

отработанных электролитов цинкования / В. И. Чепрасова, О. С. Залыгина // Природные ресурсы. – 2018. – №2. – С. 129–137.

УДК 546.824.31

Л.П. Милешко,

В.А. Милашич

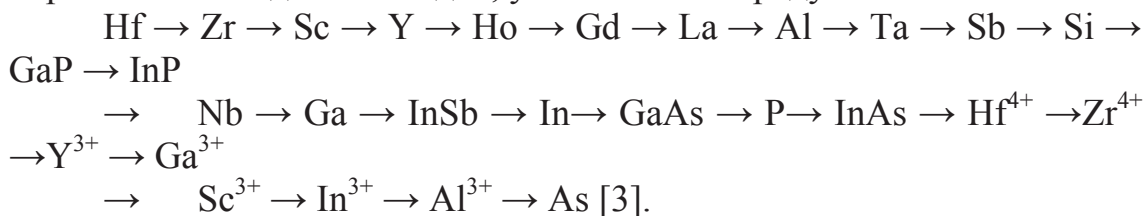
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ ФОРМИРОВАНИЯ АНОДНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Пленки оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ), формируемые электролитическим анодированием, электронно-лучевым испарением, реактивным и ВЧ распылением, уже давно применяются в качестве диэлектриков интегральных микросхем [1].

В одной из первых работ по анодному окислению иттрия [2] использовался электролит, состоящий из 15%-ного раствора пентабората аммония и раствора этиленгликоля в воде, но роль компонентов в анодном процессе не рассматривалась.

Ранее нами было установлено, что реакционная способность металлов и полупроводников по отношению к гидроксид-ионам, являющимся основными поставщиками кислорода от добавок воды на образование анодных оксидов, уменьшается в ряду:



В связи с этим, целью настоящей работы является качественный анализ

влияния отдельных компонентов электролитов на состав анодных оксидов РЗЭ.

Как известно, термодинамический анализ реакций анодного окисления металлов и полупроводников в электролитах позволяет прогнозировать роль различных компонентов электролитов в процессах роста анодных оксидных пленок (АОП) [4]. В классической электрохимии оценка возможности участия ионов в электродных реакциях производится по величине стандартного электродного потенциала (СЭП). Определение СЭП для электродов, отделенных анодными оксидами смешанных составов от многокомпонентных

электролитов, содержащих органический растворитель с добавками воды, является сложной проблемой, которая до сих пор не решена. Кроме того, так как электродный потенциал системы анод – анодный оксид зависит от активности индивидуальных ионов, то он не имеет определенного термодинамического значения. Поскольку же анодные реакции протекают на межфазных границах, то применение классического подхода представляется неправомерным.

Впервые термодинамическая оценка действия легирующих добавок, содержащихся в танталовом аноде, была проведена Ю. П. Шишкиным [5].

В [6] были созданы предпосылки для построения фундаментальной теории, описывающей физико-химический механизм введения легирующей примеси в состав анодной пленки в процессе электролитического анодирования, что открывает перспективы для эффективного применения АОП как нового материала нанoeлектроники.

Как и в [7] для термодинамической оценки осуществимости анодных реакций был принят обычный критерий – абсолютная величина изменения энергии Гиббса:

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - 298,15 \cdot \Delta S_{298}^{\circ} < 0,$$

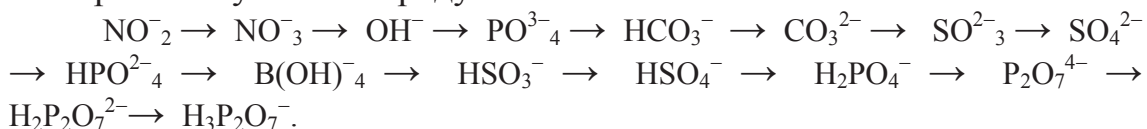
где: ΔH_{298}° – изменение стандартной энтальпии; ΔS_{298}° – изменение стандартной энтропии.

Изменение термодинамических характеристик $Y(\Delta H_{f,298}^{\circ}$ и $S_{298}^{\circ})$ рассчитывалось по обобщенному уравнению [8]:

$$\Delta Y = \sum_{i=1}^i \nu' Y'_i - \sum_{i=1}^i \nu Y_i,$$

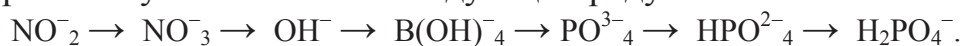
где Y'_i – мольное значение термодинамической функции вещества, относящегося к продуктам реакции, а Y_i – соответствующее значение для вещества, относящегося к реагентам; ν'_i , ν_i – стехиометрические коэффициенты соответственно продуктов и реагентов.

