

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)

Химический факультет

УТВЕРЖДАЮ:

И.о. декана химического факультета  
А.С. Князев

Рабочая программа дисциплины

**Физико-химия границ раздела фаз**  
по направлению подготовки

**04.03.01 Химия**

Направленность (профиль) подготовки:  
**«Химия»**

Форма обучения  
**Очная**

Квалификация  
**Бакалавр**

Год приема  
**2023**

СОГЛАСОВАНО:  
Руководитель ОП  
В.В. Шелковников

Председатель УМК  
Л.Н. Мишенина

## **1. Цель и планируемые результаты освоения дисциплины (модуля)**

Целью освоения дисциплины является формирование следующих компетенций:

– ОПК-1. Способен анализировать и интерпретировать результаты химических экспериментов, наблюдений и измерений;

– ОПК-2. Способен проводить с соблюдением норм техники безопасности химический эксперимент, включая синтез, анализ, изучение структуры и свойств веществ и материалов, исследование процессов с их участием;

– ПК-1. Способен выбирать и использовать технические средства и методы испытаний для решения исследовательских задач химической направленности, поставленных специалистом более высокой квалификации.

Результатами освоения дисциплины являются следующие индикаторы достижения компетенций:

ИОПК-1.1. Систематизирует и анализирует результаты химических экспериментов, наблюдений, измерений, а также результаты расчетов свойств веществ и материалов.

ИОПК-1.2. Предлагает интерпретацию результатов собственных экспериментов и расчетно-теоретических работ с использованием теоретических основ традиционных и новых разделов химии.

ИОПК-1.3. Формулирует заключения и выводы по результатам анализа литературных данных, собственных экспериментальных и расчетно-теоретических работ химической направленности.

ИОПК-2.1. Работает с химическими веществами с соблюдением норм техники безопасности.

ИОПК 2.2. Проводит синтез веществ и материалов разной природы с использованием имеющихся методик.

ИОПК-2.3. Проводит стандартные операции для определения химического и фазового состава веществ и материалов на их основе.

ИОПК-2.4. Проводит исследования свойств веществ и материалов с использованием серийного научного оборудования.

ИПК-1.1. Планирует отдельные стадии исследования при наличии общего плана НИР.

ИПК-1.2. Готовит элементы документации, проекты планов и программ отдельных этапов НИР.

ИПК-1.3. Выбирает технические средства и методы испытаний (из набора имеющихся) для решения поставленных задач НИР.

ИПК-1.4. Готовит объекты исследования.

## **2. Задачи освоения дисциплины**

– Научиться понимать физические и химические концепции целенаправленного формирования состава и строения межфазных границ;

– Уметь выбирать экспериментальные и расчетно-теоретические методы исследования поверхностных явлений, используя достижения современной химической науки и технологии полупроводниковых структур, исходя из имеющихся, материальных, информационных и временных ресурсов;

– Владеть культурой планирования исследований, получения и обработки результатов научных экспериментов.

## **3. Место дисциплины (модуля) в структуре образовательной программы**

Дисциплина относится к Блоку 1 «Дисциплины (модули)».

Дисциплина относится к части образовательной программы, формируемой участниками образовательных отношений, предлагается обучающимся на выбор.

Дисциплина входит в Модуль Химия материалов

#### **4. Семестры освоения и формы промежуточной аттестации по дисциплине**

Семестр 7, экзамен.

Семестр 8, зачет.

#### **5. Входные требования для освоения дисциплины**

Для успешного освоения дисциплины требуются компетенции, сформированные в ходе освоения образовательных программ предшествующего уровня образования.

Для успешного освоения дисциплины требуются результаты обучения по следующим дисциплинам: физическая химия, неорганическая химия, физико-химические методы анализа.

#### **6. Язык реализации**

Русский

#### **7. Объем дисциплины (модуля)**

Общая трудоемкость дисциплины составляет 6 з.е., 216 часов, из которых:

– лекции: 32 ч.;

– практические занятия: 0 ч.;

– лабораторные работы: 32 ч.

в том числе практическая подготовка: 32 ч.

Объем самостоятельной работы студента определен учебным планом.

#### **8. Содержание дисциплины (модуля), структурированное по темам**

Тема 1. Введение.

