

Таким образом, использование импульсных режимов электролиза позволяет получать цинковые покрытия с повышенной по сравнению со стационарным током коррозионной стойкостью и ускоряет процесс извлечения цинка из разбавленных растворов, что может быть использовано в процессах регенерации и очистки промывных вод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. Импульсный электролиз. Киев: Наукова думка, 1989.-168с.
2. Костин Н.А. Принципы оценки параметров импульсного тока при электроосаждении металлов //Электрохимия. 1991. Т.26, №1.-С.605-612.
3. Борисова Т.Ф., Кичигин В.И. Извлечение металлов из разбавленных растворов при импульсном электролизе //Гальванотехника и обработка поверхности. 2000. Т. VIII, №1.-С.43-47.
4. Жендарева О.Г., Мухина З.С. Анализ гальванических ванн. М.: Химия, 1970.-280с.
5. Вячеславов П.М., Шмелева Н.М. Методы испытаний электролитических покрытий. Л.: Машиностроение, 1977.-88с.

УДК 546.814+539.23

Н.Я. Шишкин, доцент; Л.А. Башкиров, профессор; И.М. Жарский, профессор;
В.А. Черкасов, аспирант; Д.В. Косов, студент; О.А. Чеботарь, ассистент

ОКИСЛЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ВОЛЬФРАМА, МЕДИ, ОЛОВА НА ВОЗДУХЕ

Kinetic equation was derived from Vagner imagination for thin metal films oxidation. The kinetic of tungsten based thin films oxidation was investigated by the resistance in situ measurement.

Типичная гетерогенная реакция с участием твердой фазы – реакция окисления – протекает в несколько стадий, первая из которых (если процесс проводят с поверхностно чистым металлом или сплавом) – хемосорбция окислителя на поверхности металла (стадия А). Далее довольно быстро заканчивающаяся реакция хемосорбированного окислителя с верхними слоями металла (стадия Б), затем окисление через тонкую пленку – стадия В (понятие тонкости для пленки зависит от ее свойств и обычно лежит в диапазоне до 100 нм, внутри которого также различают «очень тонкие» и просто «тонкие» пленки). После образования значительного слоя окисла (мы, вероятно, далее для конкретики будем подразумевать кислород как типичный окислитель, хотя изложенное также хорошо должно отражать и взаимодействие с другими окислителями) начинается самая медленная стадия окисления с переносом частиц через пленку, но самая «весомая» в смысле привеса массы оксида (стадия Г). В любом случае, кроме самого быстрого (стадия Б), кинетика процесса определяется переносом через пленку или окалину (так называют слои толщиной более 100 нм) частиц: ионов окислителя, ионов металла, электронов и дырок. Причем в случае тонких пленок бывают ситуации, когда лимитирующим процессом является перенос электронов (!), а не ионов, что приводит к своеобразной кинетике окисления. Соединения, которые образуются на поверхности в результате окисления, часто не похожи на образующиеся в объеме. Так, окисление никеля на поверхности Al_2O_3 приводит к образованию Ni_2O_3 , а на поверхности TiO_2 – соединения NiO_2 .

Если происходит окисление сплавов, то ситуация значительно усложняется. В зависимости от соотношения «благородности» компонентов сплава, их относительного количества, растворимости получаемых окисленных соединений и их свойств, в том числе особенностей дефектообразования, возможен тот или иной механизм, а точнее, путь окисления сплава.

Дефектная структура получаемых пленок и окалин определяет механизм окисления. Если преобладают катионные вакансии (Cu_2O , FeO , AgI , CuI , PdO , MnO , NiO , FeS , Cr_2O_3 и др.), то по преимуществу идет перенос ионов металла к поверхности оксидной пленки. Если преобладающими являются анионные вакансии (WO_3 , CeO_2 , TiO_2 , UO_2 , U_3O_8 , MgO , CaO , SrO , V_2O_5 , Nb_2O_5 и др.), то происходит перенос преимущественно анионов окислителя. Встречаются и смешанные случаи. В любом случае поток заряженных частиц должен быть скомпенсированным, т.е. потоки катионов или анионов должны сопровождаться соответствующими потоками электронов или дырок. Не следует забывать о двойственной природе дефектных кристаллов со стехиометрическим избытком (недостатком) компонента. Так, избыточный металл может размещаться в междоузлиях либо быть следствием недостатка неметалла в решетке. Однако размещение металла в междоузлиях является признаком ковалентности и, следовательно, рыхлости кристаллической решетки. Это в конечном итоге делает предпочтительной все равно диффузию катионов.

