

УДК 541.128.1

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ РЕАКЦИЙ ОКСИДИРОВАНИЯ ТИТАНА,
КРЕМНИЯ, ГЕРМАНИЯ И АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ*Н. П. Пекшева, В. М. Струков*

Систематизированы результаты исследований кинетики и катализа реакций термического газового оксидирования титана, кремния, германия и GaAs. Даны оценка влияния различных факторов (природы газа-реагента, способа предварительной обработки поверхности, природы окисляемого вещества) на кинетику реакций. Обсуждены особенности катализа гетерогенных окислительных процессов. Намечены новые пути решения ряда практических задач.

Библиография — 133 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2034
II. Термодинамика процессов окисления титана, кремния, германия и арсенида галлия	2035
III. Кинетика и механизм окисления металлов и полупроводников	2036
IV. Катализ процессов оксидирования титана, кремния, германия и арсенида галлия	2047
V. Некоторые пути практического применения	2057

I. ВВЕДЕНИЕ

Развитие микроэлектроники, радиотехники, лазерной и космической техники привело к необходимости интенсивных исследований особенностей химического взаимодействия металлов, сплавов и полупроводников с другими элементами, а также более глубокого изучения строения и превращений в твердом состоянии.

Реакции термического оксидирования титана, кремния, германия и арсенида галлия являются технологическими процессами радиотехнической и полупроводниковой промышленности. Для получения окисных пленок с заданными свойствами существенное значение имеет изучение термодинамики, кинетики и механизма этих реакций. При создании современной электронной техники особенно актуальными являются задачи ускорения процессов выращивания оксидных слоев. Важная роль в решении этих задач принадлежит гетерогенному катализу.

Однако, несмотря на обилие экспериментального материала¹⁻¹⁴, многие вопросы кинетики и катализа гетерогенных реакций оксидирования Ti, Si, Ge и GaAs изучены далеко не достаточно. Использование катализа в технологии получения оксидных пленок тормозится тем, что до сих пор окончательно не выяснены механизм и природа катализитического ускорения реакций, подбор и приготовление катализаторов представляют определенные трудности¹⁵⁻¹⁸.

В настоящем обзоре обобщены результаты исследований кинетики и катализа процессов высокотемпературного газового оксидирования титана, кремния, германия и арсенида галлия, а также освещены практические пути использования гетерогенного катализа в технике.

II. ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ТИТАНА, КРЕМНИЯ, ГЕРМАНИЯ И АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

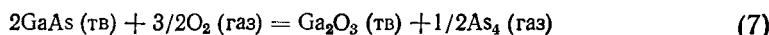
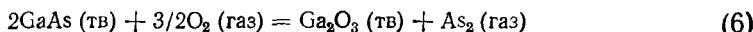
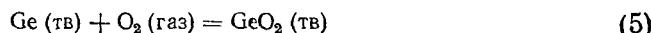
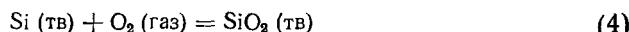
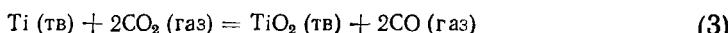
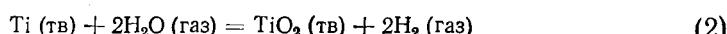
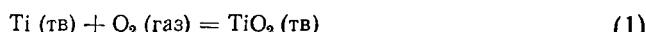
При протекании процессов термического оксидирования металлов и полупроводников имеет место уменьшение свободной энергии ΔG_T^0 .

Анализ термодинамики реакций окисления титана в различных газовых средах (в атмосфере воздуха, водяного пара и углекислого газа) в интервале температур 400—1000°С и процессов взаимодействия кремния, германия и арсенида галлия с кислородом показывает, что наиболее вероятными продуктами взаимодействия являются кристаллические или стеклообразные пленки TiO_2 , SiO_2 , GeO_2 и Ga_2O_3 ^{1, 2, 6, 9-11, 19-27}.

ТАБЛИЦА I
Температурные зависимости величин ΔH_T^0 , ΔS_T^0 , ΔG_T^0 и $\lg K_p$
для реакции термического оксидирования титана (1)–(3)¹³⁰

$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_T^0, \text{ ккал/моль}$	$\Delta S_T^0, \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$	$\Delta G_T^0, \text{ ккал/моль}$	$\lg K_p$
Реакция (1)				
400	—224,988	—42,74	—196,224	63,73
500	—224,742	—42,40	—191,967	54,28
600	—224,511	—42,12	—187,741	47,01
700	—224,302	—41,89	—183,543	41,23
Реакция (2)				
400	—107,762	—17,93	—95,695	34,08
500	—107,130	—17,05	—93,951	26,57
600	—106,535	—16,31	—92,296	23,11
700	—105,984	—15,72	—90,689	20,37
Реакция (3)				
400	—90,159	—2,08	—88,760	28,82
500	—90,258	—2,21	—88,550	25,04
600	—90,440	—2,44	—88,310	22,11
700	—90,705	—2,73	—88,049	19,78

Протекающие при этом реакции (1)–(7) практически необратимы^{29, 30}:



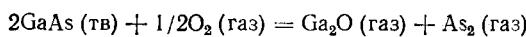
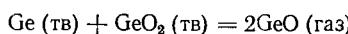
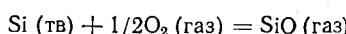
Результаты расчетов основных термодинамических характеристик реакций (1)–(7) с использованием литературных данных²⁸ представлены в табл. 1 и 2. Как видно из табл. 1, для реакций (1)–(3) характерны большие отрицательные значения стандартного изменения свободной энергии Гиббса и высокая экзотермичность процессов, что свидетельствует об их практической необратимости.³⁰

ТАБЛИЦА 2

Температурная зависимость $\lg K_p$ для процессов термического окисления кремния, германия и арсенида галлия (4)–(7)¹³³

Номер реакции	$\lg K_p$			
	400°	500°	600°	700°
(4)	61,23	52,44	45,22	39,65
(5)	35,88	30,32	26,06	22,53
(6)	1,41	1,80	2,18	2,54
(7)	60,51	52,23	45,99	40,96

Термодинамическая вероятность окисления кремния, германия и арсенида галлия по реакциям^{11, 31, 32}



увеличивается при повышении температуры до 1000–1300° С. Равновесное давление паров GeO оказывается существенным ($\sim 10^{-5}$ атм) уже при температурах выше 600° С. Парциальное давление SiO и Ga₂O преимущественно мало даже при ~ 1300 ° С и давлениях кислорода вплоть до 10^{-9} атм¹¹.

При окислении арсенида галлия происходит образование газообразного мышьяка в виде As₂ и As₄^{11, 33–37}. При этом термодинамически более вероятно наличие в газовой фазе молекул As₄ (см. табл. 2).

III. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Скорость образования тонких пленок при окислении металлов и полупроводников описывается в зависимости от температуры и продолжительности реакции разными уравнениями; она может подчиняться следующим законам^{9, 11, 12, 38–42}:

1) прямой логарифмической зависимости:

$$y = k_1 \lg (B\tau + 1);$$

2) обратной логарифмической зависимости:

$$k_2/y = A + \lg \tau;$$

3) линейной зависимости:

$$y = k_3 \tau;$$

4) параболической зависимости:

$$y^2 = k_4 \tau;$$

5) кубической зависимости:

$$y^3 = k_5 \tau,$$

где y — толщина окисной пленки; τ — время; $A, B, k_1—k_5$ — константы. Для тонких пленок преобладают логарифмические и кубические зависимости их толщины от времени, для толстых — параболические и линейные⁴³.

При изучении кинетики окисления титана, кремния, германия и арсенида галлия найдены зависимости трех типов^{11, 39}: линейная, логарифмическая и параболическая (рис. 1).

Несмотря на удовлетворительное согласие между полученными разными авторами экспериментальными значениями скорости окисления, фазового состава продукта и других параметров процесса, трактовка результатов эксперимента и механизма окисления различна в разных работах^{1, 7, 8, 38, 43-57}. Вагнер^{49, 50} обосновывает параболический закон скорости роста. Автор предполагает, что при сравнительно высоких температурах и достаточно больших толщинах пленок окисление протекает за счет диффузии ионов и электронов через растущий оксид; при этом считается, что каждый элемент объема окисла электрически нейтрален. Теория Мотта и Кабреры⁵¹ объясняет обратную логарифмическую и параболическую зависимость скорости роста для сравнительно тонких пленок, учитывая действие электрического поля на диффузию ионов в окиде. Однако авторы работы⁴³ считают, что получающиеся при окислении титана при 300—500°С пленки несколько толще, чем это должно было быть в случае, если бы их рост объяснялся переносом вещества под действием электрического поля. Авторы⁴³ исходят из предположения об образовании микрополостей на поверхности раздела металл — окисел, т. е. придерживаются теории Эванса⁵⁸, согласно которой скорость образования окисных пленок определяется переносом ионов через тонкую окисную пленку. Последующее развитие теории Мотта и Кабреры получила в работах Хауффе и Ильшнера⁵², объяснивших прямую логарифмическую зависимость скорости роста окисной пленки на начальных стадиях окисления металлов и полупроводников.

Обобщенная модель механизма роста окисных слоев предложена в^{53, 54}. Эта модель основана на рассмотрении процессов диффузии ионов и электронов через оксидный слой, в котором действует созданное этими диффундирующими частицами электрическое поле. Отличие предложенного механизма окисления от существующих ранее заключается в том, что в расчетах скорости диффузии вместо одного уравнения для описания диффузии ионов и электронов используются два. Это позволяет (объединяя уравнения по общему электрическому полю) упростить задачу описания скорости роста толщины пленки окисла. Однако недостатком этой модели является то, что в ней не учитываются процесс переноса в газовой фазе, адсорбция окислителя на поверхности оксида и некоторые другие факторы¹¹.

Остается дискуссионным вопрос о природе диффундирующих частиц при окислении. Так, в работе⁵⁵ показано, что перпендикулярное к окисной пленке электрическое поле может ускорить или замедлить процесс оксидирования кремния; это свидетельствует о том, что реакция происходит путем переноса ионов через слой оксида. В работе⁵⁶ установлено, что помимо ионов диффундируют также и нейтральные атомы кислорода.