Задачи, цели и структура курса. Значение поверхностных явлений для современной микроэлектроники. Теоретические и прикладные проблемы исследования поверхностных явлений.

Тема 2. Процессы удаления вещества с поверхности твердого тела.

Роль реакций растворения твердого тела (травления поверхности) в технологии полупроводниковых структур. Понятия «сухого» и «мокрого» травления.

2.1. Растворение твердых тел в жидкой среде. Формальная кинетика: химическое равновесие скорость реакции, порядок реакции, моно- и бимолекулярные реакции. Протекание реакции растворения в кинетической области. Кинетика поверхностной реакции с точки зрения теории активированного комплекса.

Диффузионно-конвективный контроль при растворении твердых тел: законы Фика, диффузионная теория гетерогенного взаимодействия, диффузионный и гидродинамический слои. Скорость переноса частиц движущейся жидкостью. Общее уравнение конвективной диффузии. Толщина диффузного слоя и скорость химической реакции на пластине и на вращающемся диске в условиях принудительной конвекции.

Кинетика реакций растворения в промежуточной области. Вывод и анализ общего кинетического уравнения, графические построения.

Факторы, определяющие механизм протекания химической реакции. Внешние признаки, по которым можно сделать вывод об области протекания реакции.

Термодинамическое описание возникновения ямок травления и центров окисления на дислокациях. Кинематическая теория растворения кристаллов; анизотропия скорости растворения и огранка. Кинематические волны и роль состава травителя при растворении и образовании ямок травления.

Типы дефектов, глубина нарушенного слоя, возникающего при механической и химико-механической обработке твердых тел. Изотропное и анизотропное растворение кристаллов. Теория полировки; методы и устройства для травления и полировки. Принципы подбора состава травителей (полирующих, селективных, не селективных).

## 2.2. Травление твердых тел в газовой среде.

Методы «сухого» травления: общие понятия. Классификация и необходимость их развития; их достоинства и недостатки. Травление в газах (без или с электронным и лазерным воздействием). Особенности плазменного травления. Основные характеристики низкотемпературной плазмы. Классификация плазменных методов по физико-химическому механизму взаимодействия с поверхностью. Контроль процесса травления и определение его конечной точки (по времени травления, масс-спектрометрическое определение, оптико-спектральные методы).

Тема 3. Электрохимическое нанесение и удаление вещества с поверхности твердых тел в жидкой среде.

Роль электрохимических методов в формировании границ раздела фаз и обработке поверхности твердых тел, при получении структур на основе полупроводников. Основные особенности полупроводниковых электродов по сравнению с металлическими.

### 3.1. Основные понятия электрохимии полупроводников.

Природа скачков потенциала на границах раздела фаз. Строение двойного электрического слоя и распределение заряда и гальвани-(внутреннего) потенциала на границе раздела полупроводник – электролит. Суммарная емкость контакта полупроводник – электролит. Доказательство связи кинетики анодного процесса растворения полупроводников с концентрацией дырок, а скорости катодных процессов – с концентрацией электронов.

Типы поляризации и перенапряжения. Фундаментальное уравнение электрохимической кинетики (вывод). Уравнение Тафеля, коэффициенты Тафеля. Кинетика электродных реакций при замедленной электрохимической стадии (с точки зрения теории замедленного заряда): кинетика реакции с участием свободных электронов, кинетическое уравнение полного тока через границу полупроводник – электролит. Анализ уравнения полного тока. Графическая зависимость потенциал – ток.

### 3.2. Анодные процессы.

Анодное растворение металлов и полупроводников. Теория процесса анодирования. Уравнение Гюнтершульца и Бетца. Строение анодного оксида, режимы формирования анодных оксидов.

### 3.3. Катодные процессы.

Катодные процессы на полупроводниковых электродах: выделение водорода, электроосаждение металлов и сплавов, предельная плотность тока.

Тема 4. Равновесие на границе твердое тело – раствор целенаправленное формирование состава и строения межфазных границ (поверхности).

