

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Анодные оксидные пленки (АОП) широко применяются в технологии полупроводников и твердотельных наноструктур [1]. Как известно, термодинамический анализ реакций анодного окисления металлов и полупроводников в электролитах позволяет прогнозировать роль различных компонентов электролитов в процессах роста АОП. Методика записи уравнений анодных реакций и применение метода термодинамического анализа химических реакций для электрохимических реакций была предложена Милешко Л.П. в 1989 году [2]. Впервые термодинамический анализ влияния легирующих добавок, содержащихся в танталовом аноде, был проведен Ю.П. Шишкиным [3]. Авторы [4] проводили выбор наиболее вероятной реакции анодного окисления силицидов Ti, Cr, Co, Ni и Zr по величине изменения стандартной энтальпии  $\Delta H_{298}^{\circ}$ . В классической электрохимии оценка возможности участия ионов в электродных реакциях производится по величине стандартного электродного потенциала (СЭП) [5]. Поскольку рассматриваемые ниже реакции протекают на межфазных границах, то применение классического подхода представляется неправомерным. В связи с этим, для термодинамической оценки осуществимости анодных реакций нами был принят обычный и более точный критерий – отрицательное значение изменения энергии Гиббса:

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

где  $\Delta S_{298}^{\circ}$  – изменение стандартной энтропии. Целью настоящей работы является определение термодинамических функций реакций получения анодных оксидных пленок в нитратных электролитах на основе органических растворителей с добавками воды. Изменение термодинамических характеристик  $Y(\Delta H_{f,298}^{\circ} \text{ и } S_{298}^{\circ})$  рассчитывалось по обобщенному уравнению :

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

где  $Y'_i$  – мольное значение термодинамической функции вещества, относящегося к продуктам реакции, а  $Y_i$  – соответствующее значение для вещества, относящегося к реагентам;  $\nu'_i$ ,  $\nu_i$  –

стехиометрические коэффициенты соответственно продуктов и реагентов.

Таблица 1

Термодинамические функции реакций анодного окисления металлов и полупроводников в нитратных электролитах

№ n/n	Уравнение реакции	$-\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$\Delta S_{298}^0$ , Дж/(К·моль)	$-\Delta G_{298}^0$ , кДж/моль
1	$\text{SiC} + \frac{4}{3}\text{NO}_3^- = \text{SiO}_2 + \frac{2}{3}\text{N}_2 + \text{CO}_2 + \frac{4}{3}\text{e}^-$	956,3	209,0	1019
2	$\text{Hf} + \text{NO}_3^- = \text{HfO}_2 + \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{e}^-$	910,1	91,91	937,5
3	$\text{Zr} + \text{NO}_3^- = \text{ZrO}_2 + \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{e}^-$	893,2	87,51	919,3
4	$\text{GaP} + 2\text{NO}_3^- = \frac{1}{2}\text{Ga}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_5 + \frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{NO}_2^-$	878,1	-7,095	876,0
5	$\text{Sc} + \frac{1}{2}\text{NO}_3^- = \frac{1}{2}\text{Sc}_2\text{O}_3 + \frac{1}{4}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{e}^-$	850,3	-9,496	847,5
6	$\text{Y} + \frac{1}{2}\text{NO}_3^- = \frac{1}{2}\text{Y}_2\text{O}_3 + \frac{1}{4}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{e}^-$	848,8	-7,996	846,4
7	$\text{Ho} + \frac{1}{2}\text{NO}_3^- = \frac{1}{2}\text{Ho}_2\text{O}_3 + \frac{1}{4}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{e}^-$	836,8	-9,096	834,1
8	$\text{InP} + 2\text{NO}_3^- = \frac{1}{2}\text{In}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_5 + \frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{NO}_2^-$	814,2	-6,445	812,2
9	$\text{Gd} + \frac{1}{2}\text{NO}_3^- = \frac{1}{2}\text{Gd}_2\text{O}_3 + \frac{1}{4}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{e}^-$	806,3	-5,796	804,6
10	$\text{La} + \frac{1}{2}\text{NO}_3^- = \frac{1}{2}\text{La}_2\text{O}_3 + \frac{1}{4}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{e}^-$	793,8	-6,446	791,9
11	$\text{Ta} + \text{NO}_3^- = \frac{1}{2}\text{Ta}_2\text{O}_5 + \frac{1}{2}\text{N}_2\text{O} + \text{e}^-$	775,1	13,61	779,2
12	$\text{Si} + \frac{2}{3}\text{NO}_3^- = \text{SiO}_2 + \frac{1}{3}\text{N}_2 + \frac{2}{3}\text{e}^-$	763,9	10,59	767,1
13	$\text{Ti} + \text{NO}_3^- = \text{TiO}_2 + \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{e}^-$	731,6	95,43	760,1
14	$\text{Al} + \frac{1}{2}\text{NO}_3^- = \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{1}{4}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{e}^-$	734,3	-16,09	729,5
15	$\text{Nb} + \text{NO}_3^- = \frac{1}{2}\text{Nb}_2\text{O}_5 + \frac{1}{2}\text{N}_2\text{O} + \text{e}^-$	700,6	15,61	705,3

16	$\text{InSb} + 2\text{NO}_3^- = \frac{1}{2}\text{In}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{Sb}_2\text{O}_5 + \frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{NO}_2^-$	625,9	-25,62	618,3
17	$\text{GaAs} + 2\text{NO}_3^- = \frac{1}{2}\text{Ga}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{As}_2\text{O}_5 + \frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{NO}_2^-$	622,7	-23,92	615,5
18	$\text{InAs} + 2\text{NO}_3^- = \frac{1}{2}\text{In}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{As}_2\text{O}_5 + \text{N}_2 + \text{NO}_2^-$	557,4	-24,07	550,2
19	$\text{Mg} + \text{NO}_3^- = \text{MgO} + \text{NO}_2^-$	498,7	-13,26	494,7
20	$\text{Ge} + 2\text{NO}_3^- = \text{GeO}_2 + 2\text{NO}_2^-$	349,1	8,85	357,7

Как следует из табл. 1, реакционная способность анодируемых материалов по отношению к нитрат-аниону, убывает в ряду: SiC → Hf → Zr → GaP → Sc → Y → Ho → InP → Gd → La → Ta → Si → Ti → Al → Nb → InSb → GaAs → InAs → Mg → Ge.