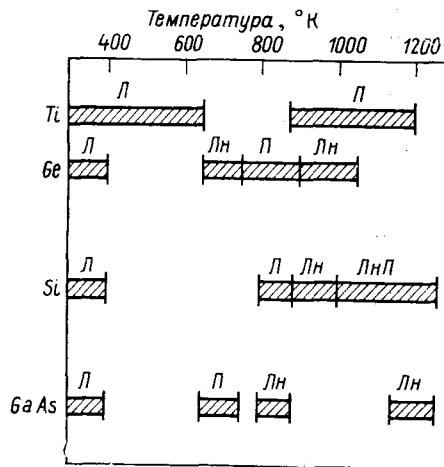


Рис. 1. Зависимость типа кинетической закономерности окисления титана, кремния, германия и арсенида галлия от температуры процесса. Обозначения: Л — логарифмическая, Лн — линейная, П — параболическая, ЛнП — линейно-параболическая

Скорость окисления арсенида галлия при сравнительно низких температурах контролируется диффузией через оксидный слой, а при более высоких температурах — собственно химической реакцией взаимодействия кислорода с арсенидом галлия на реакционной поверхности раздела⁵⁷. Это нашло подтверждение в работах^{53, 61}, в которых исследовано окисление арсенида галлия GaAs в кислороде при 600—900°С. Установлено, что скорость оксидирования при температуре ниже 600°С незначительна; при нагревании выше 900°С скорость настолько велика, что окисляемый образец горит.

Таким образом, обзор литературных данных по окислению титана, кремния, германия и арсенида галлия показывает, что многие вопросы кинетики и механизма этих химических взаимодействий до сих пор остаются нерешенными. В связи с этим представляет интерес изучение влияния на кинетику окисления различных факторов: а) природы газа-реагента; б) предварительной обработки поверхности металла; в) химического состава сплава.

1. Кинетика и механизм окисления титана на воздухе, в парах воды и в атмосфере углекислого газа

Кинетика окисления титана в различных газовых средах в зависимости от температуры и продолжительности нагрева металла изучена в настоящее время мало. Окисление титана — процесс чрезвычайно сложный, поскольку при окислении титана и его сплавов, в отличие от других металлов, наряду с оксидными пленками или окалиной образуются газонасыщенные слои, представляющие собой твердые растворы кислорода в α -Ti.

Дженкинс⁶², исследовавший кинетику насыщения титана кислородом в широком интервале температур, предложил диаграмму, иллюстрирующую характер окисления титана (рис. 2). Поле диаграммы разбито на три основных области: А, Б и В. Область А характеризует протекающее по параболическому закону окисление при высоких температурах, при котором одновременно протекают два процесса — растворение кислорода и образование окисного слоя. Зерна окисла крупнее и лучше сформированы, чем это наблюдается при низких температурах. При этом имеет место двусторонняя диффузия кислорода и титана через плотные слои окисла. Область Б соответствует окислению титана в условиях средних температур, при которых на первом этапе поглощение кислорода идет по закону параболы, а затем, когда толщина окисла достигает некоторого критического значения, этот закон заменяется линейным. Линейная зависимость отражает главным образом процесс роста окисла, тогда как растворение кислорода продолжается со скоростью, определяемой градиентом концентрации кислорода и величиной коэффициента диффузии его в металле. Окисел лишен защитной способности и имеет пористое строение, что облегчает проникновение газообразного кислорода к поверхности раздела между окислом и металлом. Область В, характеризующая окисление Ti при низких температурах, соответствует логарифмическому закону поглощения кислорода титаном. Таким образом, различие типов кинетических кривых связано не только с температурным фактором. Здесь главную роль играют характер и механизм окисления и различные стехиометрический состав и кристаллическое строение окислов, образующихся на поверхности металлов.

Взаимодействие металлов с газами обусловлено диффузией и может быть представлено тремя основными этапами⁵⁹: 1) адсорбция газа на поверхности металла; 2) зарождение кристалла нового соединения;

3) рост кристалла. На некоторой стадии процесса адсорбции, когда газ не растворяется в металле, на поверхности металла вместо одного типа решетки основного металла возникает в результате твердофазной реакции другой тип кристаллической решетки. При этом межфазная граница будет состоять из двух когерентно связанных кристаллических слоев — металла и окисла. Процесс образования решетки нового соединения на поверхности металла подчиняется принципам ориентационного и размерного соответствия⁶⁰.

а) Интерференционные пленки на титане

При окислении металлов кислородом воздуха или другими окислителями на их поверхности образуются оксидные пленки, толщина которых может меняться в очень широких пределах. Принято различать три вида пленок: тонкие — от нескольких Å до 200—400 Å, средние — от 400 до 5000—10 000 Å и толстые — свыше 5000 — 10 000 Å^{40, 63—66}. При толщине, превышающей 200—400 Å, пленки начинают приобретать окраску, обусловленную интерференцией света (цвета побежалости)^{38, 42, 43, 64}.

Явление интерференционной окрашенности пленок на металлах изучено довольно широко, особенно для таких элементов, как Fe, Ni, Cu, Si, Ge^{67—74}. Однако при большом обилии литературы по окислению титана образование и свойства интерференционных пленок на нем не получили широкого освещения в научной литературе и рассматриваются лишь в одной монографии¹, посвященной окислению титана и его сплавов.

В работе¹ приведены цвета спектров четырех порядков, но вопрос о количестве спектров остался открытым. С целью уточнения этого вопроса в работе¹³⁰ изучен спектр окрашенности окисных пленок на иодидном титане (~99,90% Ti), технически чистом титане ВТ-1 ($\geq 99,5\%$ Ti) и сплавах ОТ4-0 ($\geq 96,5\%$ Ti) и ОТ4-1 ($\geq 95\%$ Ti) при температурах от 500 до 800°C^{17, 21, 22, 25, 75, 130}. При 500°C оксидирование протекает сравнительно медленно; требуется продолжительное время даже для завершения формирования пленок спектра первого порядка. При 700 и 800°C наблюдается быстрый рост окисных пленок, а при более высоких температурах непрерывное наблюдение за изменением цвета пленки затруднено из-за быстроты окисления и нагрева металла до красного каления, маскирующего окрашенность. При этих температурах цвет пленок удобнее фиксировать путем закалки образцов. Например, пленки голубого цвета (в спектре I порядка) на образцах сплава ОТ4-0 формируются при 500, 600, 700 и 800°C соответственно за 6000, 342, 70 и 30 сек.

Наиболее удобной для наблюдения за изменением окрашенности образцов оказалась температура 600°C, при которой плавный переход от одного цвета к другому позволяет обнаружить и зафиксировать на иодидном, технически чистом титане и титановом сплаве ОТ4-0 чередование пяти, а на сплаве ОТ4-1 — четырех спектров интерференционной окрашенности. Сравнение времени завершения полного спектра первого порядка при 600°C показало, что с наибольшей скоростью оксидирование протекает на сплаве марки ВТ-1 (80 сек), с наименьшей — на сплаве

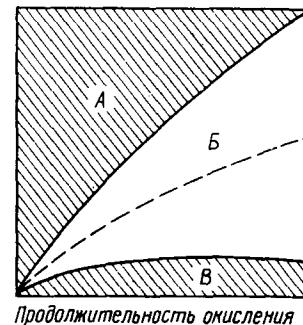


Рис. 2. Диаграмма окисления титана: А — при высоких температурах; Б — при средних температурах; В — при низких температурах (V — общее количество поглощенного кислорода)

ТАБЛИЦА 3

Формирование интерференционных пленок спектра первого порядка на титане и его сплавах при оксидировании в воздухе 600° С¹³⁰

Цвет пленки	Время окисления образцов, сек		
	ВТ-1	иодидный титан	ОТ4-0
Светло-желтый	8	18	30
Желтый	13	27	39
Коричневый	22	37	60
Фиолетовый	26	55	85
Синий	35	123	169
Голубой	49	330	342
Светло-голубой	80	367	390

ве ОТ4-1 (460 сек). По мере утолщения окрашенной пленки наблюдается замедление процесса окисления (табл. 3).

Механизм образования тонких окисных пленок на металлах, предложенный Мотта и Каберой, предполагает возникновение в них электрического поля ^{38, 42, 51, 52, 69, 76-78}, градиент потенциала которого достигает $\sim 10^7$ в/см. Под действием таких полей катионы металла приобретают высокую подвижность и с большой скоростью перемещаются через пленку к ее границе с газом, что приводит к довольно быстрому росту пленки на поверхности металла. С увеличением толщины пленки градиент потенциала существенно снижается, и окисление замедляется.

Такой механизм окисления применим к металлам, которые образуют полупроводящие пленки *p*-типа, имеющие избыток катионных вакансий ⁴³. Применимость этой теории для объяснения окисления титана, по-видимому, несколько ограничена в силу следующих причин: 1) титан образует окисел TiO₂, который является полупроводником *n*-типа (с недостатком анионов) ⁴³; 2) титан характеризуется необычайно высокой растворимостью кислорода, который проникает в глубь металла ^{5, 6, 10, 43}; 3) на титане вырастает пленка толщиной в несколько сотен ангстрем в пределах действия логарифмического закона ^{1, 79}.

На наш взгляд, более широкие исследования свойств интерференционных пленок на титане и его сплавах могут дать ценную информацию о кинетике, катализе, термодинамике, физико-химических свойствах образующихся оксидных слоев и о механизме взаимодействия металлов со средой.

б) Окисление на воздухе

Особенно большое значение имеют исследования кинетики окисления титана на воздухе. Результаты таких исследований приведены во многих работах ^{1, 8, 39, 44-48}. Показано, что заметных различий в характере окисления титана в кислороде и на воздухе в начальный период не наблюдается ^{1, 8}. В случае окисления воздухом форма кинетических кри-

ТАБЛИЦА 4

Химический состав титановых сплавов²²

Сплав	Концентрация компонентов, вес. %						
	Ti	Al	Mn	Fe	Si	C	прочие
ВТ-1	99,5	—	—	—	—	—	—
ОТ4-0	≥96	0,2—1,4	0,2—1,3	≤0,3	≤0,15	≤0,1	≤0,8
ОТ4-1	≥95	1,2—2,5	0,7—2,0	≤0,3	≤0,15	≤0,1	≤0,8

вых и вид кинетической закономерности аналогичны тем, которые получены при окислении титана в чистом кислороде ($700-1000^\circ$); однако степень окисления меньше, чем в кислороде^{1, 8}. В окисле, полученном окислением титана на воздухе и в кислороде при температурах ниже 1100°C , постоянные решетки рутила одинаковы⁸.

