

УДК 547.1: 541

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ ДИОКСИДА ТИТАНА К РАЗЛИЧНЫМ ПОДЛОЖКАМ

Т.В. МОЛОДЕЧКИНА, В.П. ГЛЫБИН, Л.М. ЛЫНЬКОВ

*Полоцкий технический университет  
Блохина, 29, Новополоцк, 211440, Беларусь;*

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь*

*Поступила в редакцию 19 апреля 2003*

В статье представлен обзор методов контроля адгезии покрытий к подложкам.

*Ключевые слова:* адгезия, диоксид титана, подложка.

### Введение

Одной из проблем современной микроэлектроники является осуществление контроля величины адгезии покрытий к подложкам. Под адгезией или прилипанием понимают образование связи вследствие действия молекулярных, электрических или химических сил между приведенными в контакт разнородными твердыми или жидкими телами. Для объяснения явления адгезии в настоящее время предлагаются следующие теории: механическая, адсорбционная, электрическая, диффузионная, химическая.

Механические методы контроля величины адгезии не позволяют создать картину ее распределения по площади подложки. Вопрос интерпретации данных, получаемых разрушающими методами (электромагнитными, электрохимическими, химическими, термическими), также весьма сложен. В связи с этим наблюдается постоянный интерес к теоретическому обоснованию явления адгезии [1].

Далее предлагается рассмотреть теоретический расчет, основанный на химической модели адгезии.

В основу расчета удельной поверхностной энергии оксидного покрытия на различных основаниях положена химическая модель адгезии, основанная на расчете электроотрицательностей (э.о.) в рамках принципа Сандерсона [2]. Согласно этой теории, адгезия оксида к металлу обеспечивается образованием новых химических связей. Энергия адгезии металл–оксид может быть определена как энергия разрыва межфазного поверхностного слоя на границе раздела двух фаз: металлической и оксидной.

Согласно методике расчета, выбираем граф на рис. 1, позволяющий учесть взаимное влияние атомов.

Для любого графа в рамках принципа Сандерсона, обозначая электроотрицательность через  $x$ , имеем:

$$x_i = (x_i^0 + x_a + x_b + \dots + x_k)^{1/(n+1)}, \quad (1)$$

$$\lg x_i = \alpha_i = 1/(n+1) (\alpha_i^0 + \alpha_a + \alpha_b + \dots + \alpha_k), \quad (2)$$

где  $x_i$  — искомая электроотрицательность (э.о.);  $i$  — номер атома в молекуле;  $n$  — число атомов, непосредственно связанных с  $i$ -атомом;  $x_i^0$  — стандартное значение (э.о.) для  $i$ -го атома [3];  $\alpha_i^0$ ,  $\alpha_a$ ,  $\alpha_b$ ,  $\alpha_k$  — вспомогательные неизвестные;  $a$ ,  $b$ ,  $k$  — номера атомов, связанных непосредственно с  $i$ -атомом.

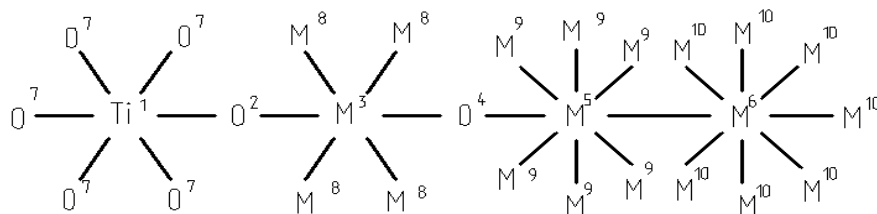


Рис. 1. Граф для описания последовательности соединения атомов

Процедура нахождения э.о. атомов будет сводиться к составлению системы уравнений вида (3) и решению этой системы относительно э.о. атомов как неизвестных.

