

УДК 544.653.23
PACS number(s): 81.65.Mq

ВИКОРИСТАННЯ ХЕМОГРАФІЧНОГО ЕФЕКТУ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОДНИХ ПРОЦЕСІВ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНІЮ

О. Єлізаров, В. Журав

*Кременчуцький державний політехнічний університет імені Михайла Остроградського
вул Першотравнева, 20, 39614 Кременчук, Україна
e-mail: fizika@polytech.poltava.ua*

У статті показано можливість використання хемографічного ефекту для візуалізації електродних явищ на поверхні Si, поміщеного в електроді. Метод хемографії ґрунтується на використанні фотоплівки як реєстратора хімічних гетерогенних процесів наднизької інтенсивності. Суть методу полягає в тому, що деякі метали чи напівпровідники, контактуючи з фотопластинкою чи фотоплівкою, завдяки процесу окиснення створюють у фотошарі приховане зображення своєї поверхні. Після проявлення зображення стає видимим і відтворює поверхнево-просторову інтенсивність гетерогенної реакції окиснення. Це дозволяє спостерігати за перебігом багатьох окислювально-відновних реакцій, зокрема, корозійних явищ на початкових стадіях їх зародження.

Ключові слова: хемографічний ефект, окиснення, електроді.

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

Плівки SiO₂ у мікроелектронній промисловості одержують шляхом окиснення кремнію різними способами [1]:

- термічне окиснення (сухе, вологе, хлорне, пірогенне);
- анодне окиснення;
- піролітичне окиснення;
- плазмохімічне окиснення.

Між тим, немало на перший погляд малозначущих факторів – присутність на стінках контейнера іонів Na, наприклад – суттєво впливають на динаміку формування оксидного шару і зумовлюють “нестійкість” технологічного циклу. Проблему ускладнює і відсутність єдиного погляду на механізм термічного окиснення поверхонь металів і Si

зокрема. Для більш-менш задовільного теоретичного описання кінетики формування оксидних шарів доводиться враховувати багато чинників:

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

Окрім проблеми високотемпературного окиснення Si та інших металів, залишається актуальною проблема боротьби з корозією металів – самовільного перетворення металу на його оксид. Добре відомо, що корозійні процеси, різноманітні у своєму прояві, 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 несучільного, ґрунти наприклад (підземні трубопроводи і т. ін.) [2].

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

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

Метод хемографії ґрунтується на використанні фотоплівки як реєстратора хімічних гетерогенних процесів наднизької інтенсивності. Суть методу полягає в тому, що низька металів, контактуючи з фотопластинкою чи фотоплівкою, завдяки процесу окиснення створюють у фотошарі приховане зображення своєї поверхні не в світлових променях, а, так би мовити, “променях” одного з проміжних продуктів окислювальної хімічної реакції, а саме – атомарного водню. Після проявлення зображення стає видимим і відтворює поверхнево-просторову інтенсивність гетерогенної реакції окиснення. Такі зображення називають хемограмами. Процес проявлення фотоплівки підсилює латентне зображення в 10^6 – 10^7 разів, що дає змогу простежувати за перебігом багатьох окислювально-відновних реакцій, зокрема, корозійних явищ на початкових стадіях їхнього зародження [3, 4, 5].

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

Кінетику електродного процесу в наших дослідках відслідковували так. 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 як катод чи анод в тому чи іншому електроліті (рис. 1).

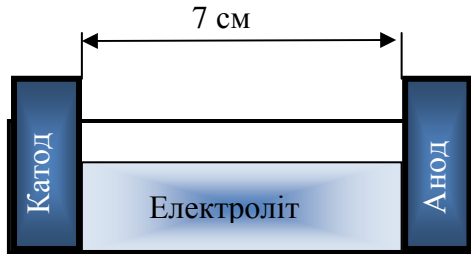


Рис. 1. Схема досліду

Як досліджувані зразки були вибрані монокристали *Si* – як мономатеріал. Анодом слугували *Si* і сталь марки *Ст. 3* – залежно від варіації досліду. Дані зразки поміщали до половини в електроліт. Діаметр зразків становив 4 см. Верхня частина зразка перебувала в повітрі і була контрольною. В якості електроліту 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 у 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*.