В дальнейшем (при более высоких температурах) при окислении на воздухе титан поглощает значительно больше газов, чем при окислении в кислороде. При температуре выше 1150° окисление титана протекает на воздухе быстрее, чем в кислороде⁸⁰. Процесс осложняется тем, что при высокотемпературном окислении титана на воздухе металл реагирует не только с кислородом, но и с азотом. Установлено^{59, 80}, что в процессе высокотемпературного окисления воздухом азот входит в кристаллическую решетку рутила. Это приводит к образованию дырчатой структуры и увеличению объема элементарной ячейки. Образование рутила с дефектной решеткой облегчает диффузию ионов титана к наружной поверхности слоя окисла и диффузию кислорода в глубь этого слоя, что способствует более быстрому окислению.

Вместе с тем по вопросу о скорости окисления Ti в кислороде и на воздухе единого мнения в литературе нет. Кроме приведенных выше данных, имеется также утверждение^{81, 82} о том, что окисление титана при 1200° в чистом кислороде протекает значительно быстрее, чем в воздухе, а скорость окисления при 1000° в обоих случаях оказывается практически одинаковой.

Особую сложность представляют исследования начальных стадий окисления титана в связи с трудностью измерения толщины оксидного слоя и количества прореагировавших веществ в процессе высокотемпературного химического взаимодействия. В исследованиях по кинетике начальных стадий окисления титана использовался метод интерференционных индикаторов¹⁷. При этом для измерения скорости окисления следили за интерференцией световых волн в оксидных пленках определенной толщины, образующихся в результате гетерогенного химического взаимодействия металла с окислительной средой. Главное достоинство метода состоит в том, что при нем требуется фиксация цвета оксида, а не его толщины. Метод интерференционных индикаторов позволяет проводить сравнительные кинетические исследования и дает возможность установить влияние химического состава титановых сплавов на начальные стадии их окисления^{22, 29, 75, 83-85}, различие в скоростях реакций в атмосфере воздуха^{17, 29, 84, 85}, водяного пара^{24, 29, 84-86} и углекислого газа^{24, 29, 84, 85, 87}, влияние катализаторов на кинетику процесса⁸⁸⁻⁹², зависимость кинетики начальных стадий окисления титана от способа полирования поверхности металла^{23, 93, 94} и от других факторов.

В работах^{17, 29, 84, 85} проведено сравнительное исследование кинетики роста интерференционных окисных слоев при термическом оксидировании на воздухе образцов технически чистого титана марки ВТ-1 и титановых сплавов ОТ4-0 и ОТ4-1 (табл. 4). Изотермическому окислению подвергали образцы металла размерами $20 \times 10 \times 1 \text{ mm}$ при $500-650^\circ\text{C}$ в печи со смотровым окном из прозрачного кварца для визуального

ТАБЛИЦА 5
Окрашенность пленок окислов⁷ титана
в зависимости от толщины оксидного слоя¹

Цвет пленки	$y, \text{\AA}$
Светло-желтый	344
Желтый	349
Коричневый	447
Фиолетовый	492
Синий	515
Голубой	536
Светло-голубой	542

ТАБЛИЦА 6

Энергия активации (E , ккал/моль) окисления титановых сплавов воздухом при образовании интерференционных пленок спектра первого порядка^{22,23}

Сплав	Изменение цвета пленки		
	от желтого до коричневого	от коричневого до фиолетового	от фиолетового до синего
ВТ-1	15,700	23,000	28,800
ОТ4-0	24,400	26,800	29,000
ОТ4-1	26,200	27,000	39,200

наблюдения за изменением окрашенности пленок в ходе реакции. В случае титана соотношения между цветом спектра первого порядка и толщиной оксидного слоя для интерференционных пленок приведены в табл. 5. В опытах при разных температурах фиксировали время изменения окраски оксидного слоя в пределах двух выбранных цветов от желтого до коричневого ($\Delta y = 98 \text{ \AA}$), от коричневого до фиолетового ($\Delta y = 45 \text{ \AA}$), от фиолетового до синего ($\Delta y = 23 \text{ \AA}$), от синего до голубого ($\Delta y = 21 \text{ \AA}$). Результаты опытов представляли в виде графиков $\tau = \varphi(t^0)$ и $\lg \tau = \varphi(1/T)$.

На рис. 3 показана кинетика окисления титановых сплавов воздухом с изменением цвета пленки от желтого до коричневого⁸⁴. В табл. 6 представлены значения энергии активации окисления титановых сплавов на воздухе, найденные из графиков $\lg \tau = \varphi(1/T)$.

б) Окисление в парах воды и в атмосфере углекислого газа

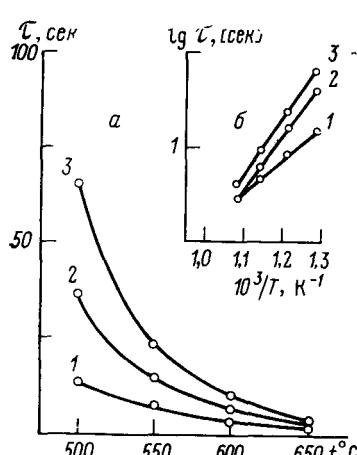
С целью выяснения влияния природы окислительной среды на скорость окисления титана и его сплавов исследована кинетика начальных стадий окисления металла в атмосфере водяного пара и углекислого газа при формировании интерференционной пленки спектра первого порядка^{24, 29, 84-87}.

Кинетика окисления титана в парах воды изучена сравнительно мало. Наиболее полнее этот вопрос освещен в монографии¹.

Рис. 3. Время формирования τ в интервале окрашенности желтый — коричневый цвет как функция температуры $t^\circ \text{C}$ (а) и $1/T$ (б) при окислении титановых сплавов воздухом; сплавы: 1 — ВТ-1, 2 — ОТ4-0, 3 — ОТ4-1

и в работах⁹⁵⁻⁹⁷. Исследования показали, что при давлении водяного пара 1 атм и при $400-1200^\circ \text{C}$ окисные пленки растут быстрее, чем на воздухе, из-за более рыхлой структуры слоя окалины. При $800-1000^\circ \text{C}$ толщина пленки увеличивается по тем же законам, что и на воздухе¹.

Исследование^{24, 29, 84-87} начальных стадий окисления титановых сплавов в атмосфере водяного пара и углекислого газа и сопоставление полученных результатов с кинетикой оксидирования на воздухе показали, что природа окислительной среды оказывает существенное влияние на скорость роста интерференционных пленок. В присутствии водяного пара образование пленки эталонной окрашенности на всех трех сплавах в интервале исследованных температур протекает гораздо быстрее,



чем на воздухе и в среде углекислого газа (рис. 4)²⁴. Например, изменение цвета пленки от желтого до коричневого на образцах сплава OT4-0 при 550°C в среде водяного пара, воздуха и углекислого газа происходит соответственно за 22, 230 и 287 сек. Значения кажущейся энергии активации реакций окисления титановых сплавов в атмосфере водяного пара и углекислого газа представлены в табл. 7.

Из анализа данных, приведенных в табл. 6 и 7 и на рис. 3 и 4 следует, что при образовании оксидного слоя в среде воздуха, водяного пара и углекислого газа во всех исследованных интервалах окрашенности спектра первого порядка с наибольшей скоростью окисляется техничес-

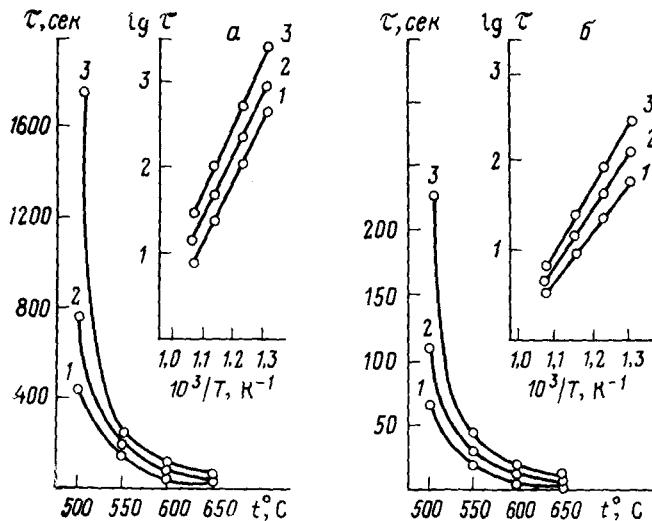


Рис. 4. Зависимость времени оксидирования τ механически полированных образцов титановых сплавов от температуры при образовании пленки в интервале окрашенности от фиолетовой до синей: *а* — в углекислом газе, *б* — в водяном паре; сплавы: 1 — BT-1, 2 — OT4-0, 3 — OT4-1

ки чистый титан BT-1, а с наименьшей — наиболее легированный алюминием сплав OT4-1. Согласно работам^{1, 8, 43}, легирование алюминием значительно повышает жаростойкость титановых сплавов. При этом наиболее высокие значения энергии активации окисления имеют образцы сплава OT4-1.

Для всех трех сплавов характерно замедление скорости взаимодействия металла со средой по мере утолщения оксидного слоя (рис. 5, 6) и увеличение значений энергии активации процесса. Это можно объяснить тем, что образующийся на металле оксидный слой обладает высокими защитными свойствами и, разделяя реагенты, сильно тормозит химическое взаимодействие и ослабляет действие электрического поля, возникающего при формировании интерференционных оксидных слоев на металлах^{38, 42, 69}.

Электронографическое исследование фазового состава интерференционных пленок^{98, 99}, образующихся при термическом окислении титановых сплавов в водяном паре, показало, что основной структурной составляющей пленок является рутил. В состав пленок, полученных оксидированием металла в атмосфере CO₂, входят три структурные составляющие: рутил, анатаз и карбид титана^{24, 29}.

ТАБЛИЦА 7

Энергия активации (E , ккал/моль) окисления механически полированных образцов титановых сплавов в атмосфере водяного пара и углекислого газа^{24,29}

Сплав	Изменение цвета пленки			
	от желтого до коричневого	от коричневого до фиолетового	от фиолетового до синего	от синего до голубого
В атмосфере водяного пара				
BT-1	21,200	24,900	29,400	35,800
OT4-0	24,400	27,000	32,400	38,300
OT4-1	26,600	28,000	35,800	40,900
В атмосфере углекислого газа				
BT-1	30,500	34,800	39,400	40,000
OT4-0	31,400	36,600	40,500	41,800
OT4-1	31,700	37,400	41,800	42,900

Повышение скорости окисления титана в парах воды обусловлено более пористой структурой оксидного слоя и ростом числа дефектов в кристаллической решетке рутила (избыток ионов титана), что подтверждено электронно-микроскопическими исследованиями и согласуется с данными⁹⁵⁻⁹⁷. При этом сильно возрастает диффузационная подвижность ионов титана. Коэффициент диффузии ионов титана в оксидном слое, полученным в парах воды, на один-два порядка превышает коэффициент диффузии в оксиде, полученном на воздухе¹.

