

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ТОКА  
НА ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЮ РЕНИЯ

В электрохимической технологии тонкопленочных покрытий вопросам получения пленок тугоплавких металлов уделяется серьезное внимание [1]. Однако для некоторых металлов имеется чрезвычайно малый объем экспериментальных исследований, что затрудняет создание технологии высококачественных покрытий. К таким металлам относится рений. К настоящему времени показана лишь принципиальная возможность его получения, систематические же исследования по кинетике роста, структуре и свойствам отсутствуют. К тому же имеющиеся данные получены при осаждении на металлические, в основном медные электроды, хотя в последние годы значительно возрос интерес к нанесению тугоплавких материалов на полупроводниковые катоды.

Качество получаемых слоев в значительной степени определяется рядом технологических факторов, важнейшим из которых является плотность тока. Кроме того, характеристики пленочных покрытий в сильной степени определяются начальной стадией электрокристаллизации, т.е. особенностями зародышеобразования на поверхности катода.



В связи с вышесказанным целью настоящей работы явилось исследование влияния плотности тока на электрокристаллизацию рения, осаждаемого на кремниевые подложки.

В качестве рабочего раствора использовали водный раствор следующего состава: перренат аммония ХЧ - 25 г/л, сернокислый аммоний ХЧ - 10 г/л, фтористый аммоний ОСЧ - 30 г/л, плавиковая кислота ОСЧ - до рН = 1. Рабочая температура раствора составляла 20° С.

Данный раствор приготавливали следующим образом. В 600 мл бидистиллированной воды при температуре 70°С растворяли перренат аммония и сернокислый аммоний. Отдельно, в 200 мл воды при 20°С растворяли фтористый аммоний. Затем оба раствора смешивали и после охлаждения до 20°С рН среды доводили до единицы, а объем до 1000 мл. В качестве рабочего электрода (катода) использовали электронный кремний марки КЭФ-0,02, прошедший химико-динамическую полировку и защищенный от воздействия атмосферы пиролитической двуокисью кремния. Двуокись кремния стравливали в рабочем растворе при пятиминутной выдержке без подачи поляризующего тока. В качестве вспомогательного служил платиновый электрод ЭПВ-1-100, электродом сравнения - хлор-серебряный ЭПВ-1МЗ. Поляризацию рабочего электрода осуществляли с помощью потенциостата П-5827, контроль потенциала - потенциометром КСП-4. Для исследования структуры пленок рения применялся электронный микроскоп ЭММА-2 на просвет; причем толщина пленок во всех случаях составляла около 200 Å. При оценке химического состава использовали дифрактометрический метод.

На рис. 1 представлены зависимости "перенапряжение-время" для различных плотностей поляризующего тока. Как видно из рисунка, зависимость перенапряжения от времени носит экстремальный характер, что, как известно, характеризует процесс зародышеобразования на чужеродной подложке. Характерно, что при небольших плотностях тока ширина пика перенапряжения, измеренная на уровне  $0,8 \eta_{\max}$ , составляет 2-5 с, а при больших плотностях она возрастает до 10-15 с.

Используя зависимость максимального перенапряжения от плотности тока, а также учитывая выход реакции по току, по предложенной в работе [2] методике рассчитали энергию зародышеобразования  $E_3$  для различных плотностей тока  $j$ . Зависимость  $E_3$  от  $j$  представлена на рис. 2.

Совместный анализ приведенных зависимостей (см. рис. 1 и 2) позволил сделать вывод о сложности механизма и характере



ра электрокристаллизации рения, объясняемых только с учетом адсорбционно-ингибирующих явлений на поверхности растущей фазы [1].

