

# Химические реакции

Скорость реакции, протекающих в твердой фазе, зависит не только от скорости самой реакции, но также от условий переноса вещества в твердой фазе к месту реакции. Кроме того, она часто определяется скоростью образования зародышей новой фазы.

- Протекание реакций целиком в твердой фазе не столь типично как их протекание в газовой фазе или в жидкости, тем не менее такие процессы известны. Реакции между газом и твердым телом также лимитируются стадией переноса вещества внутри твердого тела.

- Твердые тела, как правило, не взаимодействуют друг с другом при комнатной температуре. Для того, чтобы реакция между ними протекала с заметной скоростью, необходимо нагревание до 1000 – 1500<sup>0</sup> С. таким образом, протекание реакции в твердой фазе определяется и термодинамическим и кинетическими факторами.

- Расчет свободной энергии может сказать лишь способна или не способна данная реакция протекать, тогда как кинетический фактор определяет скорость реакции. Например, согласно термодинамическому расчету MgO и  $Al_2O_3$  должны реагировать с образованием  $MgAl_2O_4$ , однако на практике скорость этой реакции при комнатной температуре очень мала.

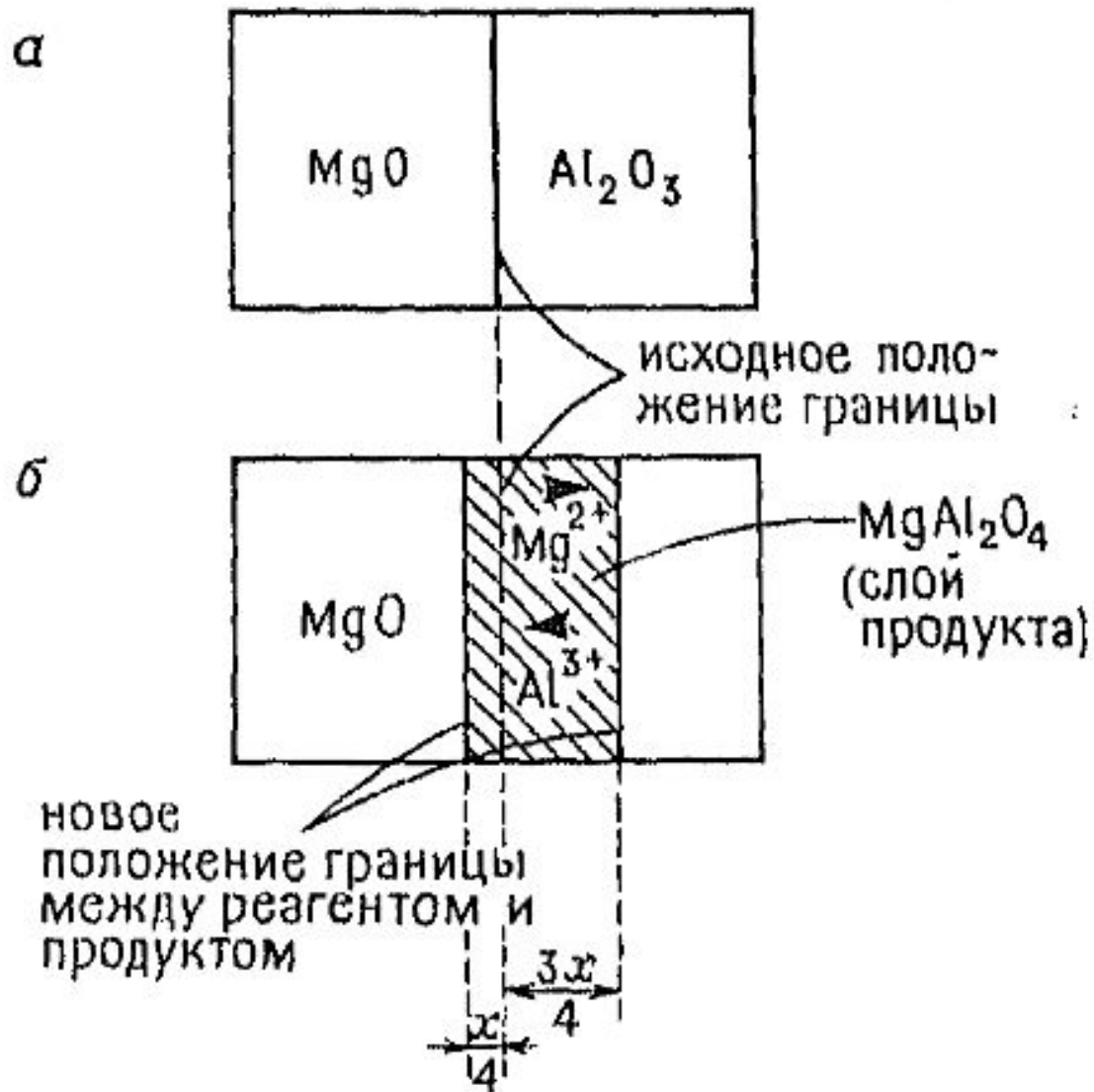
- Взаимодействие смеси порошков  $\text{MgO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  становится сколь-либо заметным лишь при температуре выше  $1200^\circ\text{C}$ .
- На рис. 2.1.а представлено взаимодействие порошков  $\text{MgO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , тесно соприкасающихся по общей плоскости. В результате теплового воздействия на границе раздела кристаллов возникает слой  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (рис. 2.1.б).

- Причем сначала образуются зародыши  $MgAl_2O_4$ . Значительные структурные различия исходных веществ и продукта затрудняют зародышеобразование, поскольку совершающаяся при этом перестройка, требует разрыва имеющихся связей и образование новых, а также миграции атомов на расстояние, которое в некоторых случаях может быть весьма значительным.

- Ионы  $Mg^{+2}$  в  $MgO$  и  $Al^{+3}$  в  $Al_2O_3$  размещаются в регулярных узлах решетки и их перемещение в соседний незанятый узел происходит с большим трудом. Только при высокой температуре тот или иной ион способен покинуть свой узел и начать диффундировать через кристалл. Образование зародышей  $MgAl_2O_4$  требует перегруппировки кислородных ионов к месту локализации будущего зародыша.

- Одновременно происходит взаимный обмен ионов  $Mg^{+2}$  и  $Al^{+3}$  через поверхность раздела двух кристаллов. Следующий этап взаимодействия – рост образовавшегося слоя продуктов реакции. Здесь необходима встречная диффузия  $Mg^{+2}$  и  $Al^{+3}$  через имеющийся слой шпинели к новым реакционным поверхностям (их становится уже две).





- Схема реакции, проходящей между  $MgO$  и  $Al_2O_3$  по механизму встречной диффузии катионов.

# Реакции внедрения и ионного обмена как методы получения новых соединений на основе существующих структур

Реакции внедрения (встраивания в кристаллическую структуру дополнительных атомов, ионов или молекул) и ионного обмена (замещения ионов одного вида на другие при обработке твердых фаз расплавами солей или растворами) применяют при получении **новых** твердофазных соединений.

- Для того чтобы твердое соединение могло вступать в эти реакции, его структура должна удовлетворять ряду требований, важнейшим из которых является высокая степень открытости структуры, позволяющая посторонним атомам или ионам легко диффундировать в объеме кристалла и легко покидать его. Вот некоторые примеры соединений, обладающих такими свойствами.

- Структуры графита и  $\text{TiS}_2$ , образующих соединения внедрения (интеркалаты), имеют слоистый характер. При внедрении посторонних атомов или ионов в межслойное пространство слои раздвигаются, а при последующем удалении внедрившихся частиц вновь сближаются.

- В соединениях типа  $\beta$ -глинозема ( $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) также имеются открытые слои, структура которых позволяет ионам  $\text{Na}^+$  легко передвигаться внутри слоя. При обработке натриевой формы  $\beta$ -глинозема расплавами соответствующих солей ионы натрия могут быть замещены на ряд других катионов.

- Структура цеолитов (молекулярных сит) образована трехмерным алюмосиликатным каркасом, образующим сеть пересекающихся каналов и пустот. Гидратированные катионы, локализованные в этих пустотах, склонны к ионному обмену.

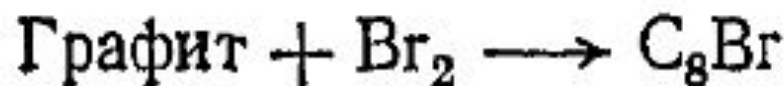
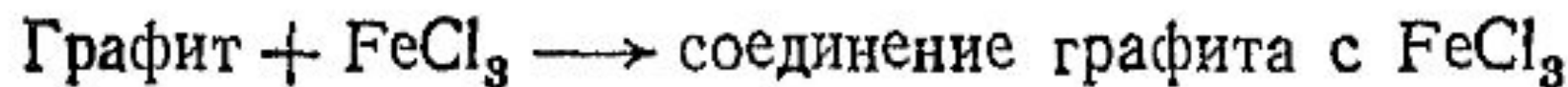
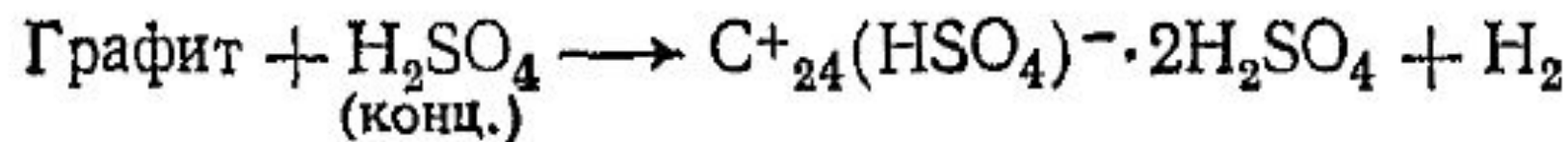
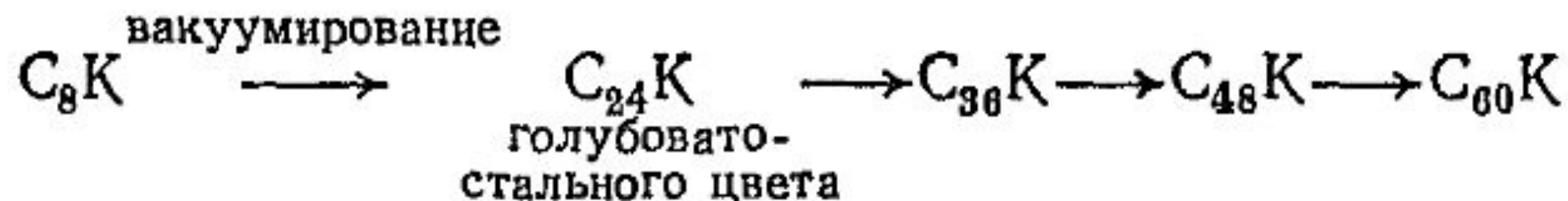
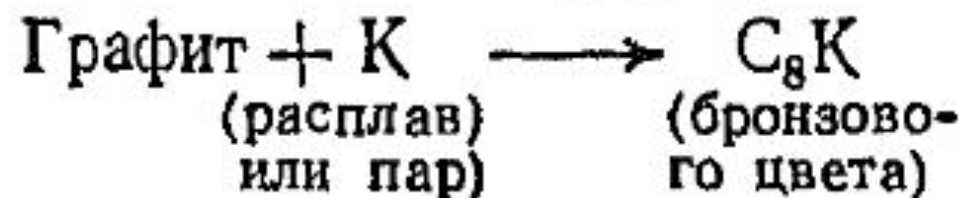
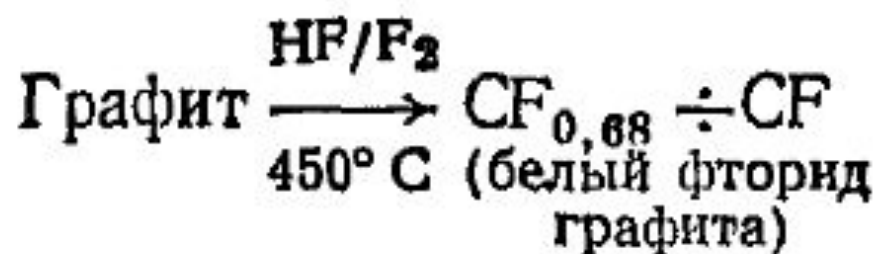
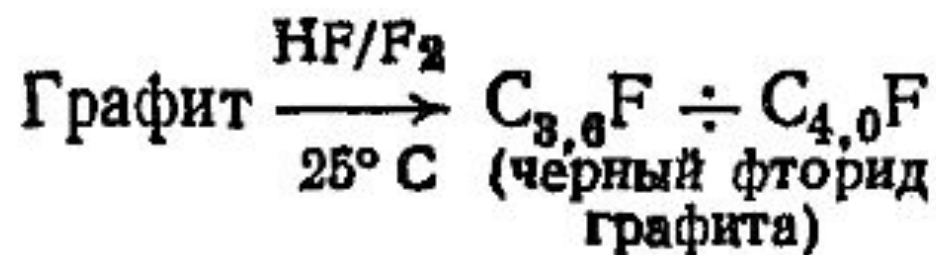
- Перечисленные типы соединений и реакций интересны не только тем, что расширяют возможности препаративной неорганической химии, но с их помощью можно решить многие технологические задачи.
- Так, цеолиты благодаря их способности к ионному обмену, наряду с другими применениями могут также служить в качестве ионнообменников для уменьшения жесткости ВОДЫ

