

УДК 620.197.6;653.584

ВІЗУАЛІЗАЦІЯ МЕТОДОМ ХЕМОГРАФІЇ ПРОЦЕСІВ ОКИСЛЕННЯ КРЕМНІЮ В ЕЛЕКТРОЛІТІ

Єлізаров О.І., д. ф-м. н., проф., Журав В.В., асп.

Кременчуцький державний політехнічний університет

імені Михайла Остроградського

39614 г. Кременчук Першотравнева, 20

E-mail: fizika@polytech.poltava.ua

Показана возможность использования хемографического эффекта для визуализации электродных явлений на поверхности кремния, помещенного в электролит.

Ключевые слова: катодная защита, хемографический эффект, окисление.

In given article is shown possibility of the use chemography effect for visualization processes on electrode on surfaces Si placed in electrolyte.

Key words: cathode protection, chemography effect, oxidation.

Вступ. Кремній був і продовжує залишатись основним матеріалом, який використовують для створення елементної бази сучасної електроніки. При цьому поміж великої кількості операцій на шляху від монокристалу до мікросхеми чи батареї сонячних елементів у ланцюгу планарної технології широко використовується процес окислення поверхні кремнію чи металу в МОП-структурах. Якість отриманого оксиду часто визначає і якість кінцевого виробу.

Між тим, немало на перший погляд малозначущих факторів – присутність на стінках контейнера іонів Na^+ , наприклад, – суттєво впливають на динаміку формування оксидного шару і обумовлюють „нестійкість” технологічного циклу. Проблема ускладнює і відсутність єдиної точки зору на механізм термічного окислення поверхонь металів і кремнію (Si) зокрема. Для більш-менш задовільного теоретичного описання кінетики формування оксидних шарів доводиться враховувати багато факторів:

- дифузію заряджених частинок і нейтральних пар через об'єм нарощуваного шару до гетеромежі;
- ефект тунелювання електронів і утворення просторового заряду в області приповерхневого згину зон;
- зміну граничних концентрацій дифундуючих частинок залежно від товщини оксидного шару;
- особливості кінетики адсорбції дифузандів і т.і.

Окрім проблеми високотемпературного окислення Si та інших металів, залишається актуальною проблема боротьби з корозією металів – самовільного перетворення металу на його оксид. Добре відомо, що корозійні процеси, різноманітні за своїм проявом, мають загальну електрохімічну природу, а тому для боротьби з нею часто вдаються до катодного захисту металоконструкцій, що перебувають в середовищі електроліту – суцільного (морські платформи, реактори хімічної і харчової промисловості), чи несущільного, ґрунти наприклад (підземні трубопроводи і т. ін.) [1].

З огляду на сказане вважаємо за корисне розробку нових методів дослідження окреслених явищ. Представлена нижче робота висвітлює спробу застосувати хемографічний ефект для візуалізації електродних процесів окислення металів. Оскільки як низькотемпературне самовільне електролітичне, так і високотемпературне штучне окислення металів і Si зокрема єднає процес трансформації металу у власний оксид, то можна сподіватись на плідність використання хемографії як у першому, так і другому випадках.

Мета роботи. Дослідження можливості використання хемографічного ефекту для візуалізації електродних явищ на поверхні Si, що мають місце в суцільному електроліті.

Матеріали і результати досліджень. *Методика експерименту.* Метод хемографії базується на використанні фотоплівки як реєстратора хімічних гетерогенних процесів наднизької інтенсивності. Суть методу полягає в тому, що низка металів, контактуючи з фотопластинкою чи фотоплівкою, завдяки процесу окислення, створюють у фотошарі приховане зображення своєї поверхні не в світлових променях, а, так би мовити, „променях” одного з проміжних продуктів окисної хімічної реакції, а саме, атомарного водню. Після проявлення зображення стає видимим і відтворює поверхнево-просторову інтенсивність гетерогенної реакції окислення. Такі зображення називають хемограмами. Процес проявлення фотоплівки підсилює латентне зображення в 10^6 - 10^7 разів, що дозволяє спостерігати за перебігом багатьох окисно-відновних реакцій, зокрема, корозійних явищ на самих початкових стадіях їх зародження [2-4].