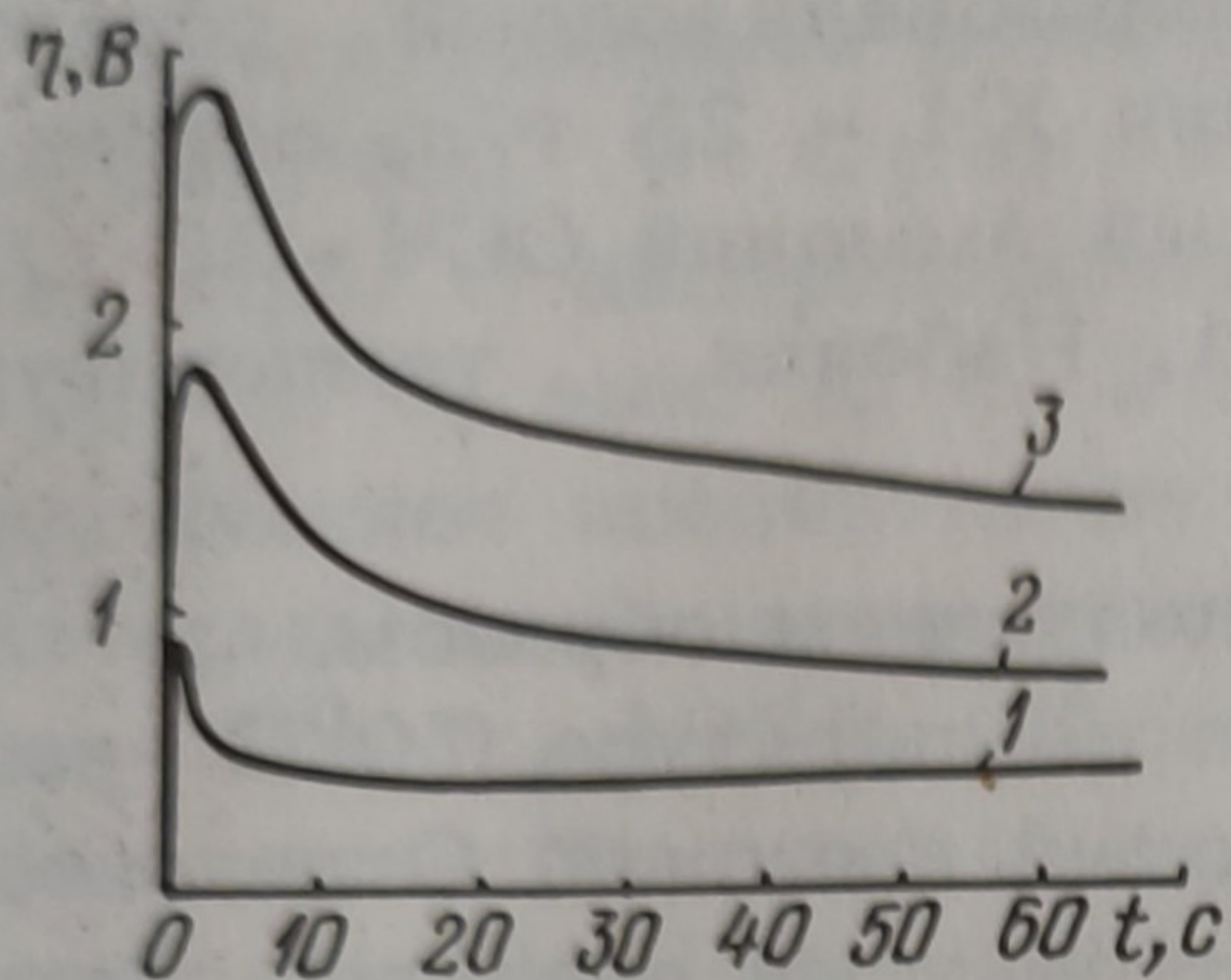


Рис. 1. Зависимость перенапряжения рабочего электрода от времени при постоянной плотности тока:

1 —  $50 \text{ mA/cm}^2$ ; 2 —  $100$ ; 3 —  $180 \text{ mA/cm}^2$ .