### 4.1. Термодинамическое и кинетическое описание коррозии.

Термодинамика межфазных процессов: независимое протекание сопряженных реакций окисления и восстановления, взаимосвязь их равновесных электродных потенциалов со стационарным (коррозионным) потенциалом и скоростью коррозии. Принцип построения диаграмм Пурбе. И их применения для оценки возможности протекания и типа коррозионного процесса. Кинетические уравнения, описывающие коррозию с кислородной и водородной деполяризацией, особенности коррозии полупроводников.

### 4.2. Формирование поверхностного слоя, граница твердое тело – раствор.

Применение диаграмм Пурбе для оценки состава границы элементное твердое тело – раствор. Возможности и недостатки термодинамического подхода для описания процессов на границе многокомпонентное соединение – раствор. Термодинамика и кинетика межфазных процессов: равномерное, селективное и псевдоселективное растворение (окисление, разрушение) интерметаллических соединений. Расчет и построение диаграмм типа Пурбе и общая методика оценки фазового состава поверхностного слоя на примере полупроводниковых соединений III – V, II – VI, IV – VII

групп. Механизм формирования элементной формы электроположительного компонента на межфазной границе.

4.3. Формирование приповерхностного слоя, граница объем твердого тела – поверхностный слой.

Термодинамика твердофазных реакций на границе твердое тело – поверхностный слой; уточнение состава поверхностного слоя с учетом возможности протекания таких реакций. Обоснование возможности существования переходного (приповерхностного) слоя кристалла с нарушенным стехиометрическим соотношением компонентов. Модели строения и состав приповерхностного слоя в зависимости от внешних факторов (рН, величина электродного потенциала) и природы вещества. Расчет протяженности приповерхностного слоя с позиции диффузионных представлений.

## 9. Текущий контроль по дисциплине

Текущий контроль по дисциплине проводится путем контроля посещаемости, проведения тестов по лекционному материалу, выполнения теоретических и расчётных домашних заданий, отчетов по лабораторным работам, и фиксируется в форме контрольной точки не менее одного раза в семестр.

## 10. Порядок проведения и критерии оценивания промежуточной аттестации

Зачет с оценкой в седьмом семестре проводится в форме тестирования и защиты индивидуального задания (задание дается за месяц до зачета каждому индивидуально). Задания теста соответствуют компетентностной структуре дисциплины. Тест включает 12 заданий. Продолжительность тестирования 30 минут. Общая продолжительность зачета - 1,5 часа.

Вопросы теста носят теоретический характер (на соответствие, множественный выбор, проверяющие ИОПК-1.1 и ИОПК-1.3). Некоторые задания теоретического характера носят проблемный характер и предполагают ответы в развёрнутой форме.

Индивидуальное задание направлено на оценку сформированности ИОПК-1.2, ИПК-1.1, ИПК-1.2 и предполагает знание принципов построения диаграмм многокомпонентное соединение – раствор (рН) и умение их использовать для подбора условий при формировании фазового состава поверхности в жидких средах.

Примерный перечень тестовых заданий:

Вопрос 1. В рамках кинематической теории травления понятие кинематической волны связано:

- а) с тепловыми колебаниями атомов в кристаллической решетке;
- б) со скоростью диффузии примесей в решетке;
- в) со скоростью растворения кристалла в различных направлениях;
- г) с изменением плотности кристалла.

Объясните, как влияет режим травления на профиль кинематической волны.

Вопрос 2. При использовании полирующего травителя процесс травления должен протекать:

- а) в области смешанного контроля;
- б) в области активационного контроля;
- в) в области диффузионного или диффузионно-конвективного контроля;
- г) при повышенной температуре.

Общий вид индивидуального задания:

Принципы построения диаграмм Пурбе, расчет кажущихся равновесных величин электродных потенциалов для системы  $H_2O$  – соединение, построение диаграммы и ее интерпретация (тип коррозии, продукты межфазных превращений для разных значений рН и электродных потенциалов и др.).

Результаты зачета с оценкой определяются оценками «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «неудовлетворительно». Оценка за выполнение заданий имеет удельный вес в зависимости от его сложности и трудоёмкости и выражается в баллах. Максимальное количество баллов за выполнение теста и индивидуального задания – 60.

Результаты промежуточной аттестации зависят и учитывают результаты текущего контроля (результат прохождения теста). Студенту предложено 10 заданий теоретического характера. Максимальное количество баллов за тест–20.