Зазначимо спочатку про притаманну *Si* особливість окиснення його поверхні. Вона

світлонепроникна посудина



Рис. 2. Загальна схема хемографічного досліду

зумовлена високою чистотою матеріалу (концентрація домішок $n_{\text{дом}} < 10^{16} \text{см}^{-3}$) і досконалістю структури (монокристал) і полягає в координатно однорідній швидкості нарощування оксиду. Можливу неоднорідність зумовлюють виключно зовнішні чинники впливу на поверхню – неоднорідність обробки, локальне забруднення, неоднорідність підводу реагентів і відводу продуктів реакції тощо. Отже, якщо ці 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.

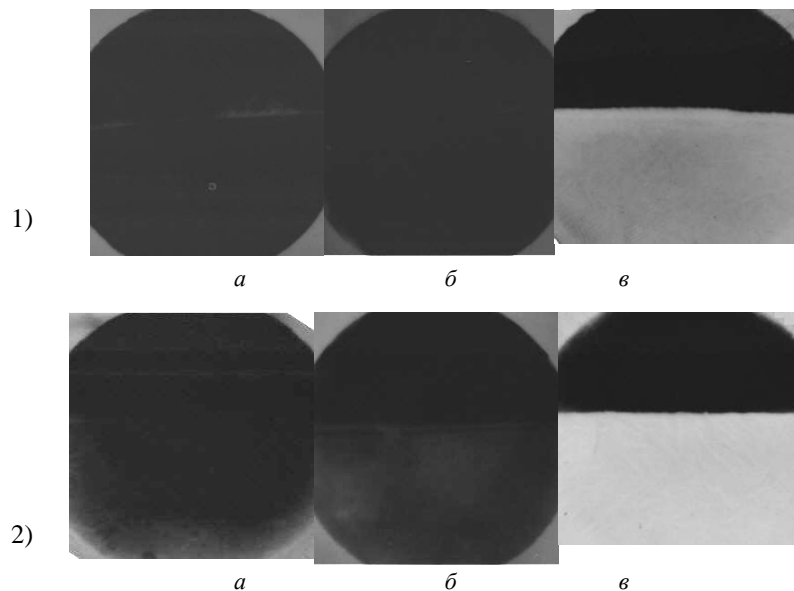


Рис. 3. Динаміка окиснення Si за 10 хв: 1) катод; 2) анод: a – рН 5; $б$ – рН 7; $в$ – рН 7,5. Зображення негативне

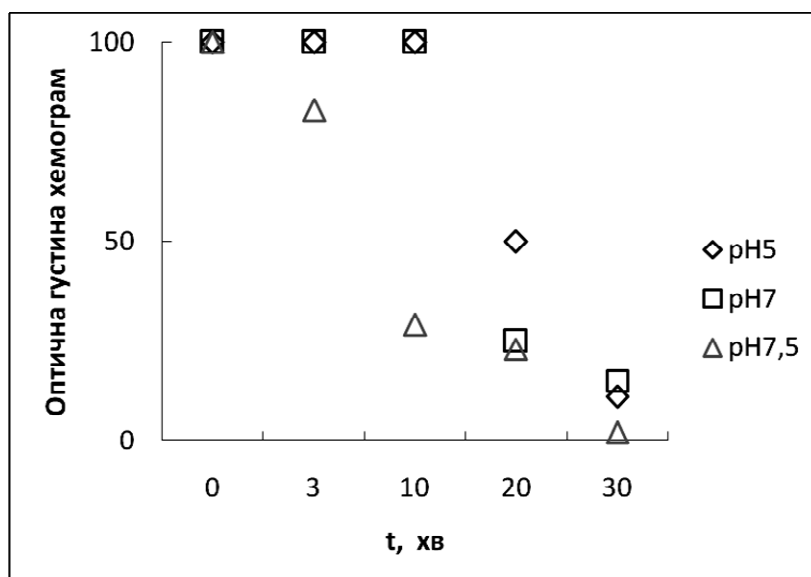


Рис. 4. Динаміка окиснення катода в середовищі з різним рН при напрузі 1 В (в якості катода і анода використовували кремній)

Розглянемо спочатку вплив фактора pH на процес окиснення Si . На рис. 3 представлені зразки хемограм, які візуалізують цей процес, а на рис. 4 і 5 – дані графічної обробки хемограм для поверхонь катода і анода. Наведені дані свідчать про різну динаміку утворення шару оксиду на електродах різної полярності: значно швидше окислюється анод, особливо у лужному середовищі.