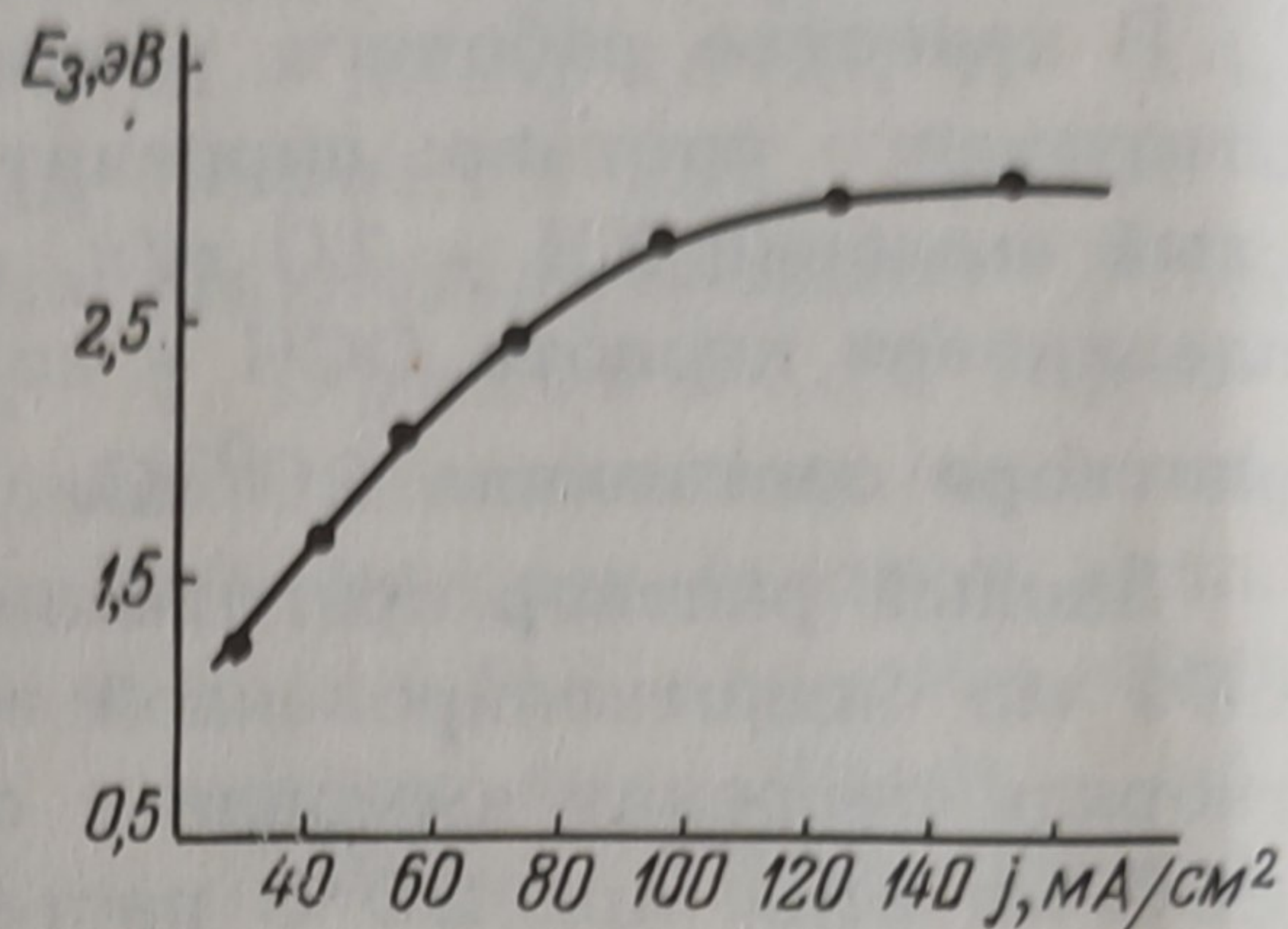


Рис. 2. Зависимость энергии зародышеобразования рения на кремнии от плотности поляризующего тока.