Ниже приводится шкала перевода суммы баллов за зачет в оценки:

Количество баллов	Уровень сформированности компетенций	Оценка
72–80 баллов	Компетенции сформированы полностью	отлично
60 – 71 баллов	Компетенции сформированы частично	хорошо
48 – 59 баллов	Компетенции сформированы фрагментарно	удовлетворит.
Менее 48 баллов	Компетенции не сформированы, рекомендуется повторное освоение дисциплины	неудовлетворит.

Экзамен в восьмом семестре проводится в устной форме обсуждения заданий экзаменационного билета. Экзаменационный билет включает три задания. Структура экзаменационного билета соответствует компетентностной структуре дисциплины. Время подготовки 1,5 часа.

Два задания теоретического характера носят проблемный характер и предполагают синтетические ответы в развёрнутой форме, проверяющие ИОПК-1.1. и ИОПК-1.2.

Третье задание направлено на оценку сформированности ИПК-1.3. и предполагает умение обоснованного выбора необходимого варианта для решения поставленной практической задачи.

Примерный перечень теоретических вопросов:

1. Вопрос 1. Диффузионно-конвективный контроль при растворении твердых тел: законы Фика, диффузионная теория гетерогенного взаимодействия, диффузионный и гидродинамический слой.
2. Вопрос 2. Факторы, определяющие механизм протекания химической реакции, и внешние признаки, по которым можно сделать заключение об области протекания реакции.
3. Вопрос 3. Химическая полировка: ее необходимость, теории химической полировки. Принципы подбора травителей для выявления дефектов и полировки поверхности. Методы и устройства для травления и полировки.
4. Вопрос 4. Анодный и катодный ток. Поляризация, перенапряжение ячейки. Кинетика электродных реакций, равновесный потенциал, плотность тока обмена.

Примеры третьего задания:

1. Найти продукты межфазных превращений и состав фазового поверхностного слоя для системы  $H_2O$  (рН) – металл (алюминий, цирконий, медь, титан, тантал, сурьма, индий, цинк, кадмий, ртуть, свинец, теллур и др.).
2. Построить модели поверхностного и приповерхностного слоев арсенида галлия (строение, состав) в зависимости от внешних факторов (рН, величина электродного потенциала).

Результаты экзамена определяются оценками «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «неудовлетворительно».

Оценка за выполнение заданий имеет удельный вес в зависимости от его сложности и трудоёмкости и выражается в баллах. Максимальное количество баллов за 3 задания – 40.

Результаты промежуточной аттестации зависят и учитывают результаты текущего контроля (отчеты по лабораторным работам, опросы на практических занятиях). Максимальное количество баллов – 40.

Ниже приводится шкала перевода суммы баллов за экзамен в оценки:

Количество баллов	Уровень сформированности компетенций	Оценка
72–80 баллов	Компетенции сформированы полностью	отлично
60 – 71 баллов	Компетенции сформированы частично	хорошо
48 – 59 баллов	Компетенции сформированы фрагментарно	удовлетворит.
Менее 48 баллов	Компетенции не сформированы, рекомендуется повторное освоение дисциплины	неудовлетворит.

## 11. Учебно-методическое обеспечение

а) Электронный учебный курс по дисциплине в электронном университете «Moodle» - <https://moodle.tsu.ru/course/view.php?id=21491>.

б) Оценочные материалы текущего контроля и промежуточной аттестации по дисциплине.

в) План семинарских / практических занятий по дисциплине.

г) Методические указания по проведению лабораторных работ.

д) Методические указания по организации самостоятельной работы студентов.

## 12. Перечень учебной литературы и ресурсов сети Интернет

а) основная литература:

– Мокроусов Г. М., Зарубина О. Н., Бекезина Т. П. Межфазные превращения и формирование поверхности многокомпонентных полупроводников в жидких средах - Лань, 2021. Language: Russian, База данных: Lan Publishing.

– Мокроусов Г. М. и др. Перестройка твердых тел на границах раздела фаз. – 1990. – URL: <http://vital.lib.tsu.ru/vital/access/manager/Repository/vtls:000028482>.