- В дисульфид титана  $TiS_2$  можно электрохимически вводить ионы лития благодаря этой особенности  $TiS_2$  и другие дихалькогениды переходных металлов перспективны в качестве материалов обратимых электродов твердофазных аккумуляторов



## Соединения внедрения на основе графита (СВГ)

- Графит – классическая матрица для проведения реакций внедрения. Его способность к включению в свою структуру атомов, ионов или молекул достаточно хорошо изучена. Соединения внедрения в графит могут быть получены, в частности с катионами щелочных металлов, галогенид-ионами, аммиаком и аминами, солями галогенводородных и кислородсодержащих кислот. Некоторые представления о типичных реакциях внедрения можно представить:



- Многие из приведенных реакций обратимы. Так, в расплаве калия графит образует соединение  $C_8K$ , которое при последующем вакуумировании разлагается на компоненты. Таким образом, реакцию довольно легко осуществить как в прямом, так и в обратном направлениях, что объясняется структурными особенностями участников реакции: слоистая структура графита при образовании соединений внедрения не претерпевает изменений.

- Рассмотрим более детально структуру графита и одного из соединений внедрения. Координационное число углерода в плоских слоях структуры графита равно трем, следовательно эти слои не являются плотноупакованными. Период повторяемости слоев равен двум, т.е. структура построена по типу АВАВА...

- Эта упаковка отличается от обычной гексагональной тем, что некоторые атомы углерода расположены над атомами углерода соседнего слоя, тогда как другие – над центром углеродного кольца в нижнем слое. Электроны углерода находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Не подвергшаяся гибридизации  $p$ -орбиталь с неспаренным электроном направлена перпендикулярно плоскости углеродного кольца.

- Эта p-орбиталь перекрывается с такими же орбиталями трех примыкающих атомов углерода, в итоге возникает бесконечная (в двумерном пространстве, т.е. в данной плоскости) делокализованная  $\pi$ -система, близкая к той, которая образуется в ароматических соединениях. Расстояния между атомами углерода в слое составляет  $1,41 \text{ \AA}$  (в бензоле  $1,40$ )

- Вследствие делокализации  $\pi$ -электронов, которая с позиций зонной теории означает образование зонной проводимости, графит обладает высокой тепло- и электропроводностью. Внутри слоя атомы углерода связаны прочно (кратность связи 1,5), тогда как между слоями существует лишь слабое притяжение ван-дер-ваальсового типа.

- Слабое взаимодействие соседних слоев друг с другом – причина значительного межслоевого расстояния ( $3,35 \text{ \AA}$ ), что делает возможным внедрение посторонних атомов между ними, при этом межслоевое расстояние еще больше увеличивается. Например в  $\text{C}_8\text{K}$  оно составляет  $5,41 \text{ \AA}$ , а в  $\text{CF}$   $\sim 6,6 \text{ \AA}$ . Структуры многих соединений внедрения в графит (СВГ) достоверно неизвестны, предполагаемая структура  $\text{C}_8\text{K}$  – приведена на рис. 2.8 б.



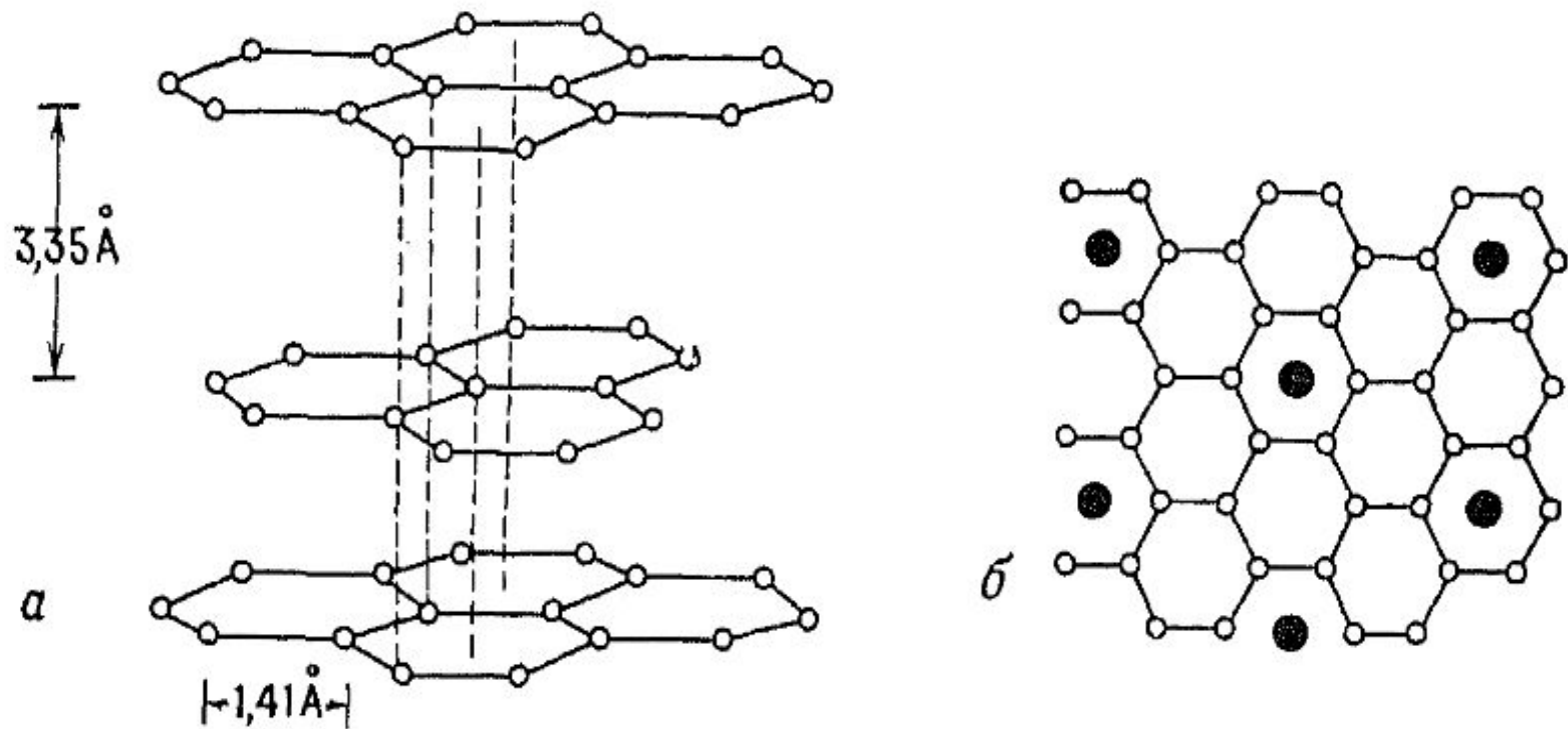


Рис. 2.8. Структуры графита (а) и соединения внедрения калия в графит  $C_8K$  (б). а — проекция структуры графита сбоку, показывающая последовательность упаковки слоев с периодом в два слоя; б — проекция структуры соединения внедрения; слои углерода при наложении совпадают друг с другом, а атомы калия не совпадают; последовательность упаковки слоев может быть различной; такая структура характерна для комплексов, образуемых многочисленными донорными и акцепторными частицами (атомами, молекулами

- Относительное расположение углеродных слоев в этом соединении отличается от их расположения в чистом графите: в  $C_8K$  слои образуют последовательность ...AAA...  
Каждый ион калия расположен между центрами двух углеродных колец, принадлежащих соседним слоям. Таким образом, координационное число калия равно 12.

- Заполнение всех имеющихся в структуре позиций этого типа соответствует стехиометрии  $C_2M$ , а формула  $C_8K$  отвечает заполнению только  $1/4$  этих позиций, причем упорядоченным образом. Образование СВГ вызывает изменение электронной структуры графита: наблюдается частичный перенос электронной плотности от калия к углероду, в результате чего возникает полярная структура.

- Она обозначается как  $C_8^-K^+$ , то есть в этом соединении графит проявляет себя как акцептор электронов, но в других соединениях он может выступать как донор. Так обстоит дело в соединениях с галогенами, что отражает условная электронная формула, например бромида  $C_8^+Br^-$ . Как при донорном, так и при акцепторном поведении углерода, зона проводимости в СВГ заполнена лишь частично и соединения  $C_8^-K^+$  и  $C_8^+Br^-$  являются хорошими проводниками электричества.

# Соединения внедрения на основе дихалькогенидов переходных металлов и других слоистых и туннельных структур

- Дисульфиды переходных металлов IV, V и VI групп имеют слоистые структуры и могут образовывать соединения внедрения. Наиболее детально изучена структура и поведение дисульфида титана  $TiS_2$ . Сандвичевая структура этого соединения схематично представлена на рис. 2.9.а

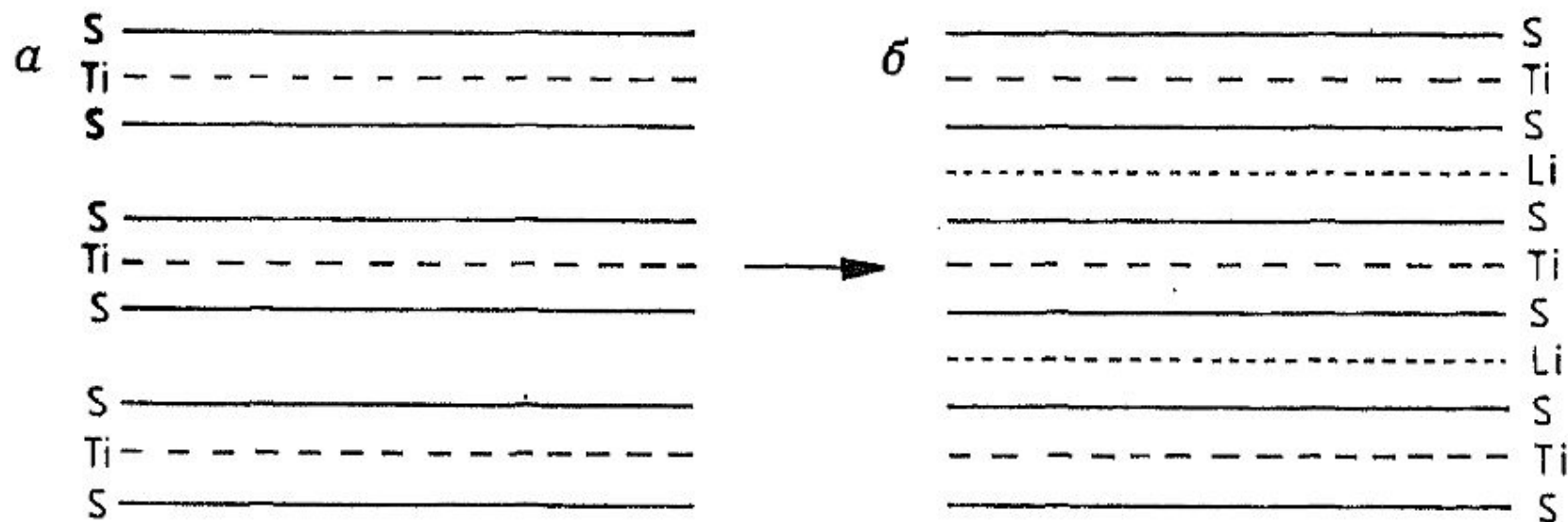


Рис. 2.9. Схематическое изображение слоистых структур  $\text{TiS}_2$  (a) и  $\text{LiTiS}_2$  (б).