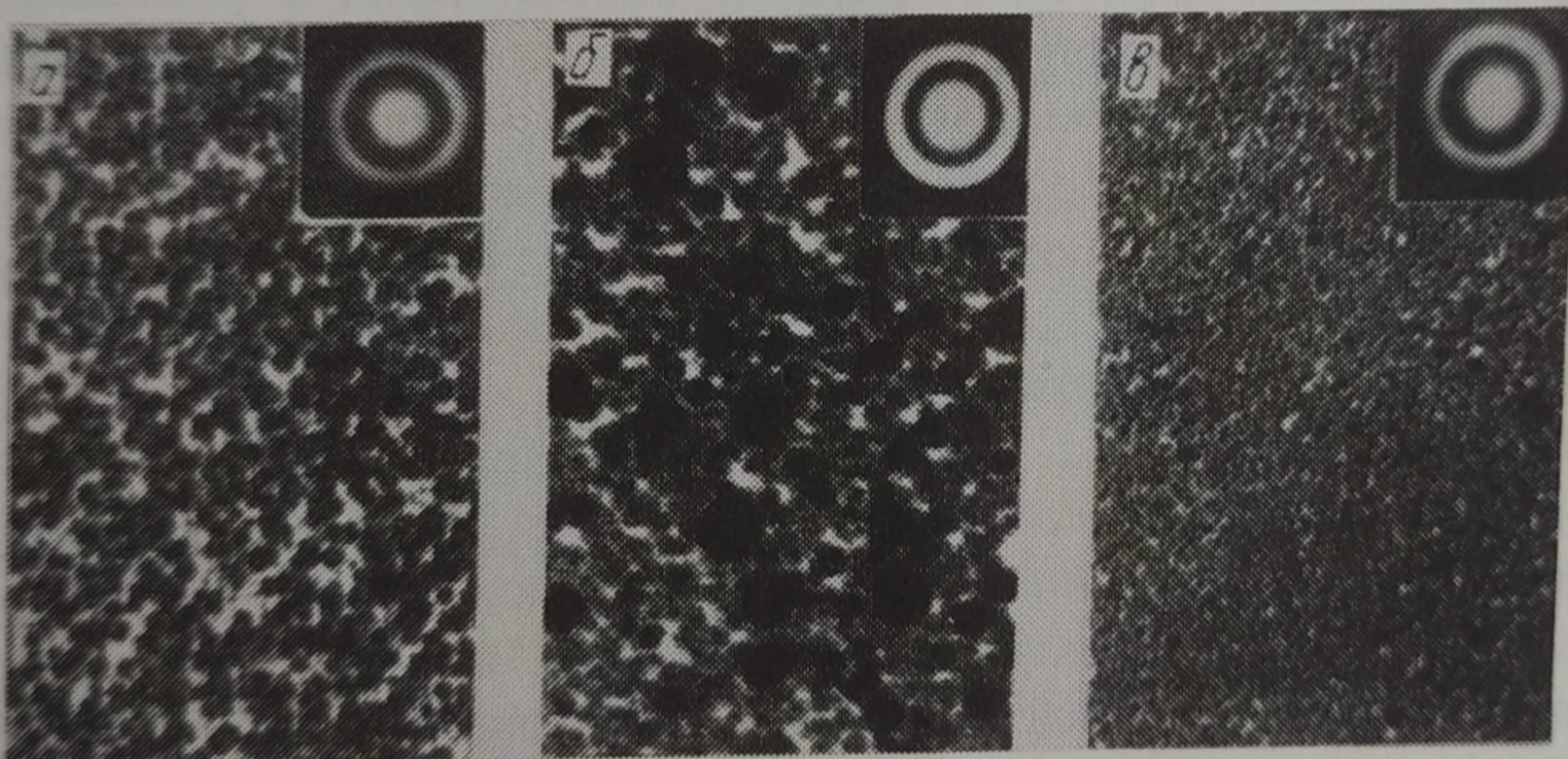


Рис. 3. Микрофотографии и электронограммы пленок рения на кремнии КЭФ-0,02 при плотности тока:  
а —  $50 \text{ mA/cm}^2$ ; б —  $100$ ; в —  $180 \text{ mA/cm}^2$ .