– Батенков В. А. Электрохимия полупроводников. Учеб. пособие. Изд. 2-е, допол. Барнаул : Изд-во Алт. ун-та, 2002. – 162 с.: ил.

– Сангвал К. Травление кристаллов: Теория. Эксперимент. Применение: Пер. с англ. – Мир, 1990. – 492 с.

– Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. М. : Химия, Колос С. – 2008. – 672 с.

б) дополнительная литература:

– Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз: Пер. с англ. – М. : Мир, 1984. – 269 с.

– Владимирова Л. Н. и др. Плазменные технологии в микроэлектронике. Ч. 3. Кинетика процессов реактивного ионно-плазменного травления полупроводников в галогенсодержащей плазме. Учебно-методическое пособие для ВУЗов. – Воронеж, Издательский дом ВГУ. – 2014.

– Салем Р. Р. Физическая Химия. Начала Теоретической Электрохимии. Изд. 2-е. [КомКнига]; 2010. Accessed May 11, 2022. <https://search.ebscohost.com>.

– Окислительно-восстановительные процессы с участием ионов железа и кислорода на границе металла с оксидным расплавом А. Н. Ватолин, А. И. Сотников, Н. Д. Ватолина ; Рос. акад. наук, Урал. отд-ние, Ин-т металлургии, УГТУ-УПИ, 2008. – 231 с.

– Köhler M. Etching in microsystem technology. – John Wiley & Sons, 2008.

–Косенка Я. А., Гайшуна В. Е., Тюленкова О. И., Денисман В. Г. / Водные композиции на основе наноразмерных частиц диоксида кремния для химико-механической полировки пластин монокристаллического кремния / ПФМТ, 2014, выпуск 3(20), с. 26 – 31.

– Price J., Barnett J., Raghavan S., Keswani M., Govingarajan R. A study of the interaction of gallium arsenide with wet chemical formulations using thermodynamic calculations and spectroscopic ellipsometry // Microelectron. Eng. –2010. – Vol.87, No.9. – P.1661–1664.

в) ресурсы сети Интернет:

– База данных "Термические константы веществ"  
[http://www.chem.msu.ru/rus/elibrary/edu\\_bases.html](http://www.chem.msu.ru/rus/elibrary/edu_bases.html)

### **13. Перечень информационных технологий**

а) лицензионное и свободно распространяемое программное обеспечение:

– Microsoft Office Standart 2013 Russian: пакет программ. Включает приложения: MS Office Word, MS Office Excel, MS Office PowerPoint, MS Office On-eNote, MS Office Publisher, MS Outlook, MS Office Web Apps (Word Excel MS PowerPoint Outlook);  
– публично доступные облачные технологии (Google Docs, Яндекс диск и т.п.).

б) информационные справочные системы:

– Электронный каталог Научной библиотеки ТГУ –  
<http://chamo.lib.tsu.ru/search/query?locale=ru&theme=system>

– Электронная библиотека (репозиторий) ТГУ –  
<http://vital.lib.tsu.ru/vital/access/manager/Index>

– ЭБС Лань – <http://e.lanbook.com/>

– ЭБС Консультант студента – <http://www.studentlibrary.ru/>

– Образовательная платформа Юрайт – <https://urait.ru/>

– ЭБС ZNANIUM.com – <https://znanium.com/>

– ЭБС IPRbooks – <http://www.iprbookshop.ru/>

### **14. Материально-техническое обеспечение**

Аудитории для проведения занятий лекционного типа.

Аудитории для проведения лабораторных работ, индивидуальных и групповых консультаций, текущего контроля и промежуточной аттестации.

Помещения для самостоятельной работы, оснащенные компьютерной техникой и доступом к сети Интернет, в электронную информационно-образовательную среду и к информационным справочным системам.

Лаборатории оснащены вытяжными шкафами и необходимым оборудованием:

1. Потенциостат – гальваностат IPC-Pro M.
2. Микроскоп МИИ-4.
3. Аналитические весы.

Аудитории оборудованы для проведения занятий лекционного типа и групповых консультаций, текущего контроля и промежуточной аттестации в смешанном формате («Актру»).

### **15. Информация о разработчиках**

Зарубин Алексей Геннадьевич, канд. хим. наук, кафедра аналитической химии Национального исследовательского Томского государственного университета, доцент