- Показательным примером реакции внедрения является взаимодействие  $\text{TiS}_2$  с литием, приводящее к образованию  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  ( $0 < x < 1$ ). Внедряясь в пространство между сандвичами  $\text{TiS}_2$  ионы лития вызывают расширение решетки в направлении, перпендикулярным слоям, на 10% (при  $x = 1$ ). Одновременно происходит восстановление  $\text{Ti}^{+4}$  до  $\text{Ti}^{+3}$  в количестве, эквивалентном  $x$ .

Эту реакцию обычно проводят при комнатной температуре в органическом растворителе, используя в качестве источника н-бутилат лития:



После завершения реакции образовавшийся твердый продукт отфильтровывают и промывают гексаном.



- $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  можно получить также электрохимически. Катод электрохимической ячейки изготовлен из порошка  $\text{TiS}_2$ , смешанного для обеспечения механической прочности с порошком тефлона и затем напрессованного на металлическую сетку. Электролит представляет собой раствор соли лития ( $\text{LiClO}_4$ ) в неводном полярном растворителе, например диоксалане.

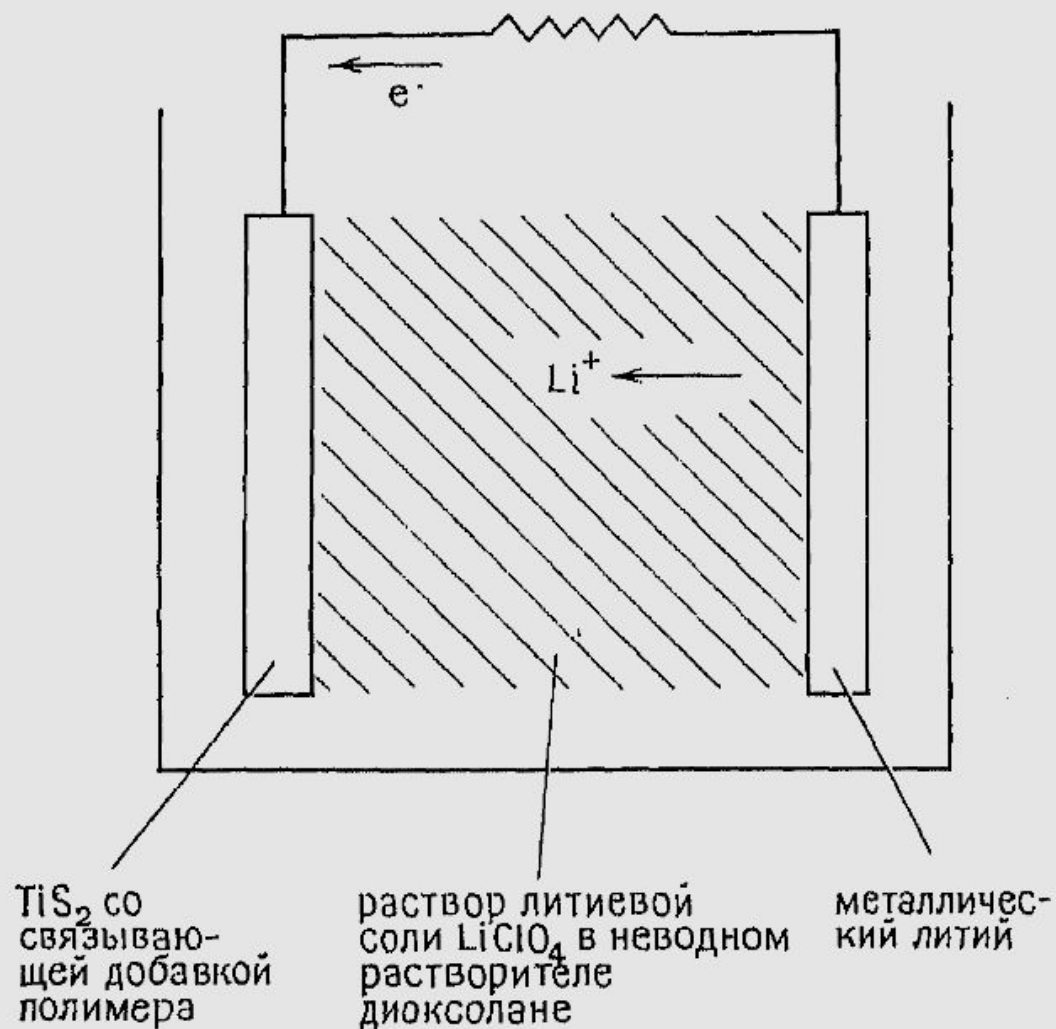
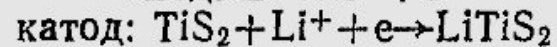
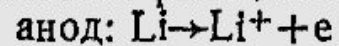


Рис. 2.10. Электрохимическая реакция внедрения лития в  $\text{TiS}_2$ .



- Анодом является полоска металлического лития, опущенная в электролит. При замыкании внешней цепи, соединяющей электроды, в ней возникает поток электронов от Li к  $TiS_2$ , а ионы  $Li^+$  переносятся к катоду, где внедряются в  $TiS_2$ . Скоростью внедрения, равно как и количеством внедренного лития, можно легко управлять, включив во внешнюю цепь источник регулируемого напряжения встречной

- В самом начале реакции электродвижущая сила ячейки, изображенной на рис. 2.10, составляет  $\sim 2,5$  В, на основании чего гальваническая пара  $\text{Li/TiS}_2$  представляет собой систему аккумулярования энергии. Аккумуляторные батареи такого типа способны при одинаковой массе хранить энергии в 3 – 4 раза большие, чем свинцово-кислотные батареи.

- Рассмотренные методы синтеза могут быть с успехом применены для получения других соединений внедрения, в частности образуемых катионами щелочных металлов, ионами  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_3^+$ , органическими аминами и металлоценами. Помимо графита и дихалькогенидов переходных металлов способность образовывать соединения внедрения проявляют и другие вещества со слоистой или туннельной структурой.

- Среди них можно назвать  $Ta_2S_2C$ ,  $NiPS_3$ ,  $FeOCl$ ,  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $WO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $MnO_2$  и др. Особенно хорошо изучено образование вольфрамовых бронз, в частности  $Na_xWO_3$ .

# Реакции ионного обмена

- С помощью реакций ионного обмена также можно получить новые соединения. В структурах, анионный состав которых имеют открытые слои или взаимопересекающиеся каналы, одни катионы способны к замещению на другие

- Много примеров применения реакций ионного обмена для синтетических целей можно найти в химии соединений со структурой  $\beta$ -глинозема. Структура которого изображена на рис. 2.11. Структура  $\beta$ -глинозема построена из шпинелеподобных блоков толщиной  $\sim 9\text{Å}^0$ , разделенных плоскостями проводимости. В этих плоскостях расположены ионы кислорода, играющие роль мостиков между шпинельными блоками.



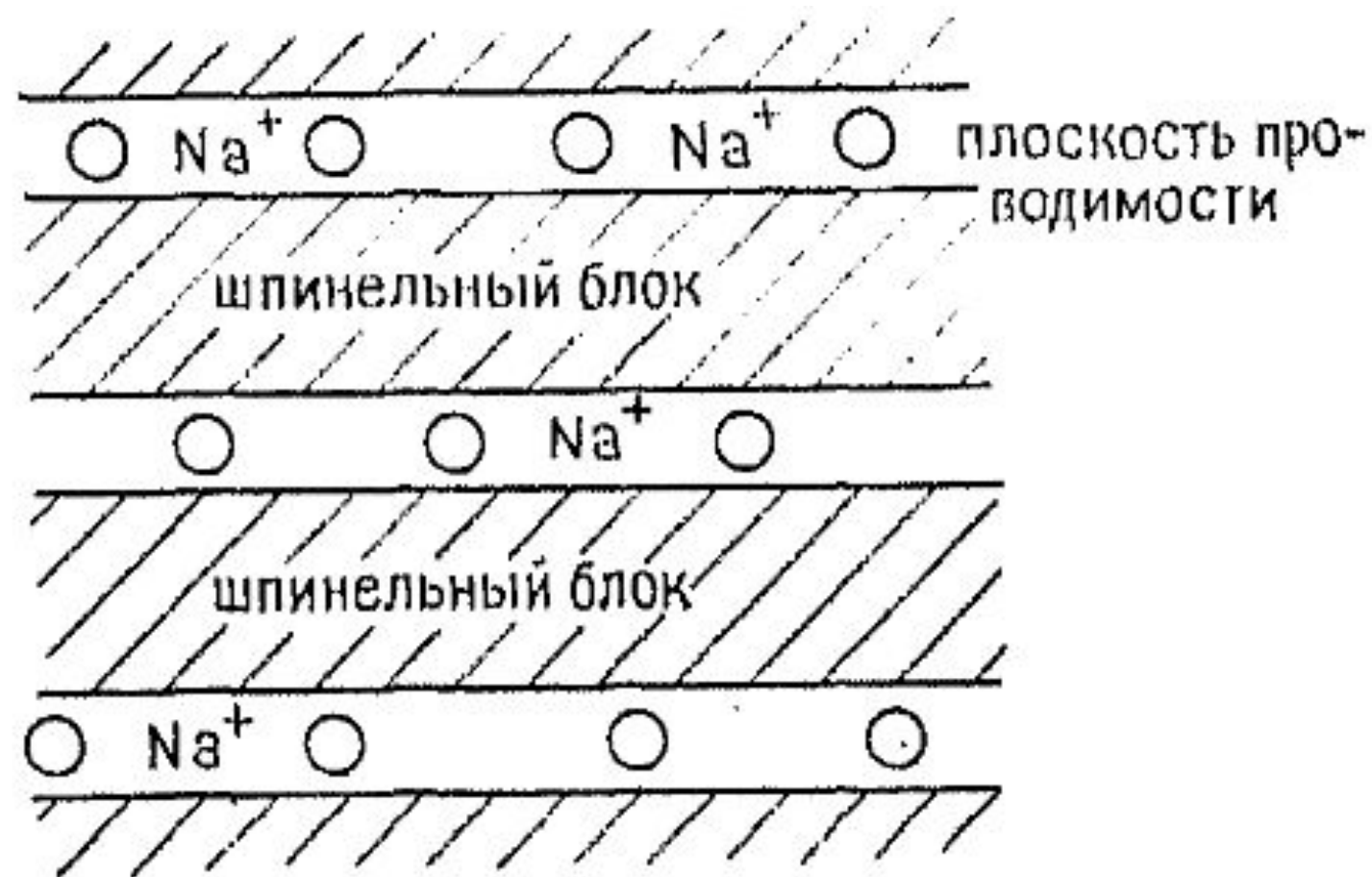


Рис. 2.11. Схематическое изображение слоистой структуры  $\beta$ -глинозема  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $n \approx 8$ ).

- Ионы натрия, благодаря неплотной упаковке кислорода имеют высокую двумерную подвижность, придающую  $\beta$ -глинозему свойства катионпроводящего твердого электролита. Выдерживая  $\beta$ -глинозем в расплавах соответствующих солей (при температуре  $300^{\circ}\text{C}$ ), можно осуществить замещение иона натрия на такие катионы как:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{In}^+$ ,  $\text{Ga}^+$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{NH}_3^+$

- Возможно также замещение натрия на двухзарядные ионы. Например обмен на  $\text{Ca}^{+2}$  происходит при  $600 - 800^{\circ} \text{C}$ . Понятно, что для сохранения электронейтральности один ион кальция должен быть замещен на два иона натрия. Равновесная степень замещения, которая достигается при выдерживании кристаллов  $\beta$ -глинозема в расплаве, зависит от состава последнего.