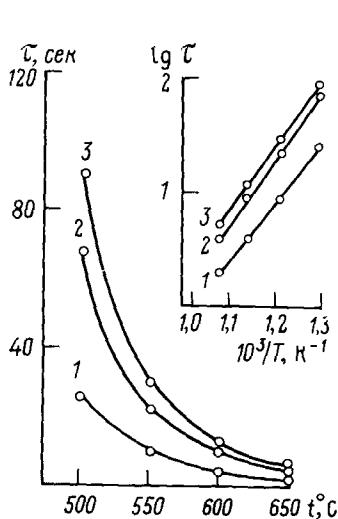


Рис. 5

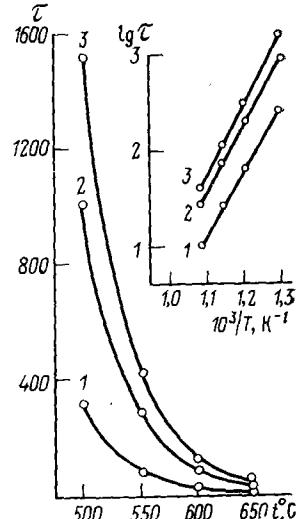


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость времени формирования окрашенных пленок при окислении электрохимически полированных образцов титановых сплавов в атмосфере водяного пара от температуры в интервале окрашенности от желтого до коричневого; сплавы: 1 — BT-1, 2 — OT4-0, 3 — OT4-1

Рис. 6. Зависимость времени формирования окрашенных пленок при окислении электрохимически полированных образцов титановых сплавов в атмосфере углекислого газа от температуры в интервале окрашенности — от желтого до коричневого цвета; сплавы: 1 — BT-1, 2 — OT4-0, 3 — OT4-1

Уменьшение скорости начальных стадий окисления исследуемых сплавов при формировании интерференционных пленок спектра первого порядка в углекислом газе, по-видимому, связано с образованием в поверхностном слое металла карбida титана (фазы с очень большой твердостью и плотностью и соответственно с уменьшением скорости диффузии в нем ионов титана). Об этом же свидетельствуют и более высокие значения энергии активации окисления титановых сплавов в токе CO_2 по сравнению с воздухом и водяным паром^{24, 29}.

г) Влияние способа полировки поверхности на кинетику окисления титановых сплавов

Способ полирования поверхности металлов оказывает значительное влияние на ее свойства. При электрохимическом полировании, например, меняются микрорельеф, физические и химические свойства поверхности¹⁰. Способ подготовки поверхности металла влияет на кинетику начальных стадий процесса его окисления⁴⁰. Однако выявление различий в скоростях окисления по-разному обработанных поверхностей образцов одного и того же по составу и структуре металла оказывается трудной экспериментальной задачей. Для решения этой задачи использовался метод интерференционной индикации¹⁷, который в данном случае является весьма чувствительным и имеет большие перспективы.

С целью изучения влияния способа обработки поверхности титановых сплавов на кинетику их окисления в различных газовых средах образцы технически чистого титана ВТ-1 и титановых сплавов ОТ4-0 и ОТ4-1 подвергали двум видам полирования: механическому до класса шероховатости 10—12 и электрохимическому в растворе электролита; состав электролита и режим процесса описаны в работах^{101—103}. Показано, что в исследованных газовых средах начальные стадии окис-

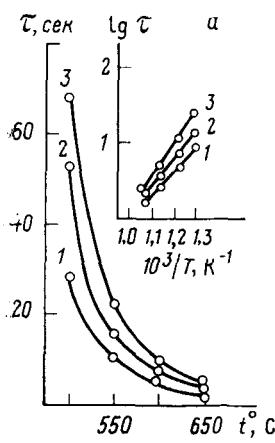


Рис. 7

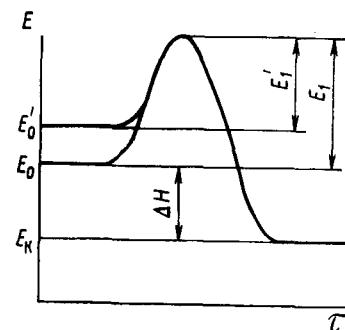
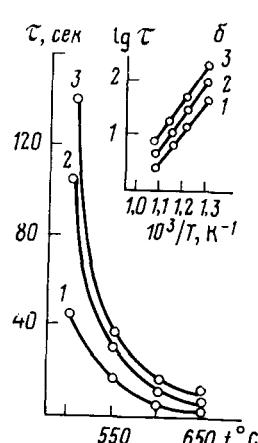


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость времени окисления для механически (а) и электрохимически (б) полированных образцов титановых сплавов от температуры С при формировании пленки в атмосфере водяного пара в интервале окрашенности от коричневой до фиолетовой: а — водяной пар, б — углекислый газ; сплав: 1 — ВТ-1, 2 — ОТ4-0, 3 — ОТ4-1

Рис. 8. Изменение энергетических уровней атомов поверхности в процессе полирования; E — энергия активации, τ — время, E_0 и E_0' — исходная энергия атомов поверхностного слоя для электрохимически и механически полированных образцов соответственно; E_1 и E_1' — энергии активации их окисления, ΔH — теплота химической реакции, E_k — энергия продуктов реакции

ТАБЛИЦА 8

Энергия активации окисления (E , ккал/моль) титановых сплавов водяным паром в случае электрохимически полированных образцов^{84,94}

Сплав	Изменение цвета пленки			
	от желтого до коричневого	от коричневого до фиолетового	от фиолетового до синего	от синего до голубого
ВТ-1	23,900	25,600	32,200	38,500
ОТ4-0	26,800	28,800	34,200	40,200
ОТ4-1	27,500	29,700	36,400	41,700

ления образцов титановых сплавов, подвергнутых электрохимическому полированию, при формировании окрашенных пленок спектра первого порядка идут значительно медленнее по сравнению с механически полированными образцами (рис. 7)⁹⁴. Например, изменение цвета пленки от фиолетового до синего на механически полированных образцах сплава ОТ4-1 при 550°С в атмосфере водяного пара, воздуха и углекислого газа происходит за 45, 116 и 210 сек, а на электрохимически полированных образцах — за 80, 660 и 756 сек соответственно.

Значительное различие в скоростях начальных стадий окисления можно объяснить тем, что уровни энергии атомов поверхностного слоя в случае механически полированной (наклепанной) поверхности оказываются выше, чем у электрохимически полированной (рис. 8)⁹⁴. В процессе электрополирования снимается наклед, сосредоточенный обычно в поверхностных слоях^{104, 105}. Кроме того, в случае электрохимического полирования наблюдается повышенная стойкость к газовой коррозии, обусловленная непрерывностью тонкой и прочной окисной пленки на поверхности металла^{104, 106—108}. В случае же механического полирования имеющиеся на поверхности металла царапины и инородные включения препятствуют созданию такого непрерывного окисного слоя, и оксидирование протекает с большей скоростью. С ростом толщины окрашенных пленок скорость оксидирования как механически, так и электрохимически полированных образцов титановых сплавов в атмосфере воздуха, водяного пара и углекислого газа уменьшается.

В табл. 8 в качестве примера приведены значения энергии активации окисления в атмосфере водяного пара для образцов, подвергнутых электрохимическому полированию. Сравнение данных табл. 6—8 показывает, что энергия активации окисления электрополированных образцов титановых сплавов значительно выше, чем механически полированных.

Независимо от способа предварительной обработки поверхности из трех исследованных сплавов с наибольшей скоростью окисляется технически чистый титан ВТ-1, с наименьшей — сплав ОТ4-1. Соответственно для образцов сплава ОТ4-1 характерны более высокие значения энергии активации, чем для ВТ-1.

Таким образом, метод интерференционных индикаторов позволил обнаружить влияние способа полировки поверхности на кинетику оксидирования различных по химическому составу титановых сплавов в разных газовых средах.

2. Кинетика окисления германия и арсенида галлия

В работах ^{90, 91, 109, 110} изучена кинетика термического оксидирования германия на воздухе в интервале 575—625° в пределах изменения цвета пленки GeO_2 от бесцветного до зеленого; при этом с ростом толщины слоев GeO_2 наблюдается значительное увеличение энергии активации этого процесса — от 47 до 128 ккал/моль.

Математическая обработка результатов эксперимента по окислению кислородом воздуха пластин GaAs марки АГЭТ дает ¹³³ следующие зависимости времени (τ) окисления от температуры (T) в диапазоне 600—675°С в различных интервалах окрашенности оксида:

от бесцветного до коричневого цвета:

$$\tau \approx 52,48 \cdot 10^{-7} \exp(9950/T);$$

от коричневого до фиолетового цвета:

$$\tau \approx 32,62 \cdot 10^{-17} \exp(33080/T);$$

от фиолетового до синего цвета:

$$\tau \approx 12,59 \cdot 10^{-21} \exp(42300/T);$$

от синего до голубого цвета:

$$\tau \approx 31,62 \cdot 10^{-24} \exp(47900/T);$$

Показано, что энергия активации образования окисной пленки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ на образцах арсенида галлия увеличивается с ростом толщины оксида в пределах первого спектра интерференционной окрашенности от 19,81 до 95,32 ккал/моль ¹³³. Объяснение этого факта дано в работах ^{11, 42, 77, 78}.

IV. КАТАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ОКСИДИРОВАНИЯ ТИТАНА, КРЕМНИЯ, ГЕРМАНИЯ И АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

Известно, что при выборе катализаторов для данной реакции необходимо выбирать их среди веществ, которые известны как катализаторы аналогичных реакций и которые образуют с исходными реагентами и с продуктами взаимодействия легко разрушающиеся соединения ^{111—115}. Поэтому для гетерогенных процессов оксидирования титана, кремния, германия и арсенида галлия в качестве оптимальных катализаторов использовали платину, палладий и серебро, которые являются традиционными катализаторами большого класса окислительных реакций ¹¹⁶.

1. Методы приготовления катализаторов

Платиновый, палладиевый и серебряный катализаторы получали электролизом 3%-ных водных растворов платинохлористоводородной кислоты, хлорида палладия и калийсинеродистого серебра соответственно. Носителями служили платина, серебро и никром. Кроме того, платиновый катализатор получали термическим разложением $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$. Для этого на поверхность кремниевой пластины наносили 50%-ный водный раствор $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ и нагревали ее на воздухе в течение 5 мин при 700—1000°С. В результате на кремнии, являющемся в этом случае носителем, появлялась дисперсная платина.