Следует дать определение степени протекания гетерогенной реакции, что можно сделать несколькими способами [1]. Так, определение привеса образца при окислении может служить мерой протекания реакции. Если геометрия эксперимента простая плоская, можно определить степень превращения как толщину продукта реакции. Если геометрия сложная – сделать это не так просто. Мы далее будем определять степень протекания как толщину слоя продукта « x ». Причем $\Delta x = x$, т.е. начальная толщина равнялась нулю. Рассмотрим эмпирически полученные зависимости степени окисления от времени. Прежде всего многие реакции описываются линейной кинетикой (Л):

$$x = kt + C. \quad (1)$$

Здесь k - константа скорости; t - время; C - некоторая постоянная, определяющая начальную толщину окалины. Далее была получена параболическая зависимость (П)

$$x^2 = k_p t + C_p, \quad (2)$$

затем кубическая (К)

$$x^3 = k_c t + C_c, \quad (3)$$

логарифмическая (ЛГ)

$$x = C_l + k_l \ln (at + t_0), \quad (4)$$

обратнологарифмическая (ОЛГ)

$$1/x = A - k_{rl} \ln t. \quad (5)$$

Константы в этих уравнениях видны без пояснений. Часто имеет место т.н. смешанная кинетика, когда начальный участок описывается одним уравнением, а последующий – другим. Так, встречается комбинация первоначально параболической, а затем линейной зависимости. Такая кинетика называется паралинейной (ПЛ). В таблице 1

представлены экспериментально полученные закономерности кинетики окисления металлов кислородом при разных температурах.

Таблица 1

Кинетика окисления металлов кислородом

Мет.	Градусы Цельсия											
	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100
Mg				Л	-----	П	-----	ПЛ	-----	Л		
Ca				ЛГ	-----	П	-----	Л	-----	Л		
Ce						-ЛГ-ЛГ-ЛЛ-ускор.						
Th								П	-----	Л	-----	Л
U						--П-ПЛ	-----	Л-ускор.				
Ti						ЛГ-К	-----	К	-----	ПЛ	-----	ПЛ
Zr						ЛГ	-----	К	-----	К	-----	К-Л
Mo								П	-----	ПЛ	-----	Л
W								П	-----	П	-----	ПЛ
Fe						ЛГ	-----	ЛГ	-----	П	-----	П
Ni						ЛГ	-----	ЛГ-К	-----	П	-----	П
Cu						ЛГ	-----	К	-----	П	-----	П
Zn								ЛГ	-----	ЛГ	-----	П-П
Al						ЛГ-ОЛГ	-----	ЛГ	-----	П	-----	асимпт. Л
Ge									-----	П	-----	ПЛ

Линейная кинетика окисления характерна для металлов, которые имеют рыхлую окалину, в основном за счет меньшего атомного объема ее (кроме германия). При Л-окислении выделяется большое количество тепла. Если не устанавливается тепловое равновесие с окружающей средой, то происходит видимое ускорение реакции за счет повышения температуры (увеличивается константа скорости). Параболическое окисление имеет своей причиной в основном диффузионные затруднения обычного сорта, т.е. кинетика образования слоя зависит от скорости диффузии ионов через слой продукта. Причем диффузия не осложнена дополнительным влиянием, например электрического поля [3].

Более сложные закономерности окисления имеют причиной осложненную диффузию, а также более сложные процессы переноса (например, туннелирование электронов) [4].

Вернемся к обсуждению нашего основного вопроса окисления тонких пленок. Скорость дрейфа частицы зарядом e в поле E , если последнее не слишком велико ($eaE \ll kT$), есть

$$v_d = eE\alpha^2 v_o(zN_d/N) [\exp[-(\Delta G_a/kT)]] / kT. \quad (6)$$

Обозначая $\beta = e\alpha^2 v_o(zN_d/N) [\exp[-(\Delta G_a/kT)]] / kT$, запишем уравнение пропорциональности скорости дрейфа полю E : $v_d = \beta E$. Эта напряженность поля может быть представлена как $E = V/x$, где V - напряжение, величина постоянная в процессе роста пленки. Кинетика роста пленки может быть записана как (для линейной геометрии) изменение толщины слоя оксида на единичной площади за время dt :

$$dx = jv_1 dt, \quad (7)$$

и она равна числу частиц, достраивающих оксид за время dt (jdt), на объем одной частицы v_1 . Поток равен скорости дрейфа, умноженной на концентрацию частиц:

