взаимодействия. Некоторое «истощение» активатора при травлении на значительную глубину, видимо, связано с физическим распылением серебра и его соединений. Известно, что эти материалы имеют наиболее высокие значения коэффициентов распыления ионной бомбардировкой.

Подтверждением перераспыления серебра на стенки РПК в процессе ПХТ может служить его активирующее действие, наблюдаемое при последующих циклах обычного травления материалов в той же камере. При этом методом лазерной масс-спектрометрии на обработанных поверхностях серебро детектировалось после проведения десятков циклов травления, и лишь тщательная химическая отмывка кварцевой трубы и элементов внутрикамерной оснастки позволяла полностью удалить его из РПК.

Дальнейшие исследования показали, что серебро активирует не только плазмохимическое, но и радикальное травление кварца и кремния. Причем оказалось, что активация травления кремния, как при плазмохимическом, так и при радикальном методах меньше, чем кварца. Обычно различия в скоростях обработки этих материалов во фторсодержащей плазме объясняют разной вероятностью взаимодействия радикалов фтора с ними. В условиях ПХТ эта вероятность составляет $\approx 2 \cdot 10^{-3}$ для кремния [7], а для SiO_2 она в 50 раз ниже. При радикальном травлении разница еще более возрастает. Присутствие же катализатора на поверхности SiO_2 и кремния резко увеличивает и сближает скорости травления этих материалов.

Известно так же, что в химизме гетерогенного катализа важнейшую роль играют адсорбционные процессы, благодаря которым на поверхности катализатора происходит увеличение концентрации химически активных частиц. Видимо и в данном случае на поверхности серебра и фторидов серебра имеет место каталитическая диссоциативная адсорбция молекул SF_6 и SF_4 , в результате которой происходит их разложение на фторсодержащие ХАЧ, что подтверждено

масс-спектрометрически и хорошо согласуется с данными работы [6]. Авторы этой работы достаточно подробно изучали влияние металлических масок из Al, Cr, Cu и Ag на скорость реактивного ионно-плазменного травления и достаточно убедительно доказали, что все эти металлы (и особенно последние два) обладают каталитической способностью при разложении на их поверхностях молекул SF_4 . Причем активно действующим катализатором разложения этих молекул являются не сами металлы, а их фториды. При травлении кремния через маски из этих материалов происходило локальное увеличение концентрации химически активных частиц в непосредственной близости от места взаимодействия, что приводило к увеличению в 2—5 раз скоростей травления открытых участков и вблизи края маски.

Безусловно этот механизм действует и в нашем случае. Однако, при травлении кварца под слоем серебра помимо этого, видимо, более важным фактором увеличения скоростей обработки в присутствии катализатора является повышение вероятности химического взаимодействия фторсодержащих частиц из плазмы, а также частиц, образованных на поверхности и в порах катализатора, с кварцем. По-видимому, и в этом случае активно действующим катализатором служит не собственно серебро, а его фториды.

На основании проведенных исследований возможный механизм каталитического плазмохимического травления можно представить следующим образом. В течение индукционного периода происходит взаимодействие фторсодержащих радикалов с поверхностью серебра с образованием фторидов. Процесс фторирования серебра продолжается в течение всего индукционного периода. Образующиеся фториды серебра представляют собой рыхлую и пористую пленку, легко проницаемую для химически активных частиц.

Разрыхленный активированный фторид, достигая поверхности кварца и диссоциируя при повышенной температуре, создает высокую концентрацию радикалов фтора на границе кварц-катализатор. Это и обеспечивает повышенную скорость травления кварца под пленкой Ag.

Восстановленное серебро, обладая более развитой поверхностью, вновь фторируется, диссоциирует и поставляет фтор для травления. В качестве фторсодержащих агентов могут выступать не только молекулы SF_6 , но и фрагменты их диссоциации SF_x . Циклическая регенерация серебра и дает каталитический эффект, обеспечивающий ускоренный транспорт ХАЧ к обрабатываемой поверхности кварца. Здесь серебро (или фторид серебра) выступает в роли классического катализатора и не расходуется в процессе каталитического травления. Своеобразие этого варианта гетерогенного катализа состоит в том, что в данном случае катализатор нанесен непосредственно на саму поверхность, подлежащую травлению, и первое время маскирует ее.

И в заключение необходимо также отметить, что каталитическое плазмохимическое травление имеет не только экономическое, но и экологическое значение, так как при подобном травлении расходуется и выбрасывается в атмосферу значительно меньшее количество фторсодержащих газов. Разработанный способ рекомендован для травления глубокого рельефа (до 2—3 мм) в пьезокварце при создании новых приборов функциональной электроники и микросистемной техники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ивановский Г.Ф., Петров В.И.* Ионно-плазменная обработка материалов. М.: Радио и связь. 1986. 232 с.
2. *Дикарев Ю.И., Цветков С.М., Суровцев И.С.* // Изв. вузов. Электроника. 1997. № 2. С. 39—43.
3. *Дикарев Ю.И., Цветков С.М., Суровцев И.С.* // Изв. вузов. Электроника. 2001. № 6. С. 23—30.
4. *Coburn J., Chen M.* // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. № 6. С. 3134—3136.
5. *Дикарев Ю.И., Светцов В.И.* // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. 1986. Вып. 5(216). С. 34—37.
6. *Fedynyshum J.H., Grynkewich G.W.* // J. Electrochem. Soc. 1987. V. 136. № 6. P. 1789—1804.
7. *Suzuki K.* // J. Electrochem. Soc. 1979. V. 186. № 6. P. 1024—1028.