Оптична густина хемограм оцінювалась програмою *tm opti*. Оптична густина 100% відповідає контрольній частині досліджуваного зразка.

Кінетика електродного процесу в наших дослідках відслідковувалась наступним чином.

Вихідному стану поверхні досліджуваного зразка відповідала поверхня металу, тим чи іншим способом очищена від поверхневого оксиду. Далі електрод піддавався цілком певний час впливу електродного процесу, виступаючи у якості катода чи анода у тому чи іншому електроліті (рис. 1).

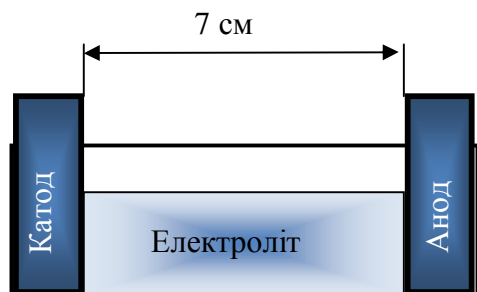


Рисунок 1 – Схема дослідження

Цей процес видозмінював стан поверхні електроду, впливав на її здатність до подальшого окислення уже під час хемографічної експозиції (контакту з фотоплівкою у водному середовищі), що і відтворювалось хемограмою. Загальна схема хемографічного дослідження показана на рис. 2. Саме за результатом окислення зразка під час хемографічної експозиції ми робили висновок про наслідки впливу на поверхню електроду електролітичної реакції катодного захисту чи анодного руйнування.

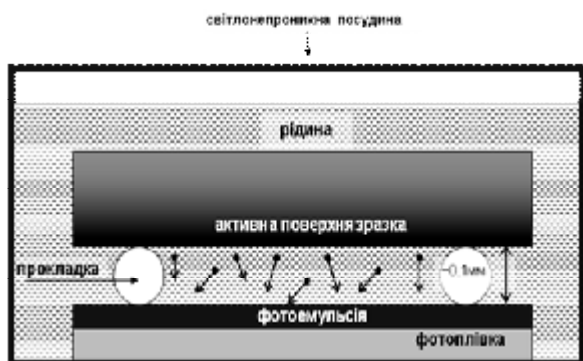


Рисунок 2 – Загальна схема хемографічного дослідження

Зразками дослідження були вибрані монокристали Si – як мономатеріал. Анодом слугували Si і сталь марки Ст.3 – залежно від варіації дослідження. Дані зразки поміщалися до половини в електроліт. Діаметр зразків становив 4 см. Верхня частина зразка перебувала в повітрі і була контрольною. Електроліт було вибрано дніпровську воду, іонний склад якої близький до складу ґрунтових вод; вода солоністю 10 г/л, що відповідає середній солоності Чорного моря; вода солоністю 40 г/л – середня солоність Червоного моря. Оскільки відсотковий склад розчинених в Світовому океані солей не залежить від географічних координат, для приготування подібних розчинів можна використовувати морську сіль будь-якого походження.

Окрім сольових, використовувались електроліти з різним *pH*.

Відмітимо спочатку притаманну Si особливість окислення його поверхні. Вона обумовлена високою чистотою матеріалу (концентрація домішок $n_{\text{дом}} < 10^{16} \text{ см}^{-3}$), досконалістю структури (монокристал) і полягає в координатно однорідній швидкості нарощування оксиду. Можливу неоднорідність зумовлюють виключно зовнішні фактори впливу на поверхню – неоднорідність обробки, локальне забруднення, неоднорідність підводу реагентів і відводу продуктів реакції і т.п. Отже, якщо вказані чинники впливу зведені до мінімуму, хемограми матимуть однотонний характер, і навпаки - будь-яку неоднотонність хемографічного зображення можна пов'язати з просторово неоднорідним впливом на поверхню Si зовнішнього характеру.

Розглянемо спочатку вплив фактору *pH* на процес окислення Si. На рис. 3 представлені зразки хемограм, які візуалізують цей процес, а на рис. 4 і 5 – дані графічної обробки хемограм для поверхонь катоду і аноду.