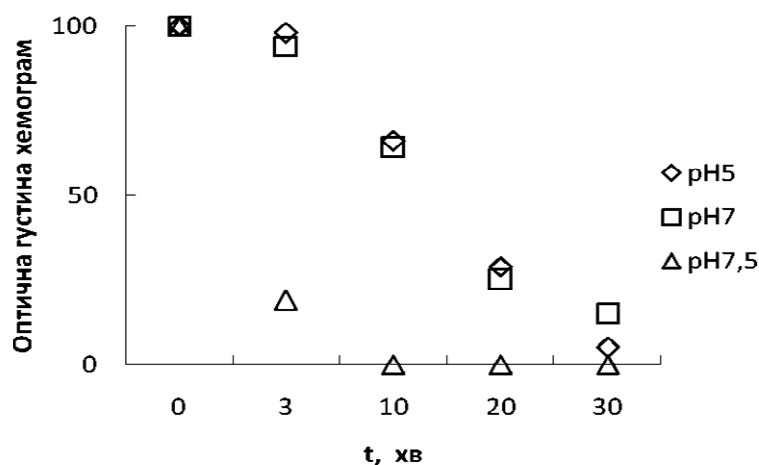


Рис. 5. Динаміка окиснення анода в середовищі з різним pH при напрузі 1 В (в якості катода і анода використовували кремній)

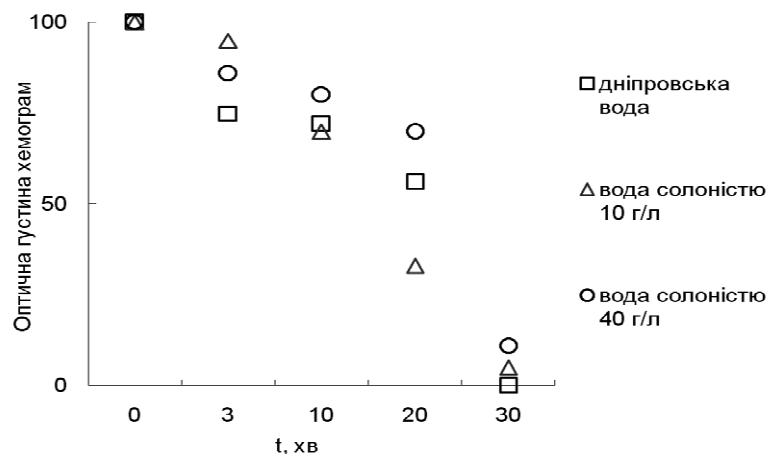


Рис. 6. Динаміка окиснення катода в середовищі з різною солоністю при напрузі 1 В (в якості катода і анода використовували кремній)

Швидке окиснення анода призводить до знеструмлення електролітичної комірки і, як наслідок цього, створення сприятливих умов для окиснення катода (рис. 4 і 5). Рис. 6 і 7 відображають динаміку окиснення катода і анода в середовищі з різною солоністю.

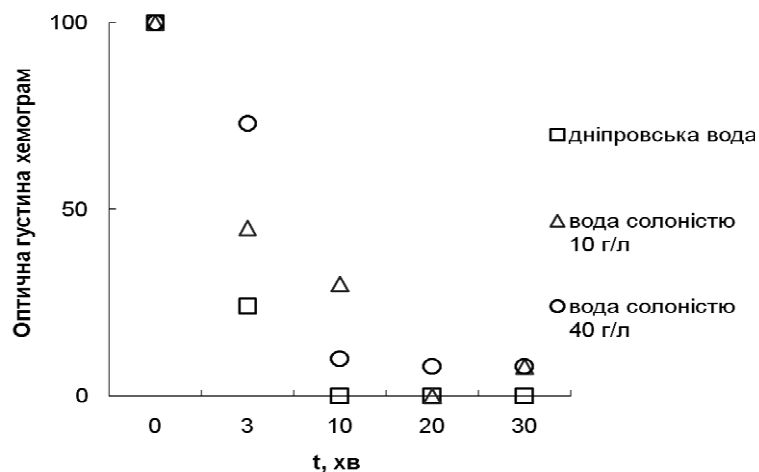


Рис. 7 Динаміка окиснення анода в середовищі з різною солоністю при напрузі 1 В (в якості катода і анода використовувався кремній)

Як і в першому випадку, хемограми (див. також рис. 8) свідчать про випереджувальне нарощування оксиду на аноді і знеструмлення комірки.