Для графа, представленного на рис. 1, получим систему уравнений:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{1}{7} (\alpha_1^0 + \alpha_2 + 5\alpha_7), \quad \alpha_2 = \frac{1}{3} (\alpha_2^0 + \alpha_1 + \alpha_3), \quad \alpha_3 = \frac{1}{7} (\alpha_3^0 + \alpha_2 + \alpha_4 + 4\alpha_8), \\ \alpha_4 &= \frac{1}{3} (\alpha_4^0 + \alpha_3 + \alpha_5), \quad \alpha_5 = \frac{1}{9} (\alpha_5^0 + \alpha_4 + \alpha_6 + 6\alpha_9), \quad \alpha_6 = \frac{1}{9} (\alpha_6^0 + \alpha_5 + 7\alpha_{10}), \\ \alpha_7 &= \frac{1}{2} (\alpha_7^0 + \alpha_1), \quad \alpha_8 = \frac{1}{2} (\alpha_8^0 + \alpha_3), \quad \alpha_9 = \frac{1}{2} (\alpha_9^0 + \alpha_5), \quad \alpha_{10} = \frac{1}{2} (\alpha_{10}^0 + \alpha_6). \end{aligned} \quad (3)$$

Эта система уравнений может быть решена относительно неизвестных  $\alpha_1 - \alpha_{10}$ .

Проверка правильности решения системы уравнений проводится по формуле

$$\sum_{i=1}^{10} \alpha_i = \sum_{i=1}^{10} \alpha_i^0. \quad (4)$$

Таблица 1. Значения величин электроотрицательностей, рассчитанные для графа на рис. 1

Номер атома	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Вид атома	Ti	O	Fe	O	Fe	Fe	O	Fe	Fe	Fe
Исходное значение э.о.	1,54	3,44	1,83	3,44	1,83	1,83	3,44	1,83	1,83	1,83
Рассчитанное значение э.о.	20,73	20,69	20,08	20,39	10,91	10,84	30,06	10,95	10,87	10,84

Зная величины  $x_i$ , расчет энергии двухатомных связей проводим по формулам

$$E_{A-B} = (E_{A-A} E_{B-B})^{1/2} + \Delta E_{A-B}, \quad (5)$$

$$E_{A-A(B-B)} = \frac{2Q_{\dot{a}\dot{o}}}{k}, \quad (6)$$

$$\Delta E_{A-B} = 160\{1 - \exp[-0,29(\Delta x)^2]\}, \quad (7)$$

где  $E_{A-A}, E_{B-B}, E_{A-B}$  — соответственно энергии связей для сочетаний атомов А-А, В-В, А-В;  $\Delta E_{A-B}$  — вклад в энергию связи А-В, связанный с различием э.о. атомов А и В;  $\Delta x$  — разность э.о. атомов А и В

Аналогично проведен расчет для покрытий  $\text{TiO}_2$  на Si.

Для того чтобы затем перейти к оценке величин энергии адгезии, воспользуемся тем фактом, что число поверхностных атомов ( $p$ ) для Fe, Cr, Ni равно соответственно  $1,63 \cdot 10^{19}$ ;  $1,63 \cdot 10^{19}$ ;  $1,54 \cdot 10^{19}$  на  $1 \text{ м}^2$  [3]. Откуда величина энергии связей, приходящаяся на  $1 \text{ м}^2$  поверхности металла (полупроводника), в среднем будет равна

$$\sigma = \frac{p}{6,02 \cdot 10^{23}} E_{A-B}. \quad (8)$$

Рассчитанные по формуле (8) значения энергий связей приведены в табл. 2.

Таблица 2. Значения удельной поверхностной энергии оксидных покрытий

Минимальные значения энергии связей, Дж·м <sup>-2</sup>			
TiO <sub>2</sub> -Fe	TiO <sub>2</sub> -Cr	TiO <sub>2</sub> -Ni	TiO <sub>2</sub> -Si
3,379	3,349	2,69	4,866

По этим данным оксидные покрытия можно расположить по убывающей прочности сцепления:  $\text{TiO}_2\text{-Si}$ ;  $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ ;  $\text{TiO}_2\text{-Cr}$ ;  $\text{TiO}_2\text{-Ni}$ .

## DETERMINATION OF TITANIUM DIOXIDE ADHESION PROPERTIES TO DIFFERENT SUBSTRATES

T.V. MOLODECHKINA, V.P. GLIBIN, L.M. LYNKOV

### Abstract

Methods of determination of titanium dioxide adhesion properties to different substrates are given in the article.

### Литература

1. Делягин Б.В., Кротова Н.А., Смилга В.А. Адгезия твердых тел. М., 1973.
2. Зефирова Н.С., Кирпиченко М.А. // Журн. органической химии. 1987. Т. 23. № 4. С. 883–887.
3. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Общая теория: Пер. с англ. / Под ред. К.В. Астахова. М., 1969. Ч. 1.