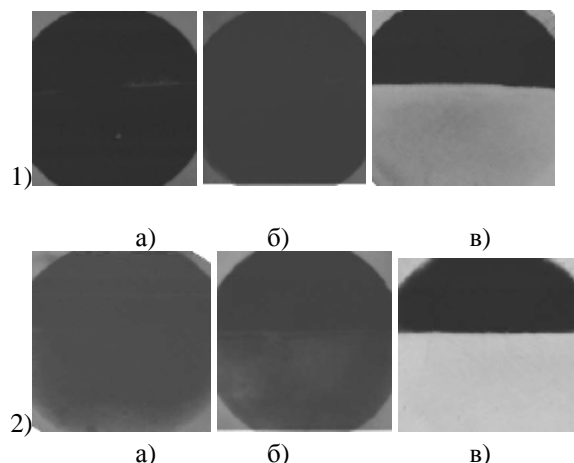


Рисунок 3 – Динаміка окислення Si за 10 хвилин: 1) катод; 2) анод
а) pH 5; б) pH 7; в) pH 7,5. Зображення негативне.

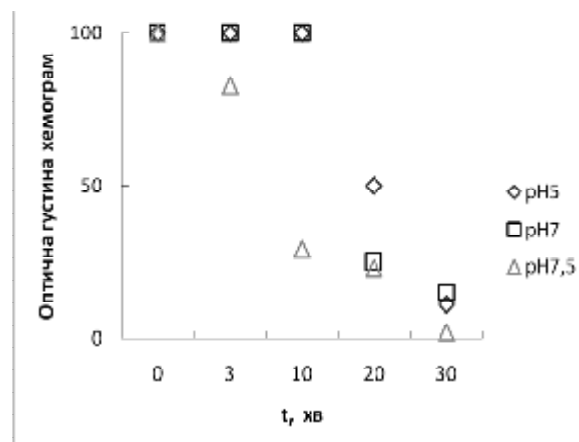


Рисунок 4 – Динаміка окислення катоду в середовищі з різним *pH* при напрузі 1 В (катод і анод використовувалися кремній)

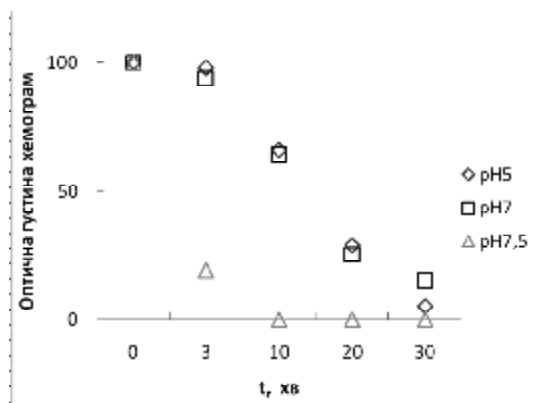


Рисунок 5 – Динаміка окислення аноду в середовищі з різним рН при напрузі 1 В (катод і анод використовувався кремній)

Наведені дані свідчать про різну динаміку утворення шару оксиду на електродах різної полярності: значно швидше окислюється анод, особливо у лужному середовищі. Швидке окислення аноду призводить до знеструмлення електролітичної комірки і, як наслідок цього, створення сприятливих умов для окислення катоду (рис. 4 і 5).

Рис. 6 і 7 відображають динаміку окислення катоду і аноду в середовищі з різною солоністю. Як і в першому випадку, хемограми (див. також рис. 8) свідчать про випереджаюче нарощування оксиду на аноді і знеструмлення комірки.

Рисунок 6 – Динаміка окислення катоду в середовищі з різною солоністю при напрузі 1 В (катод і анод використовувався кремній)

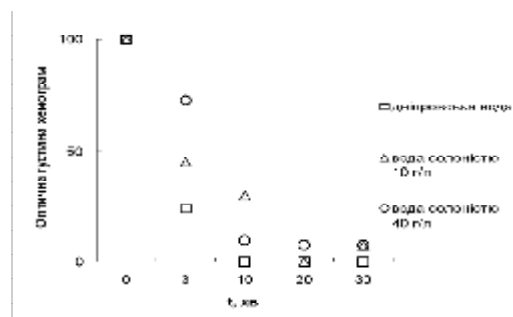


Рисунок 7 – Динаміка окислення аноду в середовищі з різною солоністю при напрузі 1 В (катод і анод використовувався кремній)