$j = nv_d = \beta E n = \beta V n / x$, что вместе с (7) дает уравнение роста тонкой оксидной пленки при невысоких полях:

$$dx/dt = jv_1 = \beta V n / x. \quad (8)$$

Как видите, это параболическое уравнение $x^2 = \beta n V t$, которое по внешнему виду не отличается от уравнения роста окарины. Но коэффициенты, конечно, имеют совсем другой смысл.

В очень тонких слоях пленок велика напряженность электрического поля. Скорость дрейфа в сильных полях равна

$$v_d = 2\alpha v_0 (zN_d/N) \exp(-\Delta G_a / kT) \operatorname{sh}[(eEa - a \nabla \mu) / kT], \quad (9)$$

где гиперболический синус $\operatorname{sh}(x) = 1/2[\exp(x) - \exp(-x)]$.

Обозначив $\alpha = 2\alpha v_0 (zN_d/N) \exp(-\Delta G_a / kT)$, запишем $v_d = \alpha \operatorname{sh}[(eEa) / kT]$. Аналогично (7), (8)

$$j = nv_d; dx/dt = jv_1 = nv_1 v_d = nv_1 \alpha \operatorname{sh}[(eEa) / kT] = nv_1 \alpha \operatorname{sh}[(eVa) / xkT]. \quad (10)$$

Перепишем (10) для удобства работы с учетом $b = eVa / kT$ и $2c = \alpha v_1 n$:

$$dx/dt = 2c \operatorname{sh}[b/x] = c[\exp(b/x) - \exp(-b/x)]. \quad (11)$$

Интегрировать это выражение сложно. Но в области малых x преобладающей является функция $\exp(b/x)$, что может несколько упростить решение (11):

$$dx/dt = c[\exp(b/x)]. \quad (12)$$

Этот интеграл тоже непрост. В таблицах мы можем найти значения интеграла $\int \exp(kx) dx/x^2$, поэтому постараемся свести к нему (11).

Заменим переменные $b/x = y$, чтобы избавиться от обратной величины переменной в экспоненте. Тогда $b/y = x$, $dx = -by^{-2} dy$ и (12) перепишем как

$$dx/[\exp(b/x)] = c dt = -by^{-2} dy/\exp(y) = b \exp(-y) dy/y^2. \quad (13)$$

Интегрируем (13) с нулевыми начальными условиями (тогда нижняя граница для $x=0$ есть $y=\infty$):

$$ct = -b \int_{\infty}^y \exp(-y) dy/y^2.$$

Опустим пока пределы интегрирования.

Согласно таблице,

$$\int \exp(-y) dy/y^2 = -\exp(-y)/y - \int y dy \exp(y) \text{ и}$$

$$\int y dy \exp(y) = \ln|y| + y/1! + y^2/2 \cdot 2! + y^3/3 \cdot 3! + \dots, \text{ таким образом}$$

$$\int y^2 dy/\exp(y) = -\exp(-y)/y - \ln|y| - y/1! - y^2/2 \cdot 2! - y^3/3 \cdot 3! \dots \quad (14)$$

В уравнении наибольшим по абсолютной величине членом является первый $[-\exp(-y)/y]$ (при малых y), поэтому его и сохраним.

Итак, решение нашего уравнения (12) есть (с восстановлением переменных)

$$ct = [b \exp(-y)/y] = x \exp(-b/x) + C. \quad (15)$$

Постоянная интегрирования при условии, что в начальный момент времени ($t=0$) пленки нет ($x=0, y=\infty$), $C=1/y \exp(y)=0$.

Чтобы привести к более привычному виду, возьмем логарифмы крайних частей (15):

$$\ln(c) + \ln(t) = \ln(x) - b/x.$$

И, полагая малой величину логарифма x по сравнению с b/x , получаем обратнологарифмическую зависимость

$$-\ln(c) - \ln(t) = b/x \quad (16)$$

для описания кинетики окисления очень тонких пленок.