Использование для приготовления дисперсных металлов методов электролиза и термического разложения химических соединений позволяет при относительно простой технологии получать катализаторы, об-

ладающие сравнительно высокой катализитической активностью. При этом непосредственное нанесение платиновой и палладиевой черни и дисперсного серебра на никромовый носитель или на поверхность оксидируемого образца, например Si, дает возможность снизить расход платины, палладия и серебра.

Дисперсность катализаторов определяли рентгеновским методом⁹⁸. Средний размер кристаллов составляет 15, 230 и 2650 Å для Pd, Pt и Ag соответственно, что приближенно соответствует следующим значениям удельной поверхности: для Pd — 370, для Pt — 12, для Ag — 2,2 м²/г^{28, 89, 90}.

2. Контактное ускоряющее действие катализаторов на процесс окисления титана, кремния, германия и арсенида галлия

а) Катализ окисления титана

В литературе практически отсутствуют сведения о кинетике роста интерференционных оксидных слоев на титане в присутствии катализаторов.

Нами исследовано катализированное окисление титана воздухом в присутствии дисперсных Pt, Pd и Ag в интервале температур 400—550° С^{88—92}. При этом в качестве индикатора использована интерференционная окрашенность пленок. В опытах применяли образцы титанового сплава OT4-0 (Ti ≥ 96,5%), подвергнутые механическому полированию

ТАБЛИЦА 9

Время формирования интерференционных пленок рутила в зоне контакта катализатора с образцом^{89, 90}

Цвет пленки	Катализатор	Время, мин			
		400° С	450° С	500° С	550° С
Коричневый	Отсутствует	780	47	7,17	4,2
	Ag дисперсное	5,00	2,5	1,75	1,20
	Pt-чернь	2,25	1,5	1,00	0,83
Фиолетовый	Отсутствует	2970	270	26,42	10,75
	Ag дисперсное	6,5	3,00	2,17	1,33
	Pt-чернь	3,15	1,85	1,30	1,00
Синий	Отсутствует	5520	1140	85	19,66
	Ag дисперсное	8,1	4,6	3,47	1,83
	Pt-чернь	3,75	2,1	1,42	1,20
Голубой	Отсутствует	7845	2520	270	66
	Ag дисперсное	10,2	6,75	4,08	2,55
	Pt-чернь	4,2	2,4	1,6	1,35

до класса шероховатости 10—12. Исследовали кинетику роста пленок в пределах формирования спектра первого порядка: желтый — коричневый — фиолетовый — синий — голубой, располагая катализатор параллельно поверхности окисляемого образца и в контакте с ней⁹⁹. При образовании интерференционных пленок рутила (TiO₂) впервые обнаружено локально-катализитическое действие Pt, Pd и Ag. Найдено, что в присутствии этих металлов скорость роста оксидного слоя в зоне непосредственного контакта катализатора с образцом значительно возрастает по сравнению с остальной частью поверхности. Так, при 400° С образование пленки голубого цвета в отсутствие катализатора происходит за 130 час 45 мин, а в присутствии Pt за 4 мин 12 сек, т. е. реакция окисления титана ускоряется в 1868 раз. Степень ускорения окисления зависит

ТАБЛИЦА 10

Локально-катализитическое ускорение (значения K) реакций оксидирования титанового сплава ОТ4-О в присутствии платины и серебра⁸⁹

Цвет пленки	Pt				Ag			
	400° C	450° C	500° C	550° C	400° C	450° C	500° C	550° C
Коричневый	346,6	31,3	7,1	5,0	158	18,8	4,0	3,5
Фиолетовый	942,8	145,9	20,3	10,7	456,9	90,0	12,1	8,0
Синий	1472	542,8	59,8	16,3	681,5	247,9	26,8	10,7
Голубой	1867,8	1050	168,7	48,8	771,2	373,0	66,0	25,8

от природы применяемого катализатора, температуры реакционной зоны и толщины образующейся пленки (табл. 9 и 10). В табл. 10 представлена количественная оценка параметра локально-катализитического ускорения (K) реакций оксидирования титана платиновым и серебряным катализатором, где K представляет собой отношение времен формирования интерференционной пленки TiO_2 эталонного цвета без катализатора и в присутствии катализатора.

Как видно из приведенных в табл. 9 и 10 данных, с ростом толщины оксидного слоя TiO_2 эффективность действия катализатора увеличивается. Так, при 400° С платиновая чернь ускоряет образование коричневой пленки рутила в 346, фиолетовой — в 943, синей — в 1470, а голубой — в 1868 раз. С ростом температуры активность катализатора уменьшается. Например, дисперсное серебро ускоряет образование фиолетовой пленки рутила при 400° в 457, при 450° — в 90, при 500° — в 12, при 550° — в 8 раз.

Методом интерференционной индикации обнаружено различие в катализитической активности Pt, Pd и Ag. Начальные стадии окисления исследуемых сплавов в присутствии Pt-черни протекают с большей скоростью, чем в присутствии дисперсного серебра. Так, образование пленки голубого цвета на образцах марки ОТ4-О при 400° в присутствии Pt- и Ag-катализаторов происходит соответственно за 220 и 610 сек.

б) Катализ окисления кремния

В опытах по каталитическому окислению кремния^{117, 118, 129} использовали ориентированные в плоскости (111), полированные пластины марки КЭФ, которые окисляли кислородом воздуха в интервале 450—1350° С. Платиновый, палладиевый и серебряный катализаторы, нанесенные на носители, имеющие форму иглы, устанавливали с помощью специального приспособления над окисляемой пластиной кремния перпендикулярно его поверхности^{117, 118}.

Основным результатом экспериментов следует считать обнаружение эффекта резкого возрастания скорости окисления кремния в присутствии Pt, Pd, и Ag^{92, 109, 117, 118}. Например, при 700° С скорость выращивания пленки SiO_2 голубого цвета толщиной 1500 Å в присутствии платинового катализатора увеличивается в 10⁴ раз. Сопоставлением времени окисления кремния в присутствии и в отсутствии Pt-черни установлено⁹², что величина K увеличивается с уменьшением температуры и ростом толщины получаемого оксидного слоя.

Диаметр интерференционной зоны при каталитическом окислении кремния зависит от типа катализатора, температуры и времени процесса оксидирования. Так, в течение 5 мин диаметр интерференционной

зоны достигает максимального значения для Pt-черни — при 1000—1100°С, для Pd-черни — при 800°С, для дисперсного серебра — при ~750°С (рис. 9)^{117, 133}. Наибольшим диаметром зоны характеризуется платина, наименьшим — серебро.

Резкое ослабление катализитического действия металлов происходит при температуре их наиболее эффективного спекания и рекристаллизации, которая обычно составляет $\frac{2}{3}$ от температуры плавления. Действительно, рис. 9 показывает, что резкое уменьшение диаметра интерференционной зоны для платиновой и палладиевой черни начинается при 1100—1150°С. Диаметр интерференционной зоны зависит также от типа

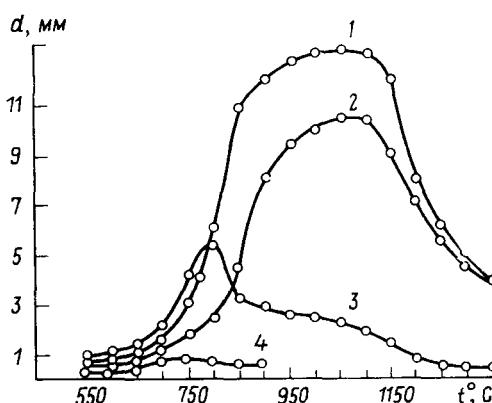


Рис. 9. Зависимость диаметра d интерференционной зоны при окислении кремния от температуры для Pt-черни (1, 2), Pd-черни (3) и дисперсного Ag (4); проволока-носитель: 1, 3 — Pt, 2 — Ni—Cr, 4 — Ag; время окисления 5 мин

применяемого носителя. Так, использование платины в качестве носителя Pt-черни приводит к получению зоны большего диаметра по сравнению с никромом (см. рис. 9).

Сравнение времени образования слоя двуокиси кремния толщиной 15 400 Å при 700°С в присутствии Pt- и Pd-черни и дисперсного Ag показывает, что активность этих катализаторов возрастает в ряду: Ag < < Pd < Pt.

В¹¹⁹ проведено исследование влияния на кинетику окисления кремния геометрических факторов, в частности, длины и толщины наносимого на носитель слоя катализитически активного вещества, а также его удаленности от поверхности образца. Эксперименты проводили при двух вариантах расположения катализатора (рис. 10): а) Pt- (или Pd-)чернь находилась на расстоянии s от конца иглы; б) Pt- (или Pd-)чернь покрывала проволоку-носитель на длину l от точки ее контакта с образ-

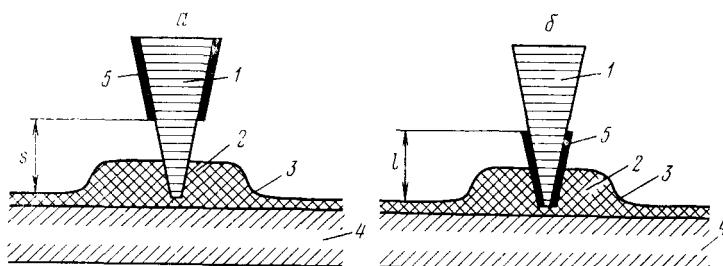


Рис. 10. Схемы (а, б) расположения катализатора по отношению к образцу кремния; 1 — платиновая или никромовая игла, 2 — пленка SiO_2 , 3 — кольца интерференционной окрашенности, 4 — пластина кремния, 5 — Pt- или Pd-чернь

ТАБЛИЦА 11

Зависимость толщины (y , Å) пленки SiO_2 от времени (τ , мин) при окислении кремния на воздухе в присутствии катализаторов¹²⁹

Температура, °C	Pt-чернь	Дисперсное серебро	Pd-чернь
500	$y = 1042 \tau$	$y^2 = 33,16 \cdot 10^4 \tau$	$y^2 = 80,66 \cdot 10^4 \tau$
600	$y = 2329 \tau + 3 \cdot 10^3$	$y^2 = 83,26 \cdot 10^4 \tau$	$y^2 = 189,33 \cdot 10^4 \tau$
700	$y = 3550 \tau + 5,2 \cdot 10^3$	$y^2 = 121,93 \cdot 10^4 \tau$	$y^2 = 444,66 \cdot 10^4 \tau$

ТАБЛИЦА 12

Зависимость уравнений для констант скорости роста пленки окисла кремния от типа применяемого катализатора и температуры¹³³

Катализатор	500—700° C	800—900° C	Размер- ность кон- стант ско- росты
Pt-чернь	$k = 4,08 \cdot 10^5 \exp(-4,62/T)$	$k = 1,86 \cdot 10^6 \exp(-5,01/T)$	Å/мин
Pd-чернь	$k = 3,39 \cdot 10^9 \exp(-6,44/T)$	—	Å ² /мин
Дисперсное серебро	$k = 1,95 \cdot 10^8 \exp(-4,93/T)$	—	Å ² /мин

ТАБЛИЦА 13

Температура, °C	Толщина пленки SiO_2 , Å	τ_1 , мин	τ_2 , мин	K
700	750	10 000	5	2000
800	1250	2 500	5	500
900	1500	700	5	140
1000	1750	300	5	60

цом. Оказалось, что увеличение ζ приводит к снижению величины катализитического эффекта. Катализитическое действие Pt-черни, осажденной на платиновый и никромовый носители, существенно различается. Толщина пленки SiO_2 , выращенной за 5 мин, не зависит от протяженности ζ чернения платиновой проволоки.