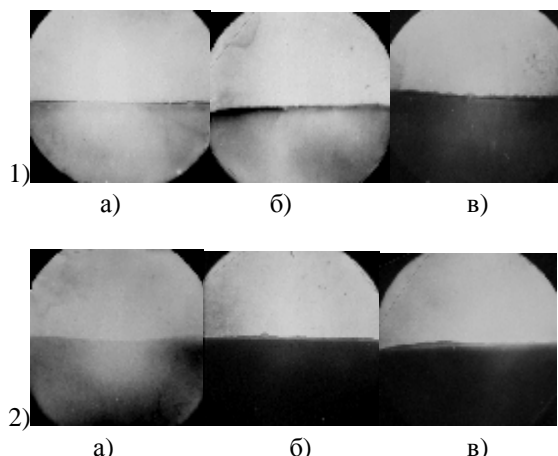


Рисунок 8 – Динаміка окислення Si.

1) катод; 2) анод.

а) 3 хвилини; б) 10 хвилин; в) 20 хвилин. Зображення позитивне

Після цього катод окислюється практично незалежно від аноду. Принципово інша ситуація виникає, якщо анод - Si замінити анодом - сталлю. У цьому випадку електролітичний струм є незмінним у часі (рис. 9,10,11), й таким чином, створюються умови для блокування електродною реакцією процесу окислення одного з електродів (катодний захист).

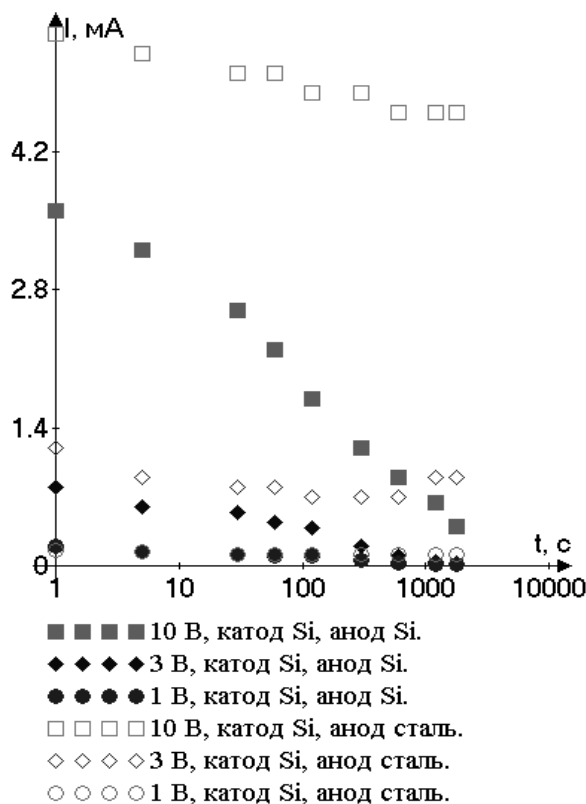


Рисунок 9 – Залежність сили струму, що протікає між катодом і анодом в дніпровській воді, від часу процесу окислення

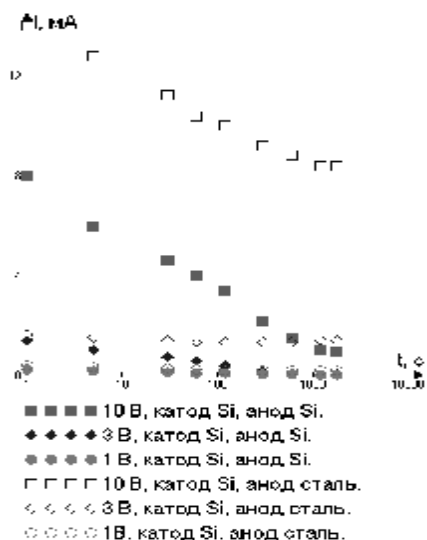


Рисунок 10 – Залежність сили струму, що протікає між катодом і анодом в воді солоністю 10 г/л