Магнетронное распыление пленок вольфрама, олова и меди, а также смешанных пленок проводили на установке магнетронного напыления ВУП-5М в атмосфере аргона. Использовались мишени из чистого вольфрама (99,99%), чистого олова (ч.д.а.), чистой меди (99,99%) и смешанные оксидно-оловянные мишени мозаичного типа с поверхностным содержанием компонентов, позволяющим с учетом коэффициентов распыления получить пленки состава 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90% ат. меди в олове. В качестве подложек использовалась слюда (мусковит), покрытая оксидом кремния по технологии производства ЖК индикаторов. При этом следует отметить, что режимы напыления и толщины всех этих пленок были одинаковыми, толщины пленок, измеренные с помощью микроинтерферометра МИИ-4 и профилографа-профилометра, равнялись $300 \pm 50 \text{ \AA}$. После контроля толщины и состава пленок с помощью РФЭС на пленки напылялись платиновые контакты, а также с помощью магнетронного распыления до толщины 400 нм. Контроль за степенью окисления проводился измерением сопротивления пленки четырехзондовым методом через напыленные платиновые контакты, к которым прижимались также платиновые пластины - контакты. Окисление пленок проводили в воздушной атмосфере с подъемом температуры со скоростью 3К/мин, 4К/мин и 5К/мин до 1000К. Фиксировались время, сопротивление пленки и температура печи. Эксперимент соответствовал условиям неизотермической кинетики и позволял рассчитывать кинетические параметры процесса окисления. Варьировались температура окисления в пределах $400 \div 1000^\circ\text{C}$, время окисления, скорости нагрева и охлаждения образца.

Результаты исследования кинетики окисления пленок вольфрама, олова и меди имеют характерный температурный пик сопротивления, обусловленный образованием стехиометрического изолирующего оксида. Дальнейшее падение сопротивления обусловлено дефектообразованием, а следовательно, падением сопротивления материала. Процесс окисления пленок подробно изучался на образцах № 10, № 11, № 12. Все пленки имели приблизительно одинаковую толщину, равную 250 \AA . Окисление пленок № 10, № 11, № 12 проводили в воздушной атмосфере с подъемом температуры со скоростью соответственно 3 К/мин, 4 К/мин и 5 К/мин до 1000К. Фиксировались время, сопротивление пленки и температура печи. Изменялось также время отжига. Пленка № 10 не отжигалась, а для пленок № 11 и № 12 время отжига составило 90 и 40 мин соответственно. Следует отметить, что время отжига не влияло на изменение сопротив-

ления. Начальное сопротивление составляло порядка 42-55 Ом. Было установлено, что рост оксидного слоя происходит по уравнению роста для очень тонких пленок, в котором поток частиц пропорционален не градиенту потенциала (напряженность электрического поля, создаваемого заряженными частицами на поверхности), а экспоненте этой величины. Обработка восходящей кривой по уравнению окисления очень тонких пленок (16) $1/x = A/T + B \cdot \ln(t) + C$ позволила определить величины A , B и C . A , B , C - константа, x - толщина роста пленки (толщина пропорциональна изменению сопротивления в процессе окисления), t - время процесса окисления, T - температура окисления. По этим величинам можно определить константу равновесия процесса окисления.

Данные по определению коэффициентов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Коэффициенты процесса окисления

№	A	B	C
10	42,564	-0,00329	-0,0284
11	43,847	-0,00321	-0,0282
12	44,279	-0,00316	-0,0287

Последующие окисления проводились без контроля сопротивления, повышалась температура печи до температуры отжига и затем с такой же скоростью охлаждение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гилевич М.П., Покровский И.И. Химия твердого тела. Мн.: Университетское, 1985.
2. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982.
3. Старк Дж.П. Диффузия в твердых телах. М.: Энергия, 1980.
4. Чеботин В.Н. Химическая диффузия в твердых телах. М.: Наука, 1989.
5. Shishkin N.Y., Cherkasov V.A., Zharsky I.M. Adsorption-desorption of Oxygen on SnO₂ - CuO Thin Films by Magnetron Sputtering // Proc. 13th Europ. Conf. on Solid State Trans. Switz. 2000.
6. Shishkin N.Y., Zharsky I.M. TIN DIOXIDE DOPED THIN FILMS SENSOR PROPERTIES // Proc. 13th Europ. Conf. on Solid State Trans. Switz. 2000.