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

Хемограми катодно захищеної від окиснення поверхні Si показані на рис. 10.

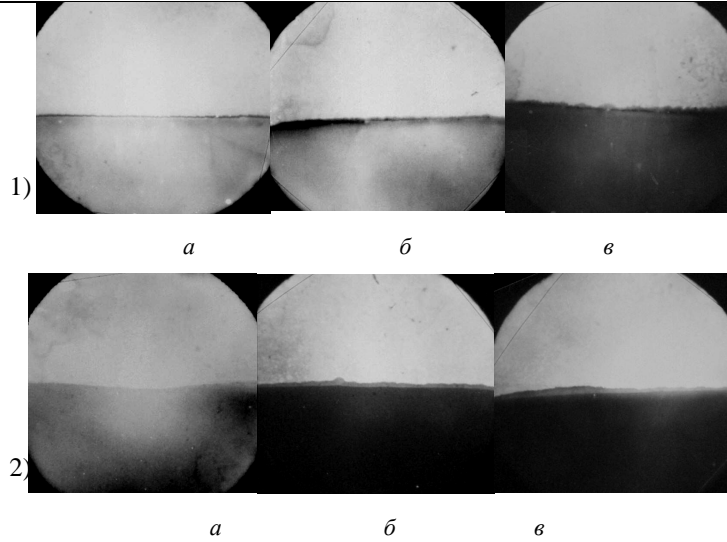


Рис. 8. Динаміка окиснення Si: 1) катод; 2) анод: а – 3 хв; б – 10 хв; в – 20 хв. Зображення позитивне

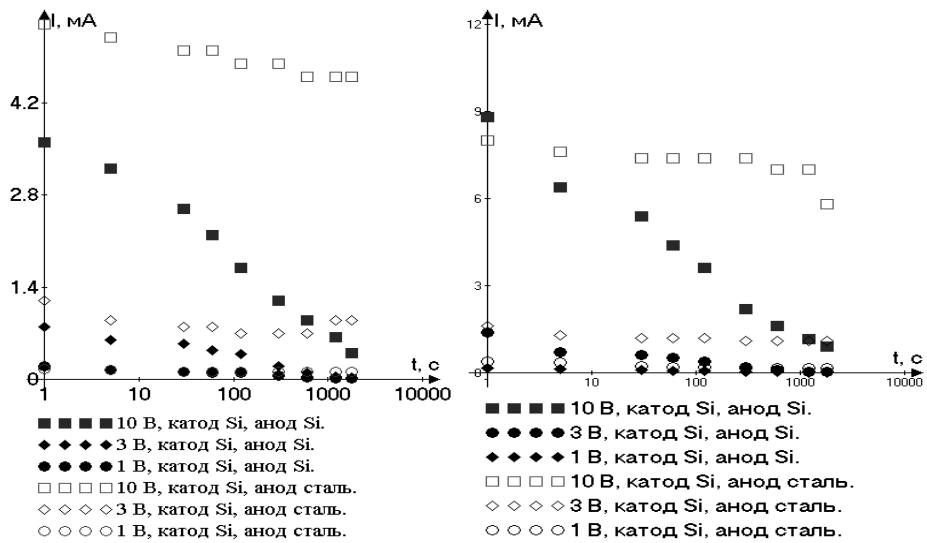


Рис. 9. Залежність сили струму, що діє між катодом і анодом: а – у дніпровській воді; б – у воді солоністю 40 г/л

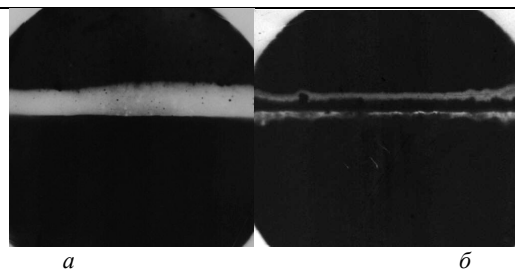


Рис. 10. Поверхня кремнію при катодному захисті протягом 1 год. Напруга захисту відносно мідно-сульфатного електрода порівняння становила *a* – 0,4 В; *б* – 2,5 В. Зображення негативне. В якості жертвового анода використовували сталь Ст. 3. Електроліт – вода солоністю 10 г/л

Зображення свідчать про ефективність катодного захисту всієї зануреної в електроліт поверхні зразка. Проте ділянка меніска виявилась вразливою до окиснення. Природно припустити, що цей ефект зумовлюють атмосферний кисень і специфіка електричного поля в області меніска. На рис. 11 показано стан поверхні анода, що свідчить про активність окиснення сталі впродовж усього експерименту.