Таким образом, с помощью платинового, палладиевого и серебряного катализаторов можно локально выращивать оксидные слои на кремнии при температурах ~ 500 — 600 °C, при которых процесс без катализатора практически не идет. При этом скорость процесса существенно зависит от температуры, типа применяемого катализатора и удаленности от кремниевого образца катализитически активного вещества, расположенного на носителе.

Кинетические закономерности катализитического окисления кремния установлены путем математической обработки кривых роста толщины пленки SiO_2 ¹²⁹, полученных с использованием в качестве носителей катализаторов платиновой или серебряной фольги, контактирующей с поверхностью окисляемого образца. Установлено, что увеличение толщины окисной пленки во времени при использовании Pt-черни соответствует линейному, а при использовании Pd-черни и дисперсного Ag — параболическому законам (табл. 11). Энергия активации оксидирования зависит от типа катализатора. Окисление кремния в присутствии Pt-черни происходит с меньшей энергией активации, чем при использовании Pd-черни и дисперсного Ag; значения энергии активации при 500—700°C составляют 9,16; 9,75 и 12,76 ккал/моль соответственно.

Уравнения для констант скорости каталитического окисления кремния, определенные на основании экспериментальных данных, представлены в табл. 12. Видно, что эти уравнения в случае платинового катализатора в интервалах температур 500—700° С и 800—900° С различны.

Время (τ , сек) появления пленок SiO_2 , толщина которых соответствует полным второму (3500 Å) и восьмому (15 400 Å) порядкам спектров окрашенности в присутствии Pt-черни, следующим образом зависит от температуры ¹²⁹:

для 3500 Å: $\tau \cong 8,79 \cdot 10^{-2} \exp(5730/T)$, $E \cong 11350$ кал/моль;

для 15 400 Å: $\tau \cong 8,67 \cdot 10^{-4} \exp(11950/T)$, $E \cong 27700$ кал/моль.

С ростом толщины окисной пленки энергия активации E оксидирования кремния увеличивается.

В табл. 13 приведено время образования пленок SiO_2 различной толщины при изотермическом окислении кремния на воздухе в присутствии (τ_2) и в отсутствие (τ_1) $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ при 700—1000° С и увеличение скорости ($K = \tau_1/\tau_2$) процесса оксидирования ¹³³. Видно, что увеличение температуры приводит к снижению эффективности действия катализатора.

в) Катализ окисления германия

При непосредственном контакте с окисляемым образцом Pt- или Pd-чернь производят локальное ускорение процесса оксидирования германия марки ГЭС ^{32, 90, 91, 109} при температурах выше 350° С (табл. 14).

ТАБЛИЦА 14

Время формирования интерференционных пленок в зоне контакта катализатора с германиевым образцом⁹⁰

Цвет пленки GeO_2 (порядок спектра)	Катализатор	Время, мин			
		350° С	400° С	450° С	500° С
Синий (I)	Pt-чернь	5,0	3,25	1,0	0,75
	Pd-чернь	10,1	5,4	1,5	1,1
Голубой (I)	Pt-чернь	6,0	4,0	1,25	1,0
	Pd-чернь	15,3	7,1	1,8	1,25
Желтый (II)	Pt-чернь	7,5	5,0	1,5	1,2
	Pd-чернь	>30	8,7	2,2	1,4
Красный (II)	Pt-чернь	9,0	5,5	2,0	1,5
	Pd-чернь	—	10,2	3,1	1,7
Зеленый (II)	Pt-чернь	10,0	6,25	2,5	1,8
	Pd-чернь	—	13,5	4,25	2,1
Зеленый (III)	Pt-чернь	>30	7,5	3,0	2,1
	Pd-чернь	—	17,1	5,1	2,8

Оказалось (табл. 17), что в реакции образования интерференционных окисных слоев на германии платина как катализатор активнее палладия. Использование платинового и палладиевого катализаторов позволяет окислять германий с заметной скоростью при температуре $\sim 400^{\circ}$ С, т. е. на 200° ниже, чем в случае отсутствия катализаторов.

г) Катализ окисления арсенида галлия

При нагревании на воздухе арсенид галлия начинает окисляться с заметной скоростью при температурах выше 600° С ^{36, 37}. Однако использование метода термического оксидирования существенно ограничено

ТАБЛИЦА 15

Зависимость времени окисления GaAs в отсутствие (τ_1) и в присутствии (τ_2) Pt-черни и увеличения скорости оксидирования $K = \tau_1/\tau_2$ от толщины окисной пленки $\text{Ga}_2\text{O}_3^{133}$

Цвет пленки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (порядок спектра)	τ_1 , мин	τ_2 , мин	K
Коричневый (I)	1050	0,33	3150
Фиолетовый (I)	1350	0,41	3220
Синий (I)	1800	0,75	3600

тем, что при нагревании выше 600°C кристаллы арсенида галлия разлагаются на жидкий галлий и газообразный мышьяк по уравнению:



В связи с этим понижение температуры и увеличение скорости процесса оксидирования GaAs представляют большой практический интерес.

В присутствии платинового катализатора, расположенного в контакте с оксируемой поверхностью образца, скорость окисления GaAs значительно возрастает. Из табл. 15 видно, что увеличение скорости тем больше, чем больше толщина оксидного слоя.

Использование Pt-черни снижает температуру оксидирования GaAs и дает возможность получать на нем оксидные пленки с технологически приемлемой скоростью при $425\text{--}500^\circ\text{C}$ (рис. 11). Энергия активации катализитического окисления GaAs изменяется в пределах $9,4\text{--}21,1$ ккал/моль.

3. Дистанционное влияние катализаторов на окисление титана, кремния и германия

В работах ^{26, 27, 32, 88-92, 109, 110, 117-119} каталитическое окисление Ti, Si и Ge осуществляли как при непосредственном контакте их с дисперсными металлами, так и при размещении окисляемых образцов на определенном расстоянии от катализатора. Обнаружено ^{27, 89, 90}, что черненые пла-

ТАБЛИЦА 16

Время формирования интерференционных пленок рутила при дистанционном расположении катализатора (500°C)⁸⁹

Расстояние катализатора до образца, мм	Катализатор	Время, мин			
		коричневая пленка	фиолетовая пленка	синяя пленка	голубая пленка
0,1	Pt-чернь	1,5	2,0	3,0	4,1
0,1	Pd-чернь	1,5	2,3	3,7	4,8
0,5	Pt-чернь	5,0	5,8	6,5	7,5
0,5	Pd-чернь	5,0	6,9	8,0	10,0

тина и палладий оказывают каталитическое действие на скорость окисления Ti, Si и Ge и при дистанционном расположении катализатора (табл. 16—18). Это действие начинает обнаруживаться при $\sim 400^\circ\text{C}$. Как видно из табл. 17, рост пленки SiO_2 наблюдается в течение ~ 4 мин от начала окисления; дальнейшее проведение реакции практически не приводит к изменению толщины окисной пленки. Повышение температуры окисления (для платины — выше 1000°C , а для палладия — выше 800°C) приводит к снижению каталитического влияния дисперсных ме-

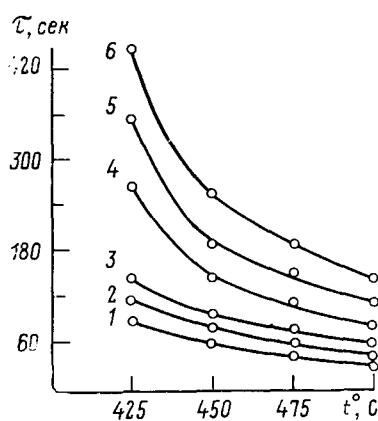


Рис. 11

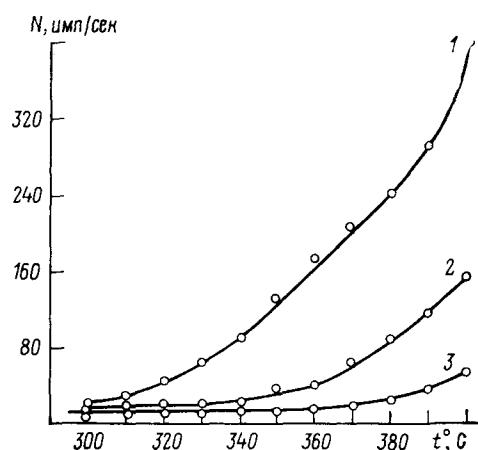


Рис. 13

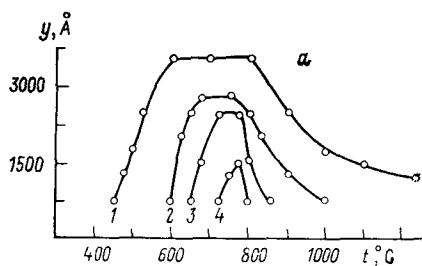


Рис. 12

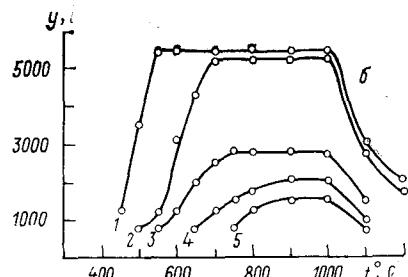


Рис. 11. Температурная зависимость времени окисления (τ) арсенида галлия в присутствии платинового катализатора, контактирующего с окисляемым образцом, до появления окисной пленки коричневого (1), фиолетового (2), синего (3), голубого (4), желтого (5) и оранжевого (6) цветов

Рис. 12. Зависимость от температуры толщины пленки SiO_2 при окислении кремния в течение 5 мин в присутствии палладиевого (а) и платинового (б) катализаторов. Расстояние от катализатора до поверхности образца: 1 — 0,1 мм; 2 — 0,4 мм; 3 — 0,8 мм; 4 — 1,0 мм; 5 — 1,2 мм

Рис. 13. Зависимость от температуры величины экзоэлектронной эмиссии (N) с поверхности дисперсных платины (1), палладия (2) и компактной платины (3)

таллов (рис. 12). Активность катализаторов уменьшается с увеличением расстояния между дисперсным металлом и окисляемым образцом. Каталитическая активность Pt-черни выше, чем активность Pd-черни (см. табл. 16—18).