- Особенно легко осуществляется замещение ионов натрия на ионы серебра. На рис. 2.12 приведена такая зависимость для бинарных смесей нитратов в расплаве (300 – 350<sup>0</sup>С). Ею можно воспользоваться для получения частично замещенных  $\beta$ -глиноземов с заданным отношением подвижных катионов.

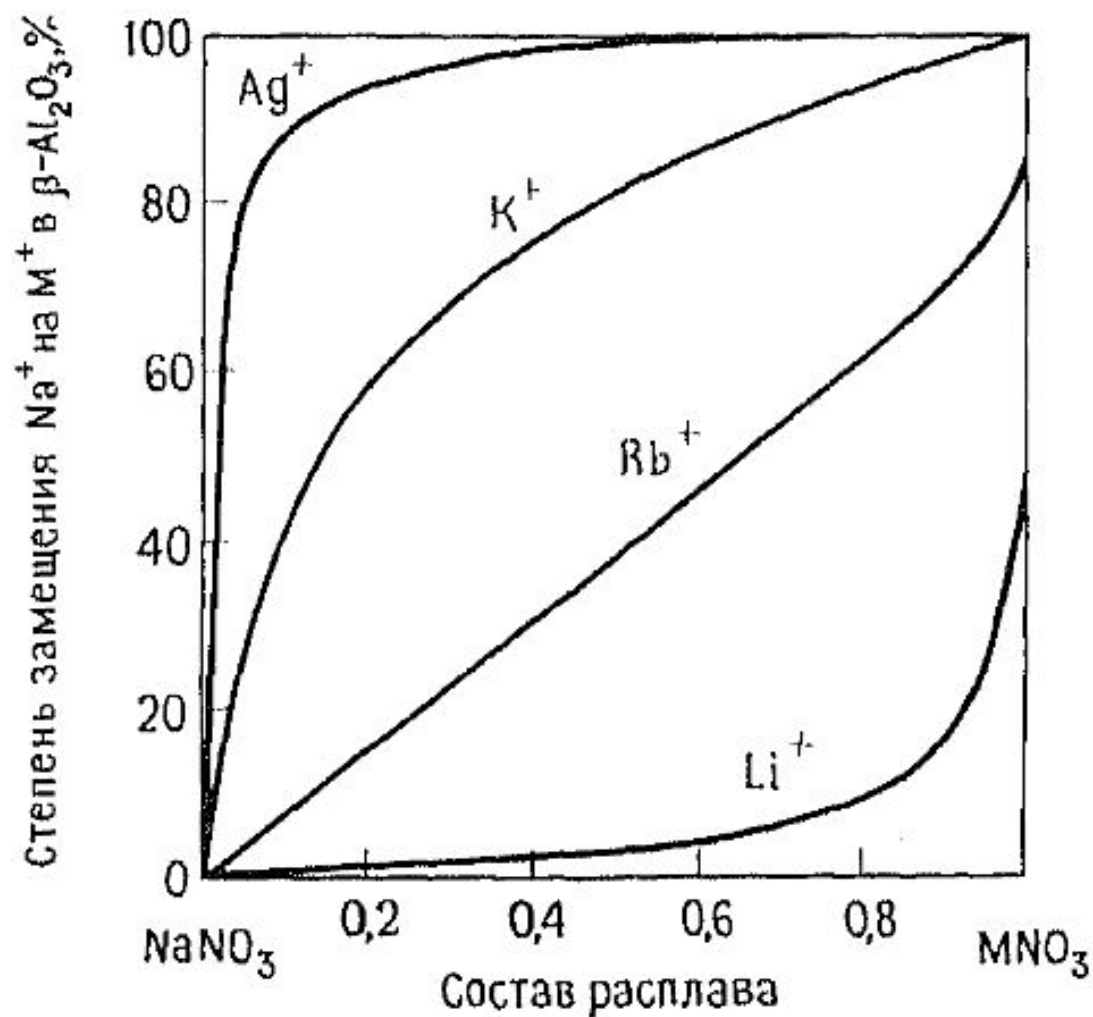


Рис. 2.12. Равновесия ионного обмена между  $\beta$ -глиноземом и бинарными расплавами нитратов при 300—350 °С [20]

- Катионное замещение в  $\beta$ -глиноземе можно проводить электрохимически.
- Основные закономерности реакций ионного обмена, установленные при изучении поведения соединений со структурой  $\beta$ -глинозема, справедливы и для многих других кристаллов, в первую очередь содержащих ионы щелочных металлов.

- Как и любые химические процессы, реакции ионного обмена регламентируются термодинамическим и кинетическим факторами. Принципиальная возможность прохождения ионного обмена и равновесная степень замещения определяются термодинамическим фактором. Кинетика процесса в основном определяется подвижностью ионов в кристаллах.

- При  $300^{\circ}\text{C}$  ионы щелочных металлов весьма подвижны во многих структурах, поэтому такие кристаллы могли бы претерпевать ионный обмен в расплавах. Так,  $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (силикат со слоистой структурой) был приготовлен путем обработки кристаллов  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  в расплаве  $\text{AgNO}_3$  при  $280^{\circ}\text{C}$ .



- Значительно сложнее проходит обмен при участии катионов с зарядом, больше единицы, так как образуемые ими прочные связи делают их малоподвижными. Однако при значительном повышении температуры это затруднение можно преодолеть.

# Синтез метастабильных фаз с использованием приемов мягкой ХИМИИ

- Методы, основанные на предварительном получении промежуточных фаз, дают возможность существенно снизить температуру образования конечного продукта по сравнению с обычным твердофазным взаимодействием.

- Используя образование промежуточных соединений, удается в некоторых случаях синтезировать новые метастабильные фазы, которые невозможно получить другими методами. Будучи термодинамически неустойчивы, такие фазы в силу кинетических затруднений сохраняются до достаточно высоких температур.

- Их структура и структура промежуточного соединения чрезвычайно близки, а свойства интересны. Приемы синтеза таких метастабильных фаз получили название “мягкой химии”, что выразительно характеризует экспериментальные особенности этих методов. Рассмотрим два типичных примера.

- Новая полиморфная модификация диоксида титана  $\text{TiO}_2$  (B) синтезирована из промежуточного соединения  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ , которое было предварительно получено по твердофазной реакции между  $\text{KNO}_3$  (источник  $\text{K}_2\text{O}$ ) и  $\text{TiO}_2$  ( $1000^\circ\text{C}$ ). Обработка  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  азотной кислотой при комнатной температуре привела к образованию твердого продукта состава  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , из которого после дегидратации при  $500^\circ\text{C}$  и образовалась полиморфная модификация  $\text{TiO}_2$  (B).

- Структура этой формы близка к структуре  $K_2Ti_4O_9$
- Новая гексагональная форма  $WO_3$  была получена через промежуточную стадию образования геля вольфрамовой кислоты. Гель, образовавшийся при подкислении раствора  $Na_2WO_4$ , подвергали гидротермальной обработке при  $120^{\circ}C$  и получали кристаллический гидрат  $3WO_3 \cdot H_2O$ . После обезвоживания гидрата при медленном нагревании на воздухе до  $420^{\circ}C$  была получена новая фаза.

# Методы электрохимического восстановления

- Путем электрохимического восстановления удалось получить очень многие кристаллические соединения, в том числе в виде монокристаллов с хорошей огранкой. Некоторые соединения получены впервые благодаря этому методу.

- Электрохимическое восстановление сводится к электролизу расплава смеси компонентов, из которой при этом кристаллизуется конечный продукт. Примерами таких процессов является восстановление ионов переходных металлов до низших степеней окисления и восстановление анионов кислородсодержащих кислот (фосфатов до фосфидов, карбонатов до карбидов, боратов до боридов и т.д.).



- Условия, необходимые для синтеза того или иного соединения, находят преимущественно эмпирически, а происходящие при этом реакции часто не вполне понятны, потенциалы ионов при температуре расплава, как правило неизвестны.
- В состав расплава обычно входят оксид металла, борат (фосфат, карбонат и т.п.) щелочного металла и галогенид щелочного металла.

- Смесь помещают в тигель из инертного к расплаву и продуктам электролиза материала. Электроды, которые также должны быть инертны, изготавливают из платины или графита. Представление о полученных соединениях и условиях их синтеза приведены в табл.

Таблица 2.2. Некоторые примеры электрохимического восстановления

Компоненты расплава	Продукт электролиза	Температура, °С	Примечания
$\text{CaTiO}_3, \text{CaCl}_2$	$\text{CaTi}_2\text{O}_4$	850	При электролизе получено новое соединение титана (III)
$\text{Na}_2\text{WO}_4, \text{WO}_3$	$\text{Na}_x\text{WO}_3$		Образование вольфрамовых бронз
$\text{Na}_2\text{MoO}_3, \text{MoO}_3$	$\text{MoO}_2$	675	$\text{MoO}_2$ получен в виде больших кристаллов
$\text{NaOH}, \text{Ni-электрод}$	$\text{NaNiO}_2$		Никель переходит из катода
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7, \text{NaF}, \text{V}_2\text{O}_5, \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeV}_2\text{O}_4$	850	Ванадиевая шпинель
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7, \text{NaF}, \text{WO}_3, \text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{WS}_2$	800	
$\text{NaPO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{NaF}$	$\text{FeP}$	925	Очистку продукта проводили методом транспортной реакции с $\text{I}_2$
$\text{Na}_2\text{CrO}_4, \text{Na}_2\text{SiF}_6, \text{Na}_2\text{Ge}_2\text{O}_5, \text{NaF}, \text{NiO}, \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7, \text{LiF}, \text{Ta}_2\text{O}_5$	$\text{Cr}_3\text{Si}, \text{Ni}_2\text{Ge}, \text{TaB}_2$	950	

# Получение материалов в виде тонких слоев и пленок

- В современной технологии большую роль играют материалы в виде тонких слоев и пленок, как кристаллических, так и аморфных. В частности без пленок немислима миниатюризация электронных устройств Тонкослойные покрытия относятся к одним из самых прогрессивных способов защиты других материалов от разнообразных воздействий.

- В некоторых случаях переход к тонкопленочному состоянию приводит к появлению уникальных свойств, обусловленных ничтожной толщиной и большим отношением площади поверхности к объему.
- Для получения тонких пленок разработано множество различных методов, которые можно разделить на две большие группы: физические и химические

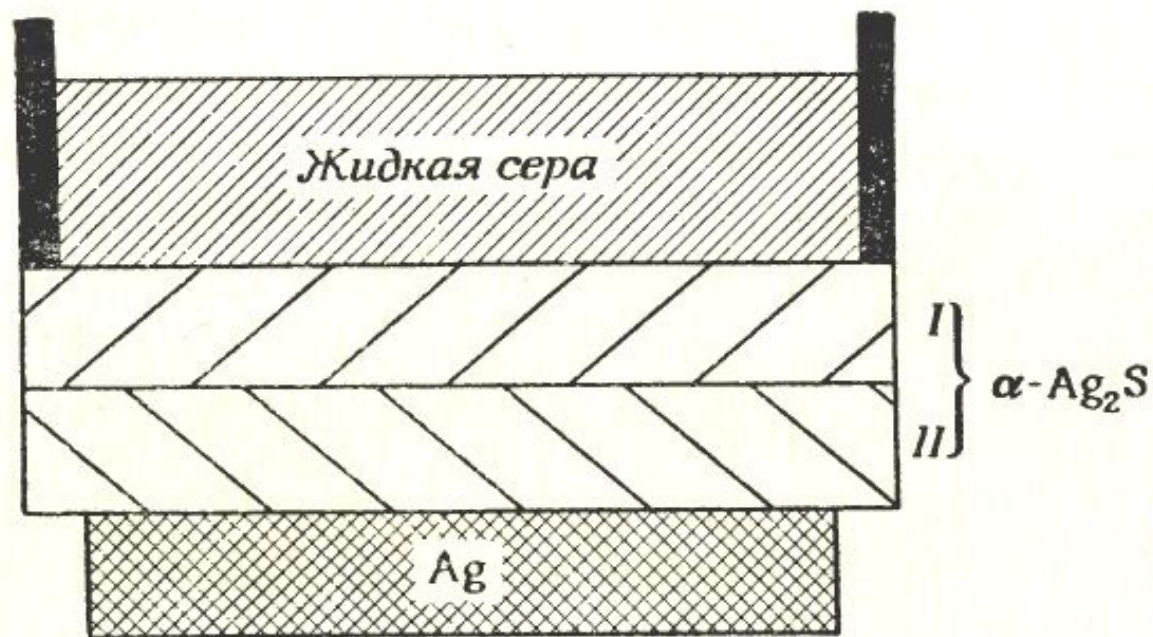
# Реакции образования пленок на поверхности твердого тела

- Рассмотрим вначале реакции, приводящие к образованию пленок на поверхности твердого тела. Такие реакции происходят при взаимодействии твердого тела с жидкостью или газом. В наиболее простых случаях это процессы образования соединений из твердых тел элементарного

- Типичным примером подобных реакций может служить окисление металлов. Значение процессов переноса в этих и других реакциях с участием твердой фазы можно проиллюстрировать на примере классического исследования сульфидирования металлического серебра, выполненного Вагнером.