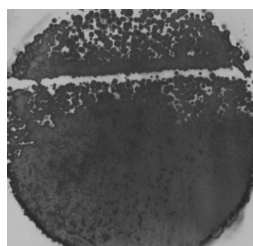


Рис.11. Стан поверхні анода

Результат є цілком закономірним, окис, котрий виникає на поверхні анода 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 цього ефекту інша. Біла смужка на хемографічному зображенні поверхні заліза свідчить про пасивацію цієї ділянки і відсутність на ній процесу корозії.

У статті представлено новий метод візуалізації окиснювальних процесів на поверхні кремнію, в основу якого покладено хемографічний ефект. Позитив, отриманий під час дослідження низькотемпературного окиснення Si , дає підстави сподіватися і на позитив застосування хемографії при дослідженні процесів високотемпературного окиснення Si і, як наслідок, вдосконалення технології виробництва широкого класу електронних приладів на його основі.

1. Основы технологии кремниевых интегральных схем. Окиснение, диффузия, эпитаксия / Пер. с англ. под ред. Р. Бургера, Р. Донована. – М. : Мир, 1969. – 451 с.
2. *Середницький Я.А.* Захист металоконструкцій в ґрунтах підвищеної корозійної активності / Я.А. Середницький // Українське матеріалознавство. – Львів : Наукове товариство ім. Т. Шевченка, 1994. – Т. 1. – С. 113–119.
3. *Митрофанов В.В.* О природе эффекта Рассела / В.В. Митрофанов, В.И. Соколов // Физ. тверд. тела. – 1974. – Т. 16, № 8. – С. 24–35.
4. *Єлізаров О.І.* Хемографія – новий метод спостереження хімічних реакцій в діапазоні наднизьких концентрацій реагентів / О. І. Єлізаров, В. М. Куц, О. В. Сукачов // Збірник наукових праць КФ ХДПУ. – 1995. – Ч. 1. – С. 187–192.
5. *Yelizarov A.I.* New method for visualization Heterogeneous Reactions / A.I. Yelizarov, A.V. Sukachov // Vacuum. – 1999. – Vol. 54 – P. 233–237.

CHEMOGRAPHY EFFECT FOR RESEARCH OF ELECTRODE PROCESSES ON A SURFACE OF SILICON

O. Elizarov, V. Zhurav

*M. Ostrohradsky' Kremenchuk State Polytechnic University
Pershotravneva Str., 20, 39614 Kremenchuk, Ukraine
e-mail: fizika@polytech.poltava.ua*

In given clause the opportunity of use chemography effect for visualization of the electrode phenomena on surface Si placed at electrolit is shown. The chemography method is based on use of a film, as registrar of chemical heterogeneous processes of ultralow intensity. The essence of a method consists that a number of metals or semiconductors, contacting with a photographic plate or a film, due to process of oxidation create the latent image of the surface on a film. After display of the image becomes seen and recreates superficial - spatial intensity of heterogeneous reaction of oxidation. It allows to observe of a course of many oxidation-reduction reactions, in particular, corrosive phenomena at the initial stages of their origin.

Key words: chemography effect, oxidation, electrolit.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХЕМОГРАФИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ****О. Елизаров, В. Журав***Кременчугский государственный политехнический университет
имени Михаила Остроградского**Первомайская, 20, 39614 Кременчуг, Украина**e-mail: fizika@polytech.poltava.ua*

В данной статье показана возможность использования хемографического эффекта для визуализации электродных явлений на поверхности Si помещенного в электролит. Метод хемографии базируется на использовании фотопленки, как регистратора химических гетерогенных процессов сверхнизкой интенсивности. Суть метода заключается в том, что ряд металлов или полупроводников, контактируя с фотопластинкой или фотопленкой, благодаря процессу окиснения создают в фотослое скрытое изображение своей поверхности. После проявления изображения становится видимыми и воссоздает поверхностно-пространственную интенсивность гетерогенной реакции окиснения. Это позволяет наблюдать за ходом многих окислительно-восстановительных реакций, в частности, коррозионных явлений на самых начальных стадиях их образования.

Ключевые слова: хемографический эффект, окиснение, электролит.

Стаття надійшла до редколегії 29.05.2009

Прийнята до друку 07.06.2010