ТАБЛИЦА 17

Зависимость толщины пленки SiO_2 от времени выращивания при 650°C^{27}

Катализатор	Расстояние, мм	Толщина пленки, Å					
		1 мин	2 мин	3 мин	4 мин	5 мин	6 мин
Pt-черни	0,1	2000	2500	3900	5400	5400	5400
Pt-черни	0,4	1500	2000	3000	4260	4260	4260
Pt-черни	0,8	1000	1250	1500	2000	2000	2000
Pd-черни	0,1	1750	2000	2500	3500	3500	3500
Pd-черни	0,4	1250	1500	1750	2500	2500	2500

ТАБЛИЦА 18

Зависимость времени формирования интерференционных пленок GeO_2 и увеличения скорости реакции окисления Ge (K) от типа катализатора (450°C)⁹⁰⁻¹³³

Катализатор	Расстояние от катализатора до образца, мм	Цвет пленки GeO_2 (порядок спектра)					
		синий (I)	голубой (I)	желтый (II)	красный (II)	зеленый (II)	зеленый (III)
Время, мин							
Pt-чернь	0,1	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0
Pt-чернь	0,5	3,2	4,3	5,15	5,5	6,0	7,0
Pd-чернь	0,1	3,0	4,5	5,0	6,0	7,0	9,0
Pd-чернь	0,5	3,5	5,0	6,0	7,0	9,0	15
K							
Pt-чернь	0,1	1924	2198	2514	2841	3306	3620
Pt-чернь	0,5	642	760	1005	1282	1651	2058
Pd-чернь	0,1	602	731	977	1184	1416	1600
Pd-чернь	0,5	550	658	838	889	1100	—

4. Изучение экзоэлектронной эмиссии с поверхности дисперсных платины, палладия и серебра

Применение метода экзоэлектронной эмиссии¹²⁰⁻¹²³ дает возможность получить сведения об энергетической неоднородности, плотности дефектов и числе активных центров на поверхности исследуемых катализаторов.

Изучение экзоэлектронной эмиссии с поверхности компактной платины, платиновой и палладиевой черни проводили в вакууме $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст. на специально сконструированной установке¹²⁴, позволяющей нагревать исследуемый катализатор до 400°C . Заметное возрастание величины экзоэмиссии с поверхности дисперсных металлов относительно уровня фона наблюдалось для Pt-черни начиная с 300° , Pd-черни — с 350° , компактной платины — с 370°C (рис. 13). При этом наибольшее значение экзоэмиссии получено для Pt-черни, наименьшее — для компактной платины. Очевидно, энергия освобождения электрона с поверхности Pt-черни ниже, чем с поверхности Pd-черни и компактной платины; по возрастанию числа активных центров катализаторы располагаются в ряд: компактная плата $<$ Pd-чернь $<$ Pt-чернь.

5. Общие закономерности и механизм реакций катализитического окисления изученных металлов и полупроводников

Анализ экспериментальных данных по катализитическому ускорению платиной, палладием и серебром реакции оксидирования Ti, Si, Ge и GaAs^{26, 27, 32, 88-92, 109, 110, 117-119, 129}, позволяет обнаружить следующие закономерности.

Платиновый, палладиевый и серебряный катализаторы ускоряют процессы окисления исследованных металлов и полупроводников при температурах выше 350°C . Скорость реакции повышается в 100—1000 раз. Катализаторы проявляют как контактное, так и дистанционное ускоряющее влияние на реакции окисления. При этом катализитический эффект оказывается более значительным при наличии непосредст-

венного контакта катализаторов с окисляемым образцом. Катализаторы оказывают ускоряющее действие на процесс окисления в зоне, расположенной в непосредственной близости от них. Наибольшей катализитической активностью из использованных дисперсных металлов обладает Pt-чернь, наименьшей — дисперсное серебро.

В присутствии катализаторов снижается на сотни градусов температура окисления Ti, Si, Ge и GaAs с практически приемлемой скоростью. Эффективность действия катализаторов увеличивается с ростом толщины образующегося оксидного слоя (TiO_2 , SiO_2 , GeO_2 и Ga_2O_3).

Спекание платиновой, палладиевой черни и дисперсного серебра заметно снижает их активность при температурах, составляющих $\frac{2}{3}$ от температуры плавления катализаторов. Различие в законах окисления в присутствии платинового, палладиевого и серебряного катализаторов (Pt — линейный, Pd и Ag — параболический) обусловлено неодинаковой скоростью их спекания, понижающего каталитическое влияние активированных металлов на окислительный процесс.

Обнаруженные закономерности могут быть объяснены на основе современных представлений в области оксидирования металлов и полупроводников^{1, 9, 11, 12, 14, 38–43, 46, 49–54, 58, 59, 64, 65, 125} и гетерогенного катализа^{16, 18, 111–116, 126–128}.

Окисная пленка TiO_2 , SiO_2 , GeO_2 и Ga_2O_3 , образующаяся в процессе взаимодействия титана, кремния, германия и арсенида галлия с кислородом, пространственно разделяет исходные реагенты. Дальнейшее протекание реакции лимитируется переносом ионов титана, кремния, германия, галлия и кислорода через растущую оксидную пленку. Диффузионный перенос происходит вследствие возникновения в растущем слое оксида градиентов концентраций и электрического поля^{49–54}. При этом общая плотность тока переноса (j_i) зарядов определяется выражением¹⁴:

$$j_i = -c_i v_i (\Delta \mu_i + z_i e E)$$

где c_i — концентрация частиц, v_i — подвижность зарядов, $\Delta \mu_i$ — изменение химического потенциала, z_i — валентность ионов типа i , e — заряд электрона, E — градиент электрического потенциала.

Развитая поверхность катализаторов способна удерживать значительные количества химически адсорбированного кислорода, перераспределение которого увеличивает градиент концентрации кислорода в пленках оксидов и величину напряженности электрического поля при увеличении толщины пленок на металлах и полупроводниках. Это приводит к росту плотности тока переноса зарядов и скорости химического взаимодействия. Увеличение напряженности электрического поля кроме того снижает энергию активации процесса оксидирования (например, для кремния с 30—43 ккал/моль^{9, 11, 12, 14} до 9—13 ккал/моль^{109, 110, 129, 131}). В результате существенное увеличение плотности диффузионного потока ионов и снижение энергии активации приводит к возрастанию скорости реакции оксидирования в присутствии катализаторов в сотни и тысячи раз.

Согласно существующим электронным теориям гетерогенного катализа^{111, 114, 128} активация газа, например кислорода, происходит в процессе его хемосорбции на активных центрах поверхности катализатора и сопровождается переходом электронов от катализатора к адсорбированным атомам. Количество активированного кислорода оказывается тем выше, чем больше число активных центров, с которых электроны сравнительно легко переходят к кислороду. Результаты, полученные методом экзоэлектронной эмиссии, позволяют предположить, что число

этих активных центров на платиновой черни выше, чем на палладиевой. Этим, по-видимому, и объясняется более высокая каталитическая активность платиновой черни несмотря на меньшую степень ее дисперсности.

Дистанционное действие катализаторов можно объяснить следующим образом. Очевидно, активированные частицы десорбируются с поверхности катализатора в окружающую его газовую fazu^{114, 126–128}. При этом с возрастанием температуры динамическое равновесие смещается в сторону десорбции. Десорбированные частицы на небольшом расстоянии от поверхности катализатора сохраняют свою активность в течение некоторого времени, после чего рекомбинируют^{126, 127}. Контакт катализатора с окисляемым образцом облегчает переход активных частиц кислорода с катализатора на окисную пленку. Поэтому контактное каталитическое действие активированных металлов оказывается более высоким, чем дистанционное.

V. НЕКОТОРЫЕ ПУТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Результаты, представленные в настоящем обзоре, позволяют дать практические рекомендации для применения реакции оксидирования титана, кремния, германия и арсенида галлия.

Определение кинетических параметров реакций. Кинетические параметры гетерогенных реакций окисления металлов и полупроводников, например энергию активации, определяют с помощью математической обработки данных, полученных визуальным наблюдением за изменением интерференционного цвета окисных пленок в ходе взаимодействия. При этом можно установить зависимость кинетических параметров реакций от температуры, толщины интерференционной пленки, природы окисляемого материала и других факторов.

Возможно применение интерференционных пленок TiO_2 , SiO_2 , GeO_2 и Ga_2O_3 , в качестве декоративных и защитных покрытий на поверхности металлов, сплавов и полупроводников.

Ускоренное получение окисных пленок в процессе оксидирования достигается за счет использования платинового, палладиевого и серебряного катализаторов, которые либо контактируют с поверхностью окисляемых образцов, либо находятся на некотором расстоянии от них. Использование катализаторов позволяет получать пленки необходимой толщины за меньший промежуток времени и при более низкой температуре, чем при термическом оксидировании в отсутствие катализаторов.

Определение сравнительной активности катализаторов осуществляют путем сопоставления времени формирования окисной пленки одинаковой толщины в присутствии (τ_1) и в отсутствие (τ_2) катализатора. Увеличение скорости оксидирования $K = \tau_2/\tau_1$ может служить мерой активности катализатора. Далее, приближенно активность катализаторов можно оценить по диаметру интерференционной зоны (в этом случае необходимо использовать носитель катализатора, имеющий форму иглы). Кроме того, об активности катализаторов можно судить по величине экзоэлектронной эмиссии, так как с увеличением числа активных центров на поверхности катализатора величина экзоэмиссии возрастает.

Маркирование изделий. Применение катализаторов (при контактном или дистанционном их расположении) делает возможным получение на титане, кремнии, германии и арсениде галлия маркировочных знаков¹³². Эта маркировка не нарушает поверхностный оксидный слой изделия и отличается повышенной термической и коррозионной устойчивостью.