Установлено, что реакционная способность иттрия по отношению к анионам электролитов убывает в ряду:



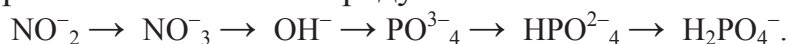
При этом в зависимости от природы анионов в состав АОП иттрия могут входить легирующие добавки S, C, S₄, V₂O₃, P₂O₅, P, V и SO₃.

Реакционная способность гольмия по отношению к анионам электролитов уменьшается в следующем ряду:



При этом в зависимости от природы анионов в состав АОП гольмия могут входить легирующие добавки V₂O₃, P₂O₅, P и V.

Реакционная способность гадолиния по отношению к анионам электролитов снижается в ряду:



При этом в зависимости от природы анионов в состав АОП гадолиния могут входить легирующие добавки P₂O₅ и P.

Реакционная способность лантана по отношению к анионам электролитов убывает в ряду:



Причем, в зависимости от природы анионов в состав АОП La могут входить легирующие добавки S и SO₃.

Таким образом, построены термодинамические модели процессов получения анодных оксидов Y, Ho, Gd и La, которые позволяют прогнозировать их состав в зависимости от применяемых электролитов, содержащих те или иные компоненты.

Определена реакционная способность редкоземельных элементов по отношению к анионам электролитов.

Установлено, что в состав анодных оксидных пленок иттрия, гольмия, гадолиния и лантана могут входить легирующие добавки согласно с природой анионов, которые поставляются компонентами электролитов.

Результаты моделирования позволят осуществлять целенаправленный выбор компонентных составов электролитов для получения АОП РЗЭ заданного состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шнаревич Е.И., Рыбинский О.А., Злобин В.А. Диэлектрики интегральных схем. М., «Энергия». 1975. 120 с.
2. Goldstein R.M. Thin films yttrium oxide capacitors // Electrochem. Technol. 1968. V.6. №5-6. PP. 186-191.
3. Милешко Л.П., Авдеев С.П., Никитенко В.А. Электролитическое анодирование полупроводников типа A^{III}B^V,

имплантированных вентильными металлами // Физика и химия обработки материалов. – 2008. – № 1. – С. 55-59.

4. Милешко Л.П. Термодинамический анализ реакций анодного окисления металлов и полупроводников в электролитах // В книге: Sviridov Readings 2018 8th International Conference on Chemistry and Chemical Education : Book of Abstracts. Minsk, 2018. С. 165-166.

5. Шишкин Ю.П. Некоторые закономерности, связывающие физиико-химические и диэлектрические свойства веществ // Электронная техника. Сер.5. Радиодетали. 1972. Вып.2 (27). С. 63-69.

6. Mileshko L.P. Doped Anodic Oxide Films Obtained on Silicon and Silicon Compounds: Preparation, Properties, and Application // Inorganic Materials. 2009. Vol. 45. No.13. - PP. 1494-1510.

7. Милешко Л.П., Королев А.Н. Электроника анодных оксидных пленок кремния и его соединений, формируемых в легирующих электролитах. Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ. 2009. 186 с.

8. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. – М.: Металлургия. 1985. 136 с.

УДК 547.26:621.384.5

Р.В. Якушин¹, доцент, к-т техн. наук,
А.В. Перфильева¹, с.н.с., к-т техн. наук,
Н.Я. Подхалюзина¹, доцент, к.хим. наук,
В.А. Бродский¹, доцент, к.хим. наук,
А.В. Чистолинов², с.н.с.
¹РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва,
²ОИВТ РАН, Москва

ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА С ЖИДКИМ КАТОДОМ

Окисление органических веществ в разряде постоянного тока с жидким катодом является перспективным объектом исследования воздействия высокоэнергетических полей на вещество. В частности, вызывают интерес процессы окислительной деструкции, а также модификация органических веществ, растворенных в обрабатываемом растворе.

Метод возбуждения неравновесной низкотемпературной плазмы тлеющего разряда заключается в создании потенциала постоянного напряжения между электродом и поверхностью жидкости, являющейся катодом. Плазма электроразряда позволяет генерировать высокоактивные ОН-радикалы, способные диффундировать через границу раздела фаз и взаимодействовать с веществами,