- Пластина из металлического серебра была изолирована от расплавленной серы, с которой она должна была реагировать с помощью двух пластин из  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ , причем все слои находились в непосредственном контакте (рис. 77). Реакция осуществлялась при нагреве всей системы до  $200^\circ\text{C}$ .





Р и с. 77. Схема опыта Вагнера по исследованию взаимодействия серы с серебром.

- Оказалось, что вес серебряной пластины уменьшился. Однако изменения веса пластины  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ , прилегающей к серебряной, не произошло. Вес другой пластины  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ , соприкасающейся с расплавленной серой, возрос на величину, в точности равную убыли веса серебряной пластины. Это показывает, что механизм реакции включает диффузию серебра через слой сульфида серебра и реакции на поверхности  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{S}$ .

- Серебро диффундирует через  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  в виде ионов, а электронейтральность сохраняется за счет эквивалентного потока электронов через слой сульфида. Эти электроны затем восстанавливают серу на внешней поверхности, причем скорость всего процесса лимитируется диффузией ионов серебра через слой  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ .

# Кинетика роста толстых пленок

- Рост пленок на поверхности твердого тела в зависимости от их толщины подчиняется различным законам. Для толстых пленок, толщиной 1000 Å и более, толщина пленок может изменяться со временем или линейно
- $\omega = At$
- или по параболическому закону
- $\omega^2 = B + Ct$

- Лине́йный закон применим к реакции на поверхности твердого тела, приводящей к образованию пленки, слабо связанной с поверхностью, такая пленка легко отслаивается от металла, поэтому возле металла всегда имеется избыток газа. Скорость реакции  $d\omega/dt = A$  не зависит от времени. Подобным образом протекает окисление щелочных и щелочноземельных металлов.

- В более общем случае этот закон применим к системам, в которых скорость реакции определяется реакциями на границе между металлом и пленкой.
- Параболический закон описывает процесс роста, лимитируемый диффузией через пленку, прочно связанную с поверхностью

- Отклонения от параболического и линейного закона роста могут быть следствием побочных явлений, таких как повторяющиеся процессы растрескивания и залечивания трещин.
- Рассмотрим взаимодействие металла  $M$  с газом  $X$ , которое приводит к образованию соединения  $MX$ .

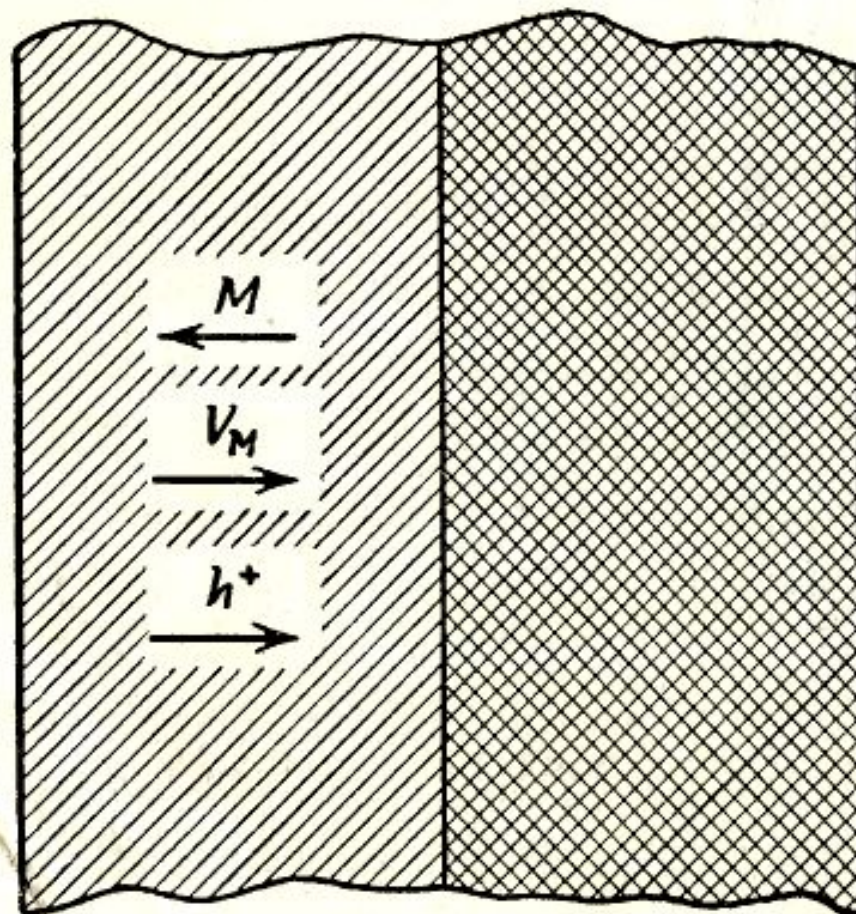
- Предполагается, что МХ содержит катионные вакансии  $V_M$ , являющиеся акцепторами электронов. Положительно заряженные дырки и отрицательно заряженные вакансии  $V_M^-$  почти полностью ионизированы.
- Вакансии образуются на внешней поверхности пленки МХ вследствие избыточного давления в этом месте атомов Х, а их концентрация в направлении поверхности раздела металл – пленка, уменьшаются.



- Поток вакансий от внешней поверхности к поверхности раздела соответствует диффузии атомов металла в обратном направлении, т.е. к внешней поверхности, где они взаимодействуют с атомами газа X.
- Движущей силой возникновения градиента концентраций атомов M по толщине пленки является изменение свободной энергии при протекании химической реакции.

- В стационарном состоянии образуется направленный внутрь диффузионный поток вакансий  $V_M^-$ . Дырки, образующиеся в результате ионизации вакансий, также формируют поток через пленку, в том же направлении.

- Соответствующий этому электрический ток точно эквивалентен потоку заряженных вакансий, поскольку в стационарном состоянии результирующий поток электрических зарядов должен быть равен нулю. Это схематически показано на рис. 78.



Р и с. 78. Схема процесса окисления металла; предполагается, что катионные вакансии окисла являются акцепторами электронов.

- Если концентрации вакансий и дырок повсюду точно равны, их концентрационные градиенты также должны быть равными. Однако вследствие различия в подвижности поток частиц одного типа, должен превышать поток частиц другого типа, за счет чего нарушается равномерность в распределении зарядов.

- Это должно привести к разделению зарядов и постепенному накоплению пространственного заряда в пленке. Однако разность потенциалов по толщине пленки, возникающая вследствие разделения зарядов, препятствует дальнейшему протеканию процесса, и в действительности разность потенциалов достигает значений, соответствующих равенству двух потоков электричества в стационарных условиях и наличия небольшого слоя пространственного заряда в пленке.

- Потоки частиц через  $1 \text{ см}^2$  плоскости пленки на расстоянии  $x$  от металла:

$$(a) \quad j_{(h^+)} = -D_{(h^+)} \frac{d[h^+]}{dx} - [h^+] \mu_{(h^+)} \frac{d\varepsilon}{dx},$$

(9.3)

$$(б) \quad j_{(V_M^-)} = -D_{(V_M^-)} \frac{d[V_M^-]}{dx} + [V_M^-] \mu_{(V_M^-)} \frac{d\varepsilon}{dx},$$

где  $D$ - коэффициент диффузии,  $\mu$  - подвижность.

- Первые члены в правой части уравнения соответствуют потоку, обусловленному градиентами концентраций носителей того и другого типа, а вторые члены – потокам, обусловленным возникающим градиентом потенциала. Градиент потенциала – отрицателен, а концентрационные градиенты – положительны



причем  $\mu_{(h^+)} \gg \mu_{(V_M^-)}$ ; следовательно,  $j_{(h^+)}$  — разность между двумя большими членами, а  $j_{(V_M^-)}$  — сумма двух малых членов, и обе величины имеют отрицательное значение, так как соответствующие им потоки направлены через пленку к металлу. Поскольку в стационарных условиях суммарный электрический ток должен быть равен нулю,

$$j_{(h^+)} = j_{(V_M^-)}. \quad (9.4)$$

Используем уравнение Эйнштейна, связывающее коэффициент диффузии с подвижностями, и подставим уравнение (9.3) в (9.4), чтобы вычислить  $d\varepsilon/dx$

$$\frac{d\varepsilon}{dx} = \frac{kT}{\sigma} \left\{ \mu_{(V_M^-)} \frac{d[V_M^-]}{dx} - \mu_{(h^+)} \frac{d[h^+]}{dx} \right\}, \quad (9.5)$$

- Поскольку полная электропроводность  $\sigma$  выражается в виде суммы вкладов дырок и заряженных вакансий

$$\sigma = \left\{ [h^+] \mu_{h^+} + [V_M^-] \mu_{(V_M^-)} \right\} q. \quad (9.6)$$

Чтобы вычислить полный поток частиц, который определяет скорость роста, подставим  $d\varepsilon/dx$  из (9.5) в (9.3б).

Результирующее выражение можно упростить, если учесть, что  $[h^+] \cong [V_M^-]$  по всей пленке.

- Кроме того,  $\mu_{(h^+)} \gg \mu_{(V_M^-)}$ ,
- так что проводимость во многом определяется первым членом в правой части уравнения (9.6). После этого находим, что скорость потока металла М к внешней поверхности равна:

$$j_{(M)} = -j_{(V_M^-)} \cong 2D_{(V_M^-)} \frac{d[V_M^-]}{dx}. \quad (9.7)$$

- Таким образом, в результате только одной диффузии в поле возникает двойной поток.

- Если число ионов металла на единицу объема равно  $M$ , скорость увеличения толщины пленки  $d\omega/dt = j_M/[M]$ .

Интегрирование приводит к следующему выражению:

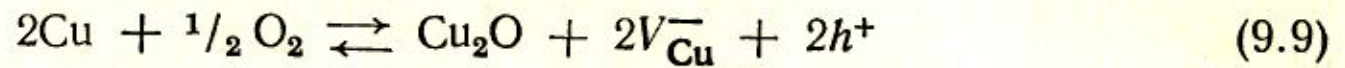
$$\omega = 2 \left( \frac{D_{(V_M^-)} \Delta [V_M^-]}{[M]} \right)^{1/2} t^{1/2}, \quad (9.8)$$

где  $\Delta[V_M^-]$  – разность концентраций вакансий на внешней поверхности и на границе раздела между пленкой и металлом.

- Рост пленки в этом случае описывается параболическим законом.
- В общем случае вакансии и междоузельные атомы всех типов участвуют в реакции на поверхности. Часто однако достаточно рассмотреть лишь один тип дефектов. Например, в реакции окисления меди до  $\text{Cu}_2\text{O}$  необходимо учитывать только катионные вакансии.

- Они возникают на внешней поверхности пленки и разряжаются на поверхности раздела окисел – медь. Концентрации  $[V_{cu}^-]$  и  $[h^+]$  повсюду приблизительно равны и уменьшаются по линейному закону в направлении от внешней поверхности к поверхности раздела. Полученное уравнение скорости роста пленки применимо и в этом случае.