Рост энергии зародышеобразования при увеличении плотности поляризующего тока можно объяснить изменением химического состава растущей пленки. Так, при плотностях тока до  $100 \text{ mA/cm}^2$  в осадке существенную долю занимают невосстановленные формы рения. При больших плотностях тока состав осадка облагораживается, количество окисных форм рения уменьшается.

На рис. 3 приведены микрофотографии и электронограммы слоев рения, полученные при различных плотностях тока.



Рениевый осадок, полученный при небольших плотностях тока (порядка 40–80 мА/см<sup>2</sup>) представляет собой совокупность округлых зерен, слабо связанных друг с другом и поэтому образующих большое количество сквозных пор диаметром до 2000 Å. Размер зерен лежит в пределах 500 Å. При увеличении плотности тока до 100 – 140 мА/см<sup>2</sup> размер зерен несколько возрастает – до 600–800 Å, а размер пор практически не изменяется. Одновременно появляются плотные образования (черные зерна на рис 3,б) с размером до 1500 Å.

Пленка рения, полученная при плотности тока около 200 мА/см<sup>2</sup>, представляет собой плотное мелкозернистое покрытие с размером зерен менее 50 Å. Приведенные электронограммы свидетельствуют о том, что при любых режимах электролиза пленки рения имеют псевдокристаллическую структуру.

Изменение характера рениевого осадка при изменении плотности тока можно понять, если учесть, что при восстановлении на катоде могут происходить следующие реакции: 1) восстановление рения из семивалентного состояния до состояния с валентностью 6 или 4 [3] (при этом энергия активации процесса должна быть относительно небольшой); 2) восстановление рения до состояния с нулевой валентностью (энергия активации должна быть максимальной); 3) окисление рения из состояния с нулевой валентностью до низших валентностей за счет адсорбции кислорода, присутствующего в рабочем растворе; 4) ингибирующая адсорбция прочих компонентов раствора.

При малых плотностях тока (порядка 40 мА/см<sup>2</sup>) электроосаждение рения связано с образованием преимущественно окисных форм рения. При этом энергия зародышеобразования невелика ( $E \sim 1$  эВ). При увеличении плотности тока до 80 мА/см<sup>2</sup>, т.е. в два раза, энергия зародышеобразования также возрастает в два раза. Следовательно, увеличение степени пресыщения в системе "раствор – поверхность катода" за счет увеличения плотности тока компенсируется возрастанием энергии зародышеобразования и размер зерен при этом почти не меняется. При плотности тока около 100 мА/см<sup>2</sup> становится возможным восстановление рения до состояния с нулевой валентностью и образование при этом зерен чистого металла. Однако относительный вклад пассивирующих реакций по механизмам 3 и 4 еще высок, поскольку скорость роста осадка невелика. Расчет показывает, что образование одноатомного слоя из рабочего раствора при плотности тока 100 мА/см<sup>2</sup> происходит за время порядка  $10^{-3}$  с; такую же величину составляет и время пас-



сивации этого слоя [1]. При увеличении плотности тока от 120 до 200 мА/см<sup>2</sup> энергия зародышеобразования практически не меняется. Следовательно, степень пресыщения в системе возрастает, а относительный вклад пассивационных процессов уменьшается; возрастают скорость осаждения и выход реакции по току. При этом размер зерен в осадке уменьшается, а состав осадка облагораживается.

Проведенные исследования показали, что процесс зародышеобразования рения на кремнии марки КЭФ-0,02 носит сложный характер, а структура осадка существенным образом зависит от плотности катодного тока. Это связано с неодинаковым вкладом пассивационных процессов и различием в механизме электрокристаллизации при изменении плотности катодного тока.

#### Л и т е р а т у р а

1. Ваграмян А.Т., Жамагорцяни М.А. Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция. - М., 1969, с.176.
2. О применении метода гальваностатического включения при исследовании электрокристаллизации на чужеродной подложке / В.М.Рудой, В.Н.Самойленко, Э.В.Канслер, А.И.Левин, - Электрохимия, 1975, 11, №4, с. 566.
3. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. - Л., 1977, с. 307.