

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 / специальности

**04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия**

Направленность (профиль) подготовки / специализация:

**Фундаментальная и прикладная химия**

Форма обучения

**Очная**

Квалификация

**химик-специалист, преподаватель**

Год приема

**2023**

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ОП

В.В. Шелковников

Председатель УМК

Л.Н. Мишенина

## **1. Цель и планируемые результаты освоения дисциплины**

Целью освоения дисциплины является формирование следующих компетенций:

ОПК-1. Способен анализировать и интерпретировать результаты химических экспериментов, наблюдений и измерений в различных областях химии;

ОПК-2. Способен проводить синтез, анализ, изучение структуры и свойств веществ и материалов, исследовать процессы с их участием;

ОПК-3. Способен применять расчетно-теоретические методы для изучения свойств веществ и процессов с их участием, используя современное программное обеспечение и базы данных профессионального назначения;

ПК-1. Способен планировать работу и выбирать адекватные методы решения научно-исследовательских задач в выбранной области химии, химической технологии или смежных с химией науках.

Результатами освоения дисциплины являются следующие индикаторы достижения компетенций:

РООПК 1.1 Знает теоретические основы неорганической, органической, физической и аналитической химии, применяет их при решении профессиональных задач в других областях химии.

РООПК 1.2 Умеет систематизировать и интерпретировать результаты экспериментов и расчетно-теоретических работ с использованием теоретических основ традиционных и новых разделов химии

РООПК 1.3 Умеет грамотно формулировать заключения и выводы по результатам работы

РООПК 2.1 Знает стандартные приемы и операции, используемые при получении веществ неорганической и органической природы

РООПК 2.2 Знает теоретические основы методов изучения состава, структуры и свойств для грамотного выбора метода исследования

РООПК 3.1 Знает основы теоретической физики, математического анализа и квантовой химии; основные теоретические и полуэмпирические модели, применяемые при решении задач химической направленности

РОПК 1.1 Умеет разрабатывать стратегию научных исследований, составляет общий план и детальные планы отдельных стадий.

РОПК 1.2 Умеет выбирать экспериментальные и расчетно-теоретические методы решения поставленной задачи, используя достижения современной химической науки, и исходя из имеющихся, материальных, информационных и временных ресурсов.

## **2. Задачи освоения дисциплины**

– Освоить физические и химические концепции целенаправленного формирования состава и строения межфазных границ.

– Овладеть техникой получения вольтамперных зависимостей полупроводниковых материалов, интерпретации результатов научных экспериментов.

– Научиться применять экспериментальные и расчетно-теоретические методы исследования поверхностных явлений, используя достижения современной химической науки и технологии полупроводниковых структур для решения практических задач профессиональной деятельности.

## **3. Место дисциплины в структуре образовательной программы**

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

Дисциплина относится к части образовательной программы, формируемой участниками образовательных отношений, предлагается обучающимся на выбор. Дисциплина входит в модуль Химия материалов.

#### **4. Семестр(ы) освоения и форма(ы) промежуточной аттестации по дисциплине**

Седьмой семестр, экзамен

Восьмой семестр, зачет

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

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**

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

-лекции: 32 ч.

-лабораторные: 32 ч.

в том числе практическая подготовка: 32 ч.

Объем самостоятельной работы студента определен учебным планом.

#### **8. Содержание дисциплины, структурированное по темам**

Тема 1. Введение. Значение поверхностных явлений для современной микроэлектроники.

Задачи, цели и структура курса. 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.

Растворение твердых тел в жидкой среде. 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. Толщина диффузионного слоя и скорость химической реакции на пластине и на вращающемся диске в условиях принудительной конвекции. 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, неселективных).

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. 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.

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.

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

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).

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. Кинетические уравнения, описывающие коррозию с кислородной и водородной деполяризацией, особенности коррозии полупроводников. Принцип построения диаграмм Пурбе и их применение для оценки возможности протекания и типа коррозионного процесса. Термодинамика и кинетика межфазных процессов: равномерное, селективное и псевдоселективное растворение (окисление, разрушение) интерметаллических соединений. 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 и устных опросов по лекционному материалу, отчетов по лабораторным работам, и фиксируется в форме контрольной точки не менее одного раза в семестр.

## 10. Порядок проведения и критерии оценивания промежуточной аттестации

Экзамен в седьмом 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 РООПК 1.1., РООПК 2.2. и РООПК 3.1.

Третье задание направлено на оценку сформированности РООПК 1.2 и РООПК 1.3. и предполагает умение обоснованного выбора необходимого варианта для решения поставленной практической задачи.

Примерный перечень теоретических вопросов:

1. Диффузионно-конвективный контроль при растворении твердых тел: законы Фика, диффузионная теория гетерогенного взаимодействия, диффузионный и гидродинамический слои.
2. Факторы, определяющие механизм протекания химической реакции, и внешние признаки, по которым можно сделать заключение об области протекания реакции.
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. 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 (промежуточное тестирование, устные опросы). Максимальное количество баллов – 40.

Примеры заданий для текущего контроля:

Примеры вопросов для устного опроса:

1. Какие ограничения использования диаграмм Пурбе следует учитывать при их использовании для подбора условий обработки материалов?
2. Каково влияние кислорода на процесс коррозии арсенида галлия?
3. Какой наиболее термодинамически выгодный набор фаз присутствует на поверхности арсенида галлия при его хранении на воздухе?
4. В чем причина неравномерного растворения/разрушения многокомпонентных соединений?
5. Перечислите известные вам способы подготовки поверхности полупроводников перед различными технологическими операциями.

6. Назовите основные компоненты жидкостных химических травителей. Охарактеризуйте их роль в процессе травления материалов.

7. Какие факторы оказывают влияние на скорость травления полупроводников? 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.

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.

Вопрос 3. Метод избирательного травления поверхности монокристаллов основан на:

- а) одинаковой химической активности различных участков поверхности в разных травителях;
- б) неодинаковой химической активности различных участков поверхности;
- в) влиянии диффузии декорирующего вещества вглубь образца.

Вопрос 4. Граничным слоем Прандтля является:

- а) слой жидкости у поверхности с нарастающей скоростью от нуля до скорости движения жидкости;
- б) слой неподвижной жидкости, в котором происходит диффузия растворяющегося вещества;
- в) неподвижный слой жидкости у поверхности твердого тела.

Ниже приводится шкала перевода суммы баллов за зачет в оценки:

Количество баллов	Критерии оценивания	Оценка
72–80 баллов	Даны правильные ответы на все теоретические вопросы и правильно решена практическая задача	отлично
60 – 71 баллов	Допущены незначительные ошибки в обсуждении теоретических вопросов или решении задачи	хорошо
48 – 59 баллов	Допущены принципиальные ошибки в обсуждении теоретических вопросов или решении задачи	удовлетворит.
Менее 48 баллов	Отсутствует понимание теоретических вопросов и решения задачи	неудовлетворит.

Зачет в восьмом семестре проводится в форме защиты отчетов по лабораторным работам и индивидуального задания (задание дается за месяц до зачета каждому индивидуально и направлено на оценку сформированности РООПК 2.1, РОПК 1.1 и РОПК 1.2).

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.).

## 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, КолосС. – 2008. – 672 с.

б) дополнительная литература:

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

– Л.Н. Владимирова 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 РР. 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.

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

Зарубина Оксана Николаевна, канд. хим. наук, кафедра аналитической химии Национального исследовательского Томского государственного университета, доцент.