Таблица 2. – Термодинамические функций анодных реакций взаимодействия металлов и полупроводников с гидроксид-ионом

№ n/n	Уравнение реакции	$-\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$\Delta S_{298}^0$ , Дж/(К·моль)	$-\Delta G_{298}^0$ , кДж/моль
1	$\text{Hf} + 2\text{OH}^- = \text{HfO}_2 + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	657,4	121,0	693,5
2	$\text{Zr} + 2\text{OH}^- = \text{ZrO}_2 + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	640,5	116,6	675,3
3	$\text{Sc} + \frac{3}{2}\text{OH}^- = \frac{1}{2}\text{Sc}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	608,9	82,6	633,6
4	$\text{Y} + \frac{3}{2}\text{OH}^- = \frac{1}{2}\text{Y}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	607,4	84,10	632,5
5	$\text{Ho} + \frac{3}{2}\text{OH}^- = \frac{1}{2}\text{Ho}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	595,4	83,0	620,2
6	$\text{Gd} + \frac{3}{2}\text{OH}^- = \frac{1}{2}\text{Gd}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	564,9	86,30	590,7
7	$\text{La} + \frac{3}{2}\text{OH}^- = \frac{1}{2}\text{La}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	552,4	85,65	578,0
8	$\text{Ti} + 2\text{OH}^- = \text{TiO}_2 + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	478,9	124,5	516,0
9	$\text{Al} + \frac{3}{2}\text{OH}^- = \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	492,9	76,01	515,6
10	$\text{Ta} + \frac{5}{2}\text{OH}^- = \frac{1}{2}\text{Ta}_2\text{O}_5 + \frac{5}{2}\text{H}^+ + 5\text{e}^-$	448,4	161,5	496,5
11	$\text{Si} + 2\text{OH}^- = \text{SiO}_2 + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	442,1	133,4	481,9
12	$\text{SiC} + 4\text{OH}^- = \text{SiO}_2 + \text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 8\text{e}^-$	312,7	454,6	448,3
13	$\text{Nb} + \frac{5}{2}\text{OH}^- = \frac{1}{2}\text{Nb}_2\text{O}_5 + \frac{5}{2}\text{H}^+ + 5\text{e}^-$	373,9	163,5	422,6
14	$\text{Mg} + \text{OH}^- = \text{MgO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	371,5	47,0	385,5

15	$\text{GaP} + 4\text{OH}^- = \frac{1}{2}\text{Ga}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_5 + 4\text{H}^+ + 8\text{e}^-$	268,1	258,2	345,1
16	$\text{InP} + 4\text{OH}^- = \frac{1}{2}\text{In}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_5 + 4\text{H}^+ + 8\text{e}^-$	204,2	258,9	281,4
17	$\text{GaAs} + 3\text{OH}^- = \text{Ga}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	113,2	197,3	172,0
18	$\text{InSb} + 3\text{OH}^- = \frac{1}{2}\text{In}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	96,53	190,9	153,4
19	$\text{Ge} + 2\text{OH}^- = \text{GeO}_2 + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	94,62	129,4	133,2
20	$\text{InAs} + 3\text{OH}^- = \frac{1}{2}\text{In}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	47,93	197,2	106,7

В данном случае, реакционная способность анодируемых материалов по отношению к гидроксид-иону уменьшается в ряду: Hf → Zr → Sc → Y → Ho → Gd → La → Ti → Al → Ta → Si → SiC → Nb → Mg → GaP → InP → GaAs → InSb → Ge → InAs.

Таким образом, установлены термодинамические закономерности анодного взаимодействия металлов и полупроводников с компонентами нитратных электролитов на основе органических растворителей, например, этиленгликоля с добавками воды, являющейся поставщиком гидроксид-ионов. Поставщиками нитрат-анионов могут являться электропроводящие добавки нитратов калия или аммония.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гаврилов С.А., Белов А.Н. Электрохимические процессы в технологии микро- и нанoeлектроники: учеб пособие. М.: Высшее образование, 2009.
2. Милешко Л.П., Никитенко В.А., Сорокин И.Н., Шауцуков А.Т. Влияние ионного легирования полупроводников на кинетику формирования и свойства анодных оксидных пленок // Тез. докл. всесоюзный конф. "Ионно-лучевая модификация материалов". Каунас: КПИ, 1989. С.7.
3. Шишкин Ю.П. Некоторые закономерности, связывающие физиико-химические и диэлектрические свойства веществ // Электронная техника. Сер.5. Радиодетали. 1972. Вып.2 (27). С. 63-69.
4. Strydom W.J., Lombaard J.C. and Pretorius R. Low temperature formation of insulating layers on silicides by anodic oxidation // Solid-State Electronics. 1987. V.30. № 9. P. 947- 951.
5. Харин А.Н., Катаева Н.А., Харина Л.Т. Курс химии. М: Высш. школа, 1983.