- Можно ожидать, что концентрация вакансий меди на поверхности раздела окисел – газ будет пропорциональна давлению кислорода в степени  $1/8$ :



и

$$\frac{[V_{\text{Cu}}^-]^2 [h^+]^2}{P_{\text{O}_2}^{1/2}} = K. \quad (9.10)$$

Поэтому, если учесть, что  $[h^+] = [V_{\text{Cu}}^-]$ , то

$$[V_{\text{Cu}}^-] \sim P_{\text{O}_2}^{1/4}. \quad (9.11)$$



- Если вакансии не ионизированы, их концентрация должна зависеть от давления в степени  $1/4$ . Экспериментально найденная зависимость является промежуточной между указанными выражениями. Частичная ионизация не нарушает параболическую зависимость, поскольку отношение числа заряженных вакансий к числу незаряженных от концентрации не зависит.

- Поскольку скорость реакции зависит от процесса диффузии в твердом теле, примеси которые изменяют условия диффузии, должны приводить к изменению скорости реакции окисления. Это наблюдалось в реакции серебра с бромом, приводящей к образованию  $\text{AgBr}$ . Если к серебру добавить кадмий, он также входит в состав продукта взаимодействия.

- Причем на каждый ион  $\text{Cd}^{+2}$  приходится вакантный узел, ранее занятый серебром. Это приводит к снижению концентрации ионов серебра в междоузлиях и дырках, а в итоге, как следует из данных анализа, и к уменьшению скорости окисления серебра.

- Соотношение скоростей окисления серебра с добавкой кадмия и без добавки приблизительно равно
- $(1 - K_f^{1/2}[\text{Cd}])$ , где  $K_f$  – константа равновесия для дефектов по Френкелю.

# Кинетика роста тонких пленок

- Если толщина пленки менее  $\sim 1000 \text{ \AA}$ , ее рост подчиняется несколько иным закономерностям. Так, при исследовании тонких пленок наблюдалось три вида зависимости скорости роста тонкой пленки от времени

$$w \sim \sqrt[3]{t}; \quad w \sim \ln t \quad \text{и} \quad w = 1/(A - B \ln t).$$

- При расчете распределения потенциала и его влияния на диффузию дефектов через пленку необходимо принимать во внимание, что слой пространственного заряда в поверхностных областях для тонких пленок занимает значительную долю их толщины.

- Кроме того, изменение кинетических закономерностей, вследствие изменения глубины слоя пространственного заряда может происходить при достижении критической толщины пленки. Это в частности относится к окисным пленкам на поверхности меди и никеля.

- При изучении роста очень тонких пленок следует принимать во внимание возможность ограничения скорости роста процессами переноса по поверхности пленки, а не переносом через пленку. Процессы переноса по поверхности в свою очередь зависят от распределения потенциала в пленке вблизи поверхности. Так, при окислении алюминия скорость резко падает до очень низкого значения после образования нескольких первых слоев.



- Скорость окисления алюминия определяется стадией перехода алюминия в виде ионов  $Al^{+3}$  через границу раздела металл – окисел в междоузлия решетки окисла. Согласно теории при переходе металла в междоузлие окисла, связанного с металлом, ион металла должен преодолеть потенциальный барьер.

- Этот барьер намного больше того, который приходится преодолевать иону при переходе из одного междоузлия в другое, так что скорость диффузии в самом окисле не определяет скорости окисления в целом.
- Вероятность того, что такой переход произойдет определяется выражением  $\nu e^{-E/kT}$ , где  $\nu$ -частота колебаний атома,  $E$ -высота барьера

- Скорость переходов повышается под действием электрического поля, возникающего в результате адсорбции на внешней поверхности ионов кислорода, поскольку они притягивают ионы  $Al^{+3}$  через слой окисла. Скорость роста пленки дается выражением

$$d\omega/dt = k\gamma e^{-E/kT} e^{-k'(\varepsilon/\omega)/kT}, \quad (9.12)$$

где  $k$  и  $k'$ -константы,  $\varepsilon$  - разность потенциалов, обусловленная адсорбированными ионами кислорода

- Эта зависимость показывает, что при очень малой толщине пленки  $\omega$  скорость роста может быть большой, но с увеличением  $\omega$  она очень быстро уменьшается, следовательно толщина пленки почти всегда ограничена.

# Химические и электрохимические методы

- *Нанесение катодных покрытий.* Разность потенциалов, между двумя электродами, опущенными в раствор электролита, вызывает осаждение ионов металла на катоде в виде тонкого слоя. Анодный процесс сводится к постепенному окислению и переходу ионов металла в раствор.

- *Безэлектродное нанесение покрытий.* Этот процесс отличается от предыдущего только тем, что его осуществляют без наложения внешнего электрического поля. Таким способом обычно получают никелевые покрытия. Применение обоих методов ограничено нанесением металлических слоев на подложки, обладающие электронной проводимостью, т.е. металлы.

- *Анодное оксидирование.* Этот метод применяют для нанесения тонких оксидных слоев на поверхность таких металлов как Tl, Nb, Zr, Al, Ti. Анод из одного из перечисленных металлов погружают в раствор соли или кислоты (электролита). Ионы кислорода, транспортируемые к аноду, разряжаясь на нем, образуют тонкий слой оксида.

- При увеличении напряжения на электродах рост оксидной пленки ускоряется благодаря более интенсивному выделению, и следовательно, ускоренному диффузионному проникновению кислорода через окисленный слой. Обычно достигаемое равновесное значение толщины слоя зависит от величины приложенного напряжения.

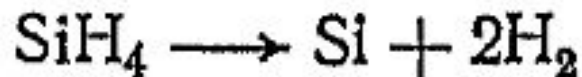
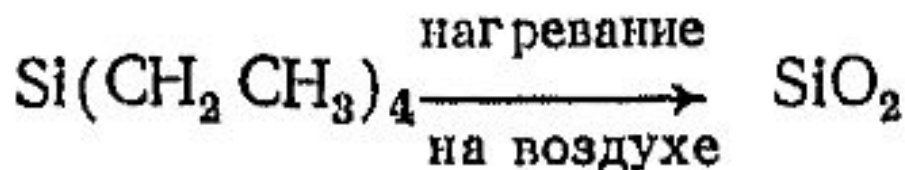
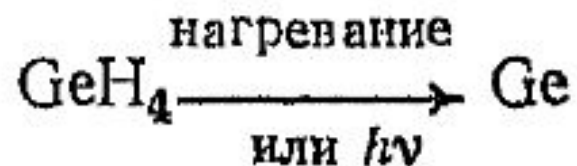


- Анодные оксидные слои на поверхности металла образуются также на электродах газоразряженных трубок в условиях тлеющего разряда.
- *Термическое оксидирование.* Некоторые вещества, окисляясь на воздухе, покрываются инертной оксидной пленкой, препятствующей дальнейшему окислению.

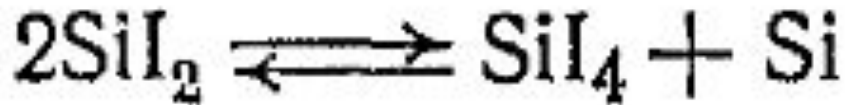
- Так, на поверхности алюминия в присутствии кислорода (в том числе и просто на воздухе) образуется оксидная пленка, толщина которой меняется симбатно температуре окисления, а для комнатной температуры составляет 30 – 40 Å<sup>0</sup>. В результате таких гетерогенных реакций на поверхности твердых тел можно получать не только оксидные, но и другие покрытия.

- В частности обработка некоторых металлов в атмосфере аммиака при повышенных температурах приводит к образованию на поверхности пленок нитридов.
- *Покрyтия, получаемые при химическом разложении паров.* Этот метод используется для получения тонких кристаллических пленок высокочистых полупроводниковых материалов.

- Образование пленок происходит в момент разложения газов или паров при пиролизе УФ- и ИК-фотолизе или при химическом взаимодействии. Например:



- Кроме того, могут быть использованы некоторые обратимые реакции, равновесие которых значительно смещается при изменении температуры. Например, равновесие диспропорционирования



смещается вправо при понижении температуры, что можно использовать при нанесении покрытий на поверхность с температурой более низкой, чем температура газовой фазы

- Пленки, осажденные из паровой фазы, часто наследуют структуру подложки благодаря эпитаксиальному механизму роста. Эпитаксиальные пленки могут также кристаллизоваться из жидкой фазы. Для этого используют охлаждение растворов осаждаемого соединения в расплавах легкоплавких металлов таких как индий или свинец.

## Физические методы

- ***Катодное распыление.*** Схема установки изображена на рис. 2.14 а. Анод и катод расположены в камере, заполненной инертным газом (Ar, Xe) под давлением  $10^{-3} = 100$  Па. Напряжение в несколько киловольт, приложенное к электродам вызывает в газе тлеющий разряд

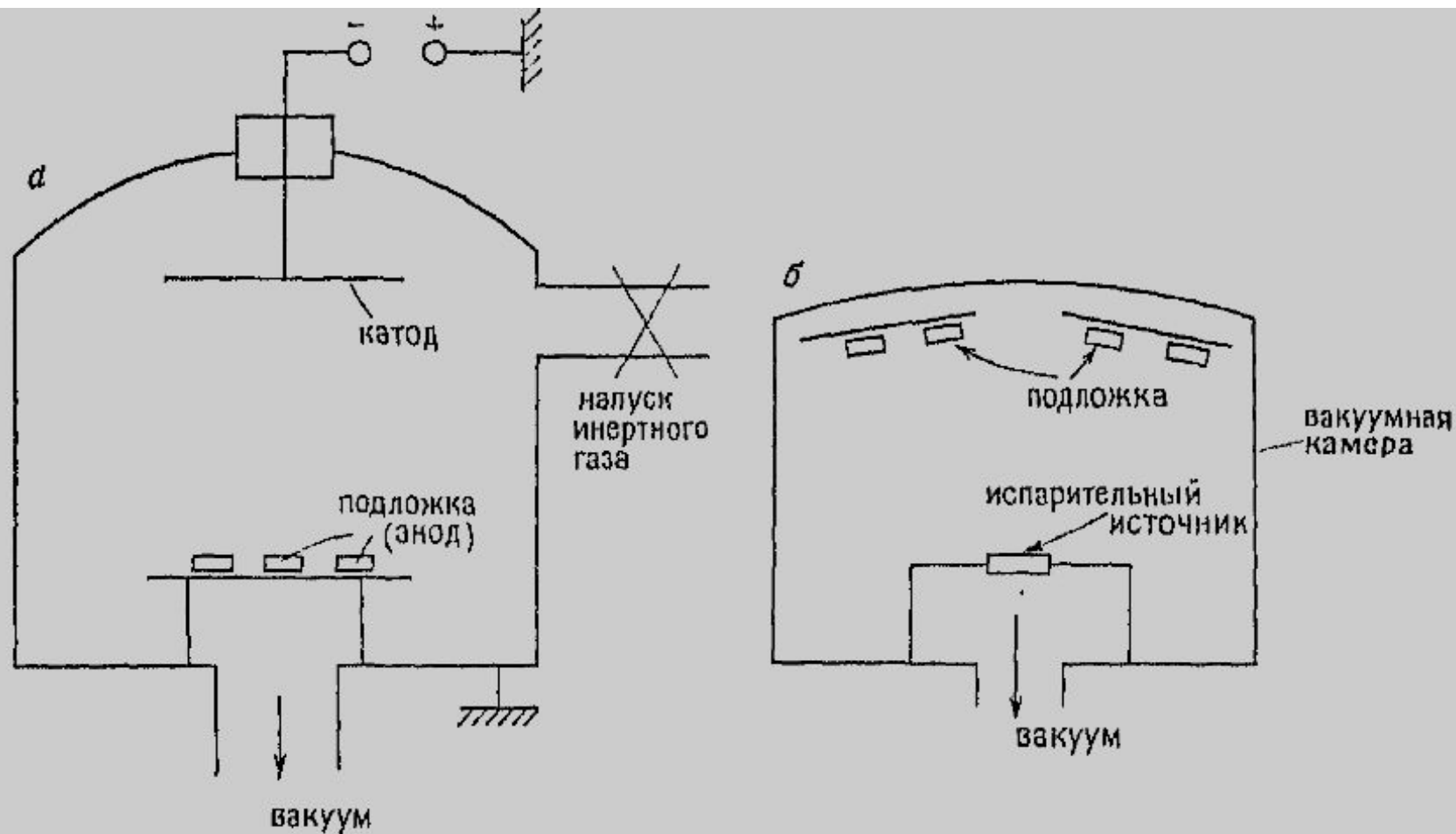


Рис. 2.14. Установка для получения тонких пленок методом катодного распыления (а) и камера для получения тонких пленок методом испарения в вакууме (б).