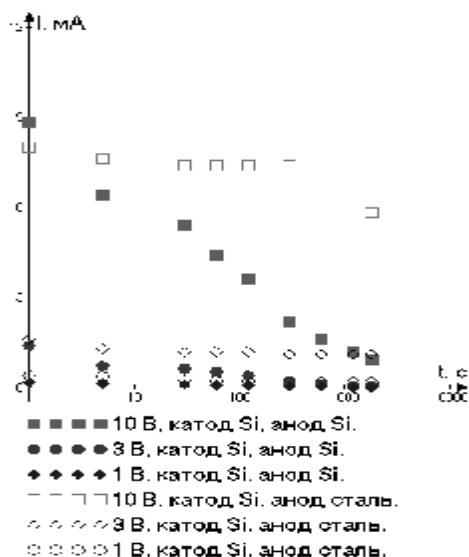


Рисунок 11 – Залежність сили струму, що протікає між катодом і анодом в воді солоністю 40 г/л

Хемограми катодно захищеної від окислення поверхні Si представлені на рис. 12.

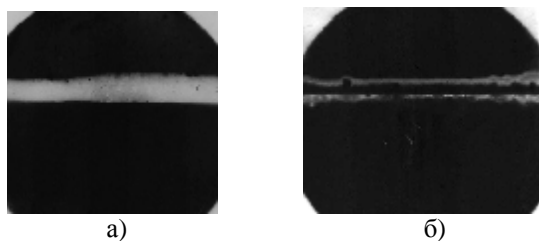


Рисунок 12 – Поверхня кремнію при катодному захисті протягом 1 години. Напруга захисту відносно мідно-сульфатного електрода порівняння становила: а) 0,4 В; б) 2,5 В. Зображення негативне. Як жертвний аноду використовувалася сталь Ст.3. Електроліт – вода солоністю 10 г/л.

Зображення свідчать про ефективність катодного захисту всієї зануреної в електроліт поверхні зразка. Проте ділянка меніска виявилась вразливою до окислення. Природно припустити, що цей ефект обумовлюють атмосферний кисень і специфіка електричного поля в області меніска. Рис. 13 відбиває стан поверхні аноду і свідчить про активність окислення сталі впродовж усього експерименту.

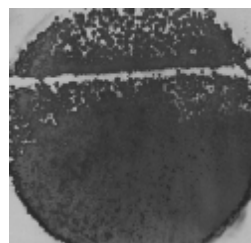


Рисунок 13 – Стан поверхні аноду.

Результат є цілком закономірним, адже виникаючий на поверхні анода окисел оксид заліза (III) Fe_2O_3 є рихлим і не блокує процесу подальшої корозії. Як і у випадку з катодом, хемограма анода реєструє специфіку електродної реакції в області меніска. Проте природа даного ефекту інша. Біла смужка на хемографічному зображенні поверхні заліза свідчить про пасивацію даної ділянки і відсутність на ній процесу корозії.

Висновки. В даній роботі представлено новий метод візуалізації окисних процесів на поверхні кремнію, в основі якого лежить хемографічний ефект. Позитив, отриманий при дослідженні низькотемпературного окислення Si, дозволяє сподіватися і на позитив застосування хемографії при дослідженні процесів високотемпературного окислення Si, і як наслідок, удосконалення технології виробництва широкого класу електронних приладів на його основі.

ЛІТЕРАТУРА

1. Середницький Я.А. Захист металоконструкцій в ґрунтах підвищеної корозійної активності// Українське матеріалознавство.- Львів: Наукове товариство ім. Т. Шевченка. – 1994. Т.1.- С.113-119.
2. Митрофанов В.В., Соколов В.И. О природе эффекта Рассела // ФТТ. – 1974. – Т. 16 (8). - С. 24-35.
3. Єлізаров О.І., Куц В.М., Сукачов О.В. Хемографія – новий метод спостереження хімічних реакцій в діапазоні наднизьких концентрацій реагентів // Збірник наукових праць КФ ХДПУ: 1995, Ч.1: С.187-192.
4. A.I. Yelizarov, A.V. Sukachov. New method for visualization Heterogeneous Reactions // Vacuum, - 1999. - V. 54, -P. 233-237.

Стаття надійшла 30.09.2008 р.
Рекомендовано до друку д.т.н., проф.
Шмандієм В.М.