- Положительные ионы газа, двигаясь к катоду. Разгоняются и бомбардируют мишень, выбивая при этом частицы материала мишени, которые далее осаждаются на окружающие поверхности, включая подложку. Последнюю предварительно устанавливают на определенном расстоянии и под определенным углом относительно мишени.

- В современном оборудовании для катодного распыления используют различные усовершенствования, в том числе предотвращающие загрязнение пленки атомами или ионами инертного газа.
- **Испарение в вакууме** как наиболее простой метод изготовления тонких пленок имеет наибольшее распространение.

- Таким образом получают пленки чистых металлов, сплавов, полупроводниковых и изоляционных материалов, неорганических солей и т.п. Схема установки изображена на рис. 2.14 б., рабочее давление в такой установке должно быть  $\leq 10^{-1}$  Па. Под действием электрического нагрева вещество из испаряемого источника переходит в газовую фазу и конденсируется на подложке.

- Выбор материала подложки диктуется назначением и требованиями к качеству напыляемой пленки. В частности для пленок, применяемых в электронике, подложка, выполняющая роль механической основы, должна быть изолятором. Типичные материалы таких подложек – керамика из  $Al_2O_3$ , стекла, галогениды щелочных металлов, кремний, германий...

- Материал контейнера — испарителя, выдерживающий очень высокие температуры, должен быть инертен по отношению к испаряемому веществу. Для этой цели используют тантал, вольфрам и молибден. Нередко очень важна чистота поверхности подложки, подвергаемой напылению. В частности, глубокая очистка подложки необходима для хорошей адгезии пленки и получения пленок высокочистых веществ.

# Выращивание монокристаллов

- Монокристаллы могут быть получены при кристаллизации из газовой, жидкой и твердой фаз. Однако монокристаллы с размерами, пригодными для практического использования или измерения свойств, обычно получают только из газовой или жидкой сред.

# *Метод Чохральского*

- Этот метод в основном применяется для получения монокристаллов, состав которых тождественен исходному расплаву. Затравочный кристалл приводят в соприкосновение с поверхностью расплава, температура которого немного превышает температуру расплава.

- При постепенном движении затравки вверх на ее поверхности, обращенной к расплаву, происходит кристаллизация, в результате чего получаются удлиненные кристаллы с той же кристаллографической ориентацией, которой обладала затравка. При вытягивании кристалла расплав и кристалл вращаются в противоположных направлениях (рис. 2 15).



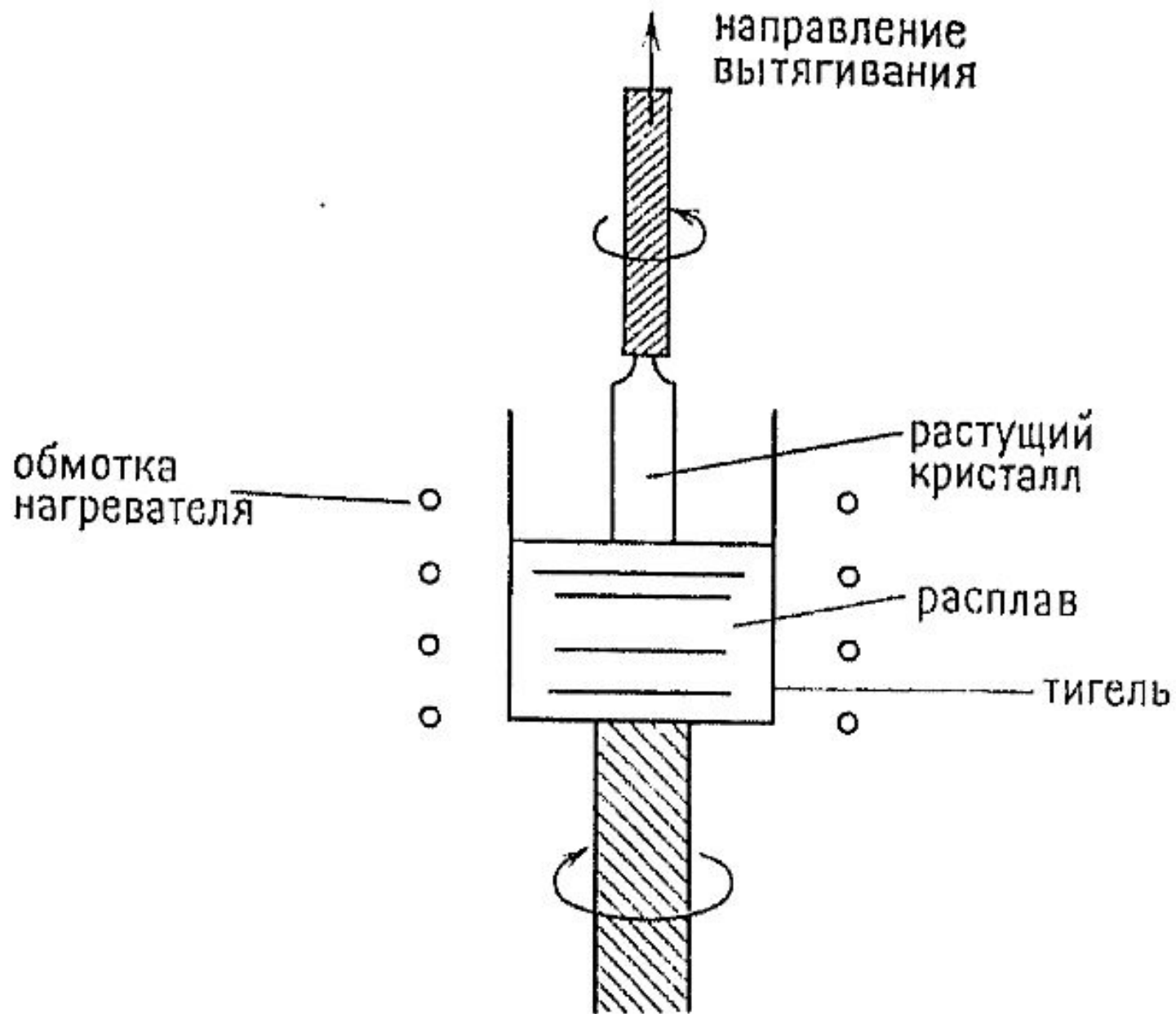


Рис. 2.15. Рост кристаллов по Чохральскому.

- Это позволяет уменьшить температурные и концентрационные неоднородности при кристаллизации и таким образом улучшить качество полученного монокристалла.
- Метод Чохральского широко используется при получении монокристаллов полупроводниковых материалов таких как Si, Ge, GaAs.

- Для предотвращения потерь за счет испарения при работе с летучими элементами (As, P и др.) процесс проводят как правило при высоком давлении инертного газа. Выращиваются также и более сложные по составу материалы, например легированный неодимом  $\text{Ca}(\text{NbO}_3)_2$ , применяемый в качестве рабочего вещества в лазерах.

# Метод Бриджмена и Стокбаргера

- Эти методы также основаны на кристаллизации расплава, стехиометрия которого в точности соответствует стехиометрии будущего кристалла. Однако в этом методе кристаллизация осуществляется в наиболее холодной части расплава, находящегося в зоне с температурным градиентом.

- В методе Стокбаргера это осуществляется путем относительного перемещения расплава и градиентной зоны, а в методе Бриджмена – путем постепенного охлаждения печи с температурным градиентом, в которой неподвижно расположен расплав. Рекомендуют также вводить затравку и контролировать состав газовой фазы.

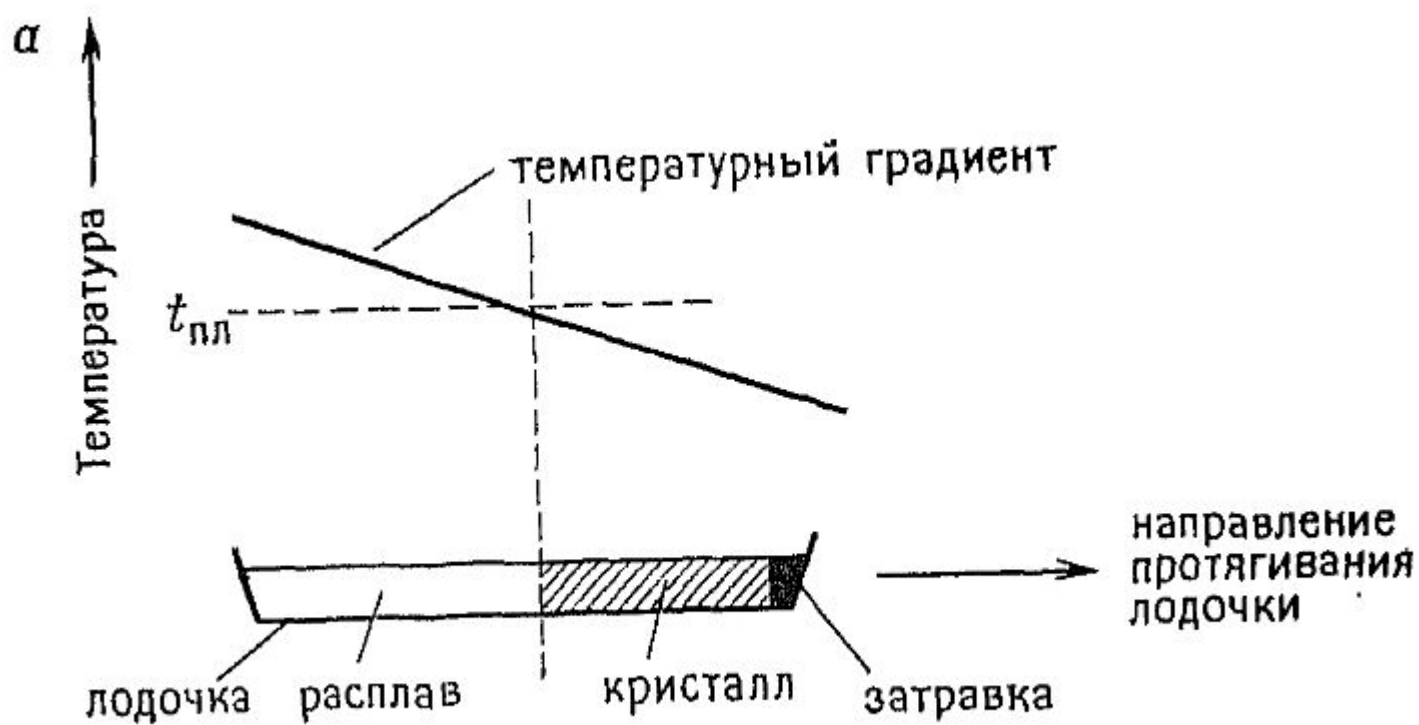


Рис. 216 а. Метод Стокбаргера

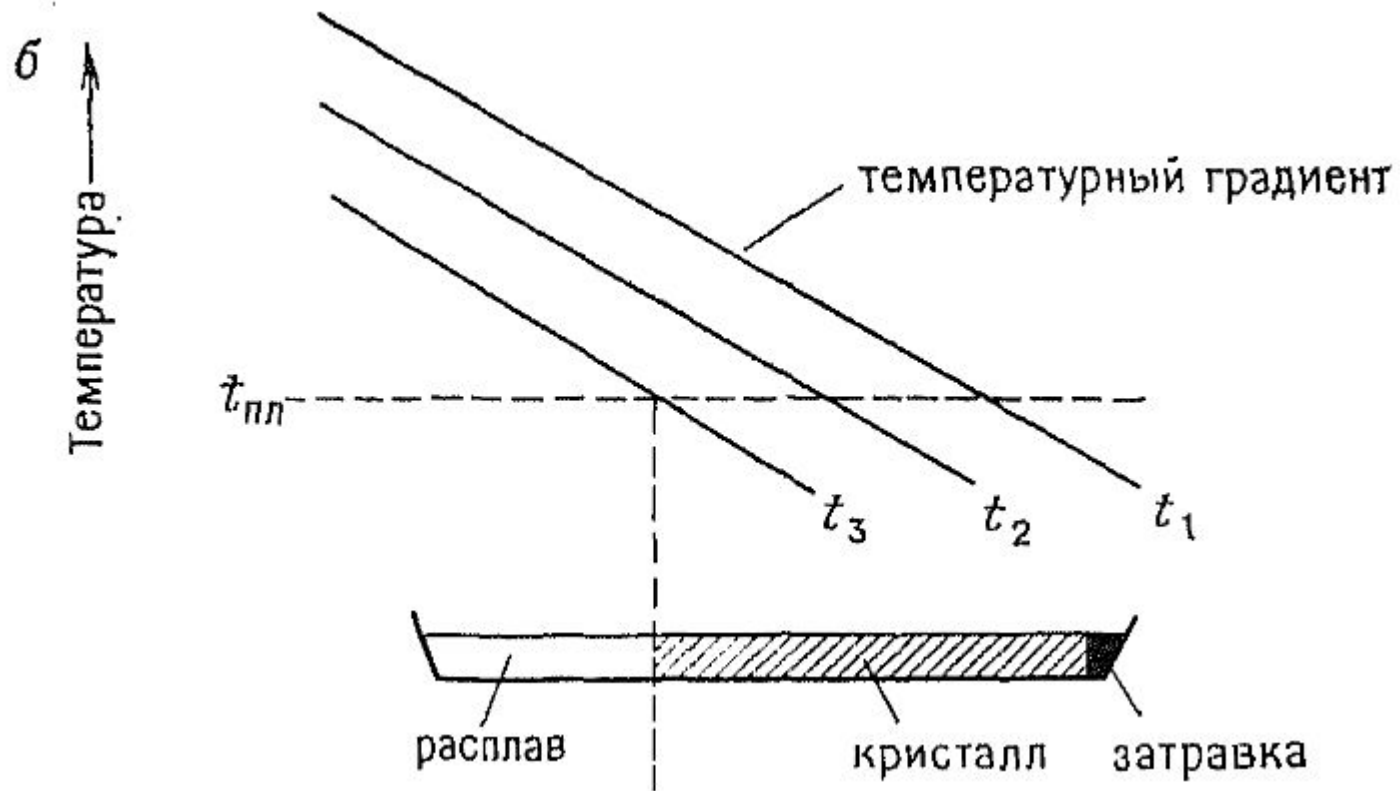


Рис. 216. б. Метод Биджмена

## ***Зонная плавка***

- Этот метод похож на метод Стокбаргера, однако температурный профиль печи таков, что только небольшая часть вещества, из которой должен расти монокристалл, в каждый момент времени находится в расплавленном состоянии (рис. 2.16 в). Вначале плавят ту часть вещества, которая примыкает к затравочному кристаллу



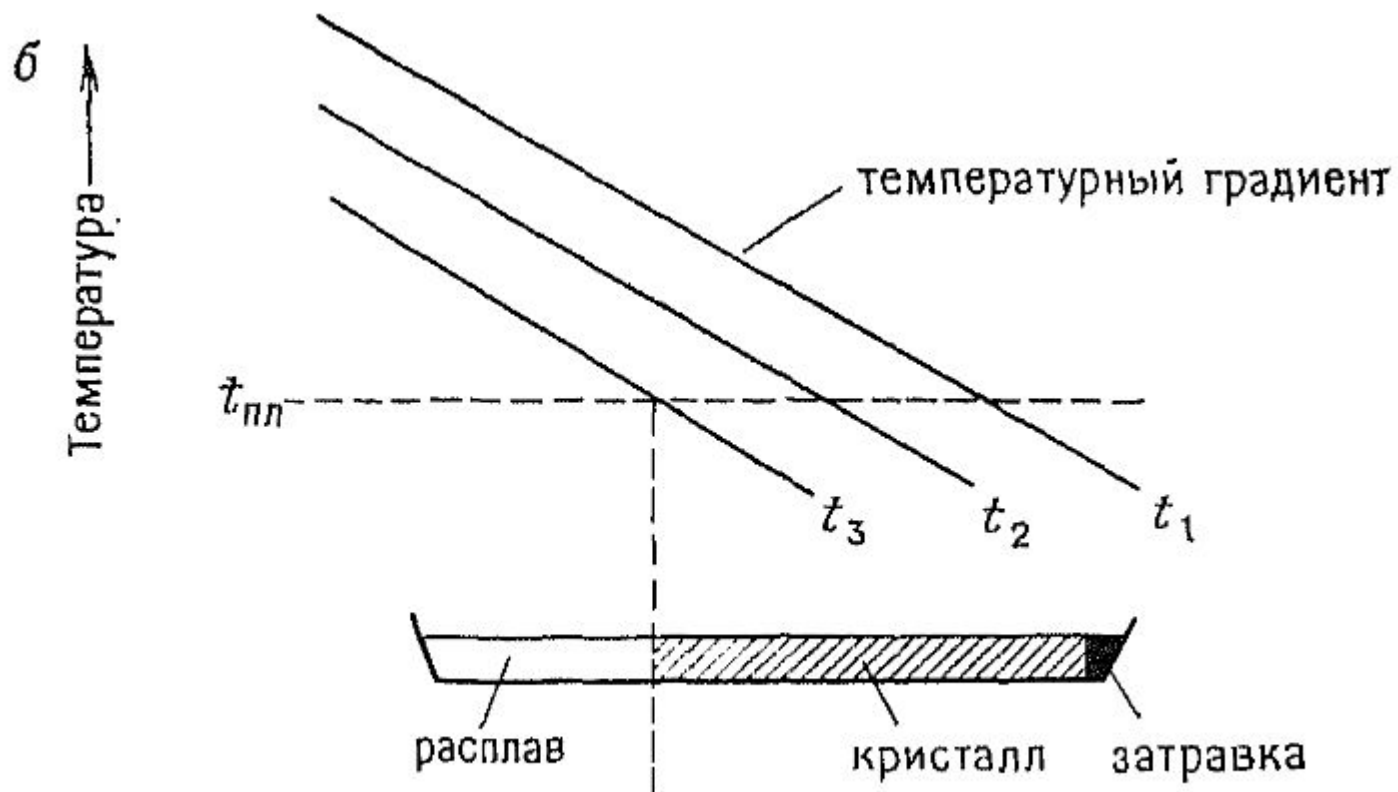


Рис. 216 в. Метод зонной плавки

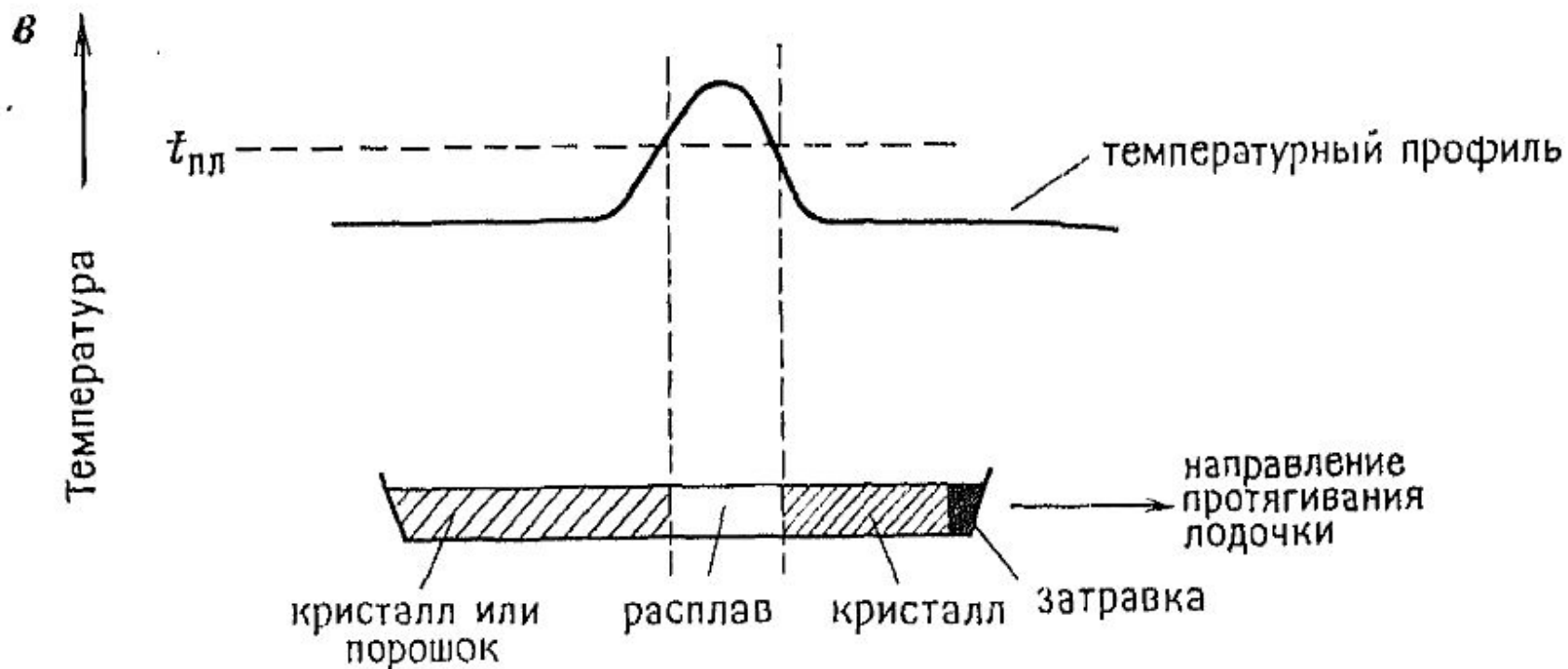


Рис. 216.г. Метод Вернейля

- При дальнейшем протягивании лодочки через печь и последовательном плавлении остального вещества происходит направленная кристаллизация. На этом принципе основана также *зонная очистка* – широко известный метод очистки твердых тел. Используя тот факт, что примеси концентрируются преимущественно в расплаве, постепенно перемещая зону расплава, их “выгоняют” из расплава

- Метод зонной плавки используют для очистки и роста монокристаллов даже таких тугоплавких металлов, как вольфрам

# Кристаллизация из растворов или расплавов

- В отличие от предыдущих методов, в которых расплав затвердевает в виде кристаллов тождественного состава, в методе кристаллизации из растворов состав полученного кристалла отличается от состава раствора. Растворитель может быть одним из компонентов будущего кристалла или нет.

- Например, кристаллы  $\text{SiO}_2$  и различных силикатов с высокими температурами плавления получают из расплавов легкоплавких боратов или галогенидов, в которых интересующий компонент растворен.
- В этих и подобных случаях расплавы-растворитель выполняют роль флюса, понижающего температуру плавления целевого кристаллического продукта.

- В частности, разработана методика получения монокристаллов твердых электролитов  $\beta$ - и  $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  из боратных расплавов.

# Эпитаксиальный рост тонких слоев

- Для получения монокристаллических тонких слоев, которые используются во многих электронных устройствах, разработаны специальные методы. Они основаны на принципе ориентированного соответствия между растущим кристаллом и кристаллом — затравкой.



- Рост кристалла при сохранении двумерного соответствия называется эпитаксиальным, а при сохранении трехмерного соответствия - гетероэпитаксиальным.
- При эпитаксиальном росте тонких слоев ориентированный рост происходит на поверхности подложки.

- В качестве подложки могут быть использованы кристаллы того же или подобного состава, а также кристаллы с иной природой, но с параметрами решетки, отличающимися от параметров получаемого слоя не более чем на несколько процентов.

- Так, тонкие слои GaAs выращивают, осаждая из паровой фазы на подложки из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , шпинели  $\text{MgAlO}_4$ , Ge,  $\text{ThO}_2$ . При приготовлении тонких монокристаллических слоев путем эпитаксиального роста из жидкостей, необходимо наличие фазовых диаграмм соответствующих систем.

# Газоплазменный метод Вернейля

- Впервые этот метод был использован в 1904 г. для выращивания монокристаллов тугоплавких оксидов, в том числе искусственных драгоценных камней – рубинов и сапфиров. Тонкий порошок шихты подается в факел кислородно-водородного или другого высокотемпературного пламени и после плавления в виде мелких капель попадает на затравочный кристалл

- Затвердевание ЭТИХ  
капель приводит к  
увеличению размеров  
кристалла (получение  
монокристалла CaO)