востью в агрессивных средах. Кроме того, при получении маркировочного знака отсутствует силовое воздействие на поверхность маркируемых изделий. Все это открывает большие перспективы в практическом использовании гетерогенного катализа в окислении металлов, сплавов и полупроводников.

ЛИТЕРАТУРА

- Л. С. Бай, Д. И. Лайнер, Е. Н. Слесарева, М. И. Цыпин, Окисление титана и его сплавов, «Металлургия», М., 1970.
- В. И. Чернецов, Титан и его сплавы, Машгиз, Л., 1966.
- П. Б. Михайлов-Михеев, Новый промышленный металл — титан, М.—Л., 1958.
- В. В. Глазова, Легирование титана, «Металлургия», М., 1966.
- Г. П. Лучинский, Химия титана, «Химия», М., 1971.
- Я. Г. Горощенко, Химия титана, ч. 1, «Наукова думка», Киев, 1970.
- Н. М. Пульцин, Титановые сплавы и их применение в машиностроении, Машгиз, М.—Л., 1962.
- В. Н. Еременко, Титан и его сплавы, Изд. АН УССР, Киев, 1955.
- Окисление, диффузия, эпитаксия, ред. Р. Бургер, Р. Донован, «Мир», М., 1969.
- Р. А. Гаврилов, А. М. Скворцов, Технология производства полупроводниковых приборов, «Энергия», Л., 1968.
- Н. А. Колобов, М. М. Самохвалов, Диффузия и окисление полупроводников, «Металлургия», М., 1975.
- В. А. Арсламбеков, И. Д. Казаринова, К. М. Горбунова, Успехи химии, 41, 64 (1972).
- Б. А. Красюк, А. И. Грибов, Полупроводники — германий и кремний, Изд. лит. по черной и цветной металлургии, М., 1961.
- П. Кофстад, Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окисных металлах, «Мир», М., 1975.
- Проблемы теории и практики исследований в области катализа, ред. В. А. Ройтер, «Наукова думка», Киев, 1973.
- Н. И. Ильченко, Успехи химии, 41, 84 (1972).
- Е. С. Воронцов, В. К. Алтухов, А. Н. Корнеева, Н. П. Пекшева, Там же, 42, 1325 (1973).
- Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 14, 7 (1973).
- И. И. Корнилов, В. В. Глазова, Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом, «Наука», М., 1967.
- И. И. Корнилов, Ю. М. Виноградов, Новые исследования титановых сплавов, Труды VI совещ. по металлохимии, металловедению и применению титана и его сплавов, «Наука», М., 1965, стр. 102.
- Н. П. Пекшева, Е. С. Воронцов, Защита металлов, 1972, 708.
- Н. П. Пекшева, Е. С. Воронцов, Ж. прикл. химии, 46, 1689 (1973).
- Н. П. Пекшева, Е. С. Воронцов, Там же, 48, 1304 (1975).
- Н. П. Пекшева, Е. С. Воронцов, Там же, 48, 2383 (1975).
- Н. П. Пекшева, Е. С. Воронцов, в сб. Получение и свойства тонких пленок, Изд. ОНТИ ИПМ АН УССР, Киев, 1976, стр. 79.
- В. М. Струков, Е. С. Воронцов, Кинетика и катализ, 17, 797 (1976).
- В. М. Струков, Е. С. Воронцов, Ж. прикл. химии, 49, 978 (1976).
- Г. Б. Наумов, Б. Н. Рыженко, И. Л. Ходаковский, Справочник термодинамических величин, Атомиздат, М., 1971.
- Н. П. Пекшева, Е. С. Воронцов, Ж. физ. химии, 50, 1524 (1976).
- Н. П. Пекшева, Е. С. Воронцов, в сб. научных трудов Ярославск. политехн. ин-та, Физическая химия, Ярославль, 1974, стр. 79.
- И. В. Тананаев, М. Я. Шпирт, Химия германия, «Химия», Л., 1967.
- В. М. Струков, Е. С. Воронцов, Ж. прикл. химии, 49, 1687 (1976).
- Н. Т. Minden, J. Electrochem. Soc., 109, 733 (1962).
- С. М. Файнштейн, Обработка поверхности полупроводниковых приборов, «Энергия», М.—Л., 1966.
- С. А. Медведев, Введение в технологию полупроводниковых материалов, «Высшая школа», М., 1970.
- Я. А. Узай, Введение в химию полупроводников, «Высшая школа», М., 1975.
- Н. Г. Рябцев, Материалы квантовой электроники, «Советское радио», М., 1972.
- Окисление металлов, ред. Ж. Бенар, т. 1, «Металлургия», М., 1968.
- П. Кофстад, Высокотемпературное окисление металлов, «Мир», М., 1969.
- Н. Д. Томашов, Теория коррозии и защиты металлов, Изд. АН СССР, М., 1960.
- Н. П. Жук, Курс теории коррозии и защиты металлов, «Металлургия», 1976.
- К. Хауффе, Реакции в твердых телах и на их поверхности, ч. II, ИЛ, М., 1963.

43. О. Э. Кубашевский, Б. Гопкинс, Окисление металлов и сплавов, «Металлургия», М., 1965.
44. А. Д. Макквиллэн, М. К. Макквиллэн, Титан, Металлургиздат, М., 1958.
45. Дж. Л. Эверхарт, Титан и его сплавы, Металлургиздат, М., 1956.
46. И. Н. Францевич, Р. Ф. Войтович, В. А. Лавренко, Высокотемпературное окисление металлов и сплавов, Гостехиздат, Киев, 1963.
47. Д. И. Лайнер, М. И. Цыпин, Металлургия и топливо, Изд. АН СССР, ОТН, 1959, стр. 131.
48. Т. М. Аржаный, в сб. Титан и его сплавы, Изд-во АН СССР, вып. 1, 1958, стр. 82.
49. С. Wagner, Z. Phys. Chem., 21, 25 (1933).
50. С. Wagner, Там же, 32, 447 (1936).
51. N. Cabrera, N. Mott, Rep. Progr. Phys., 12, 163 (1949).
52. K. Hauffe, B. Ilschner, Z. Electrochem., 58, 382, 467 (1954).
53. A. T. Fromhold, J. Phys. Chem. Solids, 24, 1081 (1963).
54. A. T. Fromhold, Там же, 24, 1309 (1963).
55. P. J. Jorgensen, J. Chem. Phys., 34, 874 (1962).
56. S. J. Laverty, W. D. Ryan, Interwat. J. Electronics, 26, 519 (1969).
57. D. P. Miller, J. G. Garper, T. R. Perry, J. Electrochem. Soc., 108, 1123 (1961).
58. Ю. Р. Эванс, Коррозия и окисление металлов, Машгиз, М., 1962.
59. В. И. Архаров, в сб. Механизм взаимодействия металлов с газами, «Наука», М., 1964, стр. 24.
60. П. Д. Данков, ДАН СССР, 26, № 5 (1952).
61. K. Navratil, Czech. J. Phys., 18, 266 (1968).
62. A. K. Jenkins, J. Inst. Metals, 82, № 1, 213 (1953—54).
63. Н. Д. Томашов, Коррозия и защита металлов, ч. 1, Металлургиздат, М., 1952.
64. Г. Г. Быхвалов, А. В. Турковская, Коррозия и защита металлов, Металлургиздат, М., 1947.
65. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, Изд. АН СССР, М.—Л., 1945.
66. Л. И. Кафанер, Защитные пленки на металлах, Изд. Харьковского ун-та, Харьков, 1956.
67. Е. С. Воронцов, Успехи химии, 34, 2020 (1965).
68. Е. С. Воронцов, Там же, 37, 167 (1968).
69. Е. С. Воронцов, Изв. АН СССР, Металлы, 1968, № 3, 51.
70. Г. И. Чуфаров, Е. С. Воронцов, Изв. ВУЗов, черная металлургия, 1969, № 9, 5.
71. Е. С. Воронцов, К. А. Кошкина, Кинетика и катализ, 11, 246 (1970).
72. Е. С. Воронцов, В. А. Кожеуров, Изв. АН СССР, Металлы, 1971, № 1, 230.
73. К. А. Кошкина, Е. С. Воронцов, Ж. прикл. химии, 44, 209 (1971).
74. Е. С. Воронцов, А. Н. Корнеева, Изв. ВУЗов, Черная металлургия, 1971, № 7, 8.
75. Е. С. Воронцов, Н. П. Пекшева, В. В. Пешков, Ж. физ. химии, 48, 970 (1974).
76. О. А. Есин, П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов, ч. 1, Металлургиздат, Свердловск, 1962.
77. N. F. Mott, Trans. Faraday Soc., 35, 1175 (1939).
78. H. J. Engell, K. Hauffe, B. Ilschner, Z. Electrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 58, 478 (1954).
79. Н. Д. Томашов, Р. М. Альтовский, Коррозия и защита титана, Машгиз, М., 1963.
80. В. И. Архаров, Г. П. Лучкин, ДАН СССР, 83, 837 (1952).
81. W. Kinn, W. Knorr, Z. Metallkunde, 47, 594 (1956).
82. Л. С. Мороз, Б. Б. Чечулин, И. В. Полин, Л. В. Буталов, С. М. Шулькин, Н. П. Го-рячев, Титан и его сплавы, т. 1. Технически чистый титан, Судпромгиз, 1960.
83. Е. С. Воронцов, Н. П. Пекшева, В. В. Пешков, А. Н. Корнеева, в сб. Влияние физико-химической среды на жаропрочность металлических материалов, «Наука», М., 1974, стр. 94.
84. Н. П. Пекшева, Ж. прикл. химии, 49, 2168 (1976).
85. Н. П. Пекшева, Е. С. Воронцов, в сб. Получение и свойства тонких пленок, Изд. ОНТИ ИПМ АН УССР, Киев, 1976, стр. 82.
86. Н. П. Пекшева, Е. С. Воронцов, в сб. Физическая химия неорганических пленок и покрытий, Воронежск. политехн. ин-т, Воронеж, 1973, вып. 1, стр. 30.
87. Н. П. Пекшева, Е. С. Воронцов, Ж. физ. химии, 51, 1088 (1977).
88. Н. П. Пекшева, Е. С. Воронцов, Расширенные тезисы докладов VI Всесоюзн. совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле, Минск, 1975, стр. 171.
89. Н. П. Пекшева, Ж. прикл. химии, 49, 744 (1976).
90. Н. П. Пекшева, В. М. Струков, Е. С. Воронцов, Кинетика и катализ, 17, 542 (1976). Деп. ВИНИТИ № 3403-75 (1975).
91. В. М. Струков, Н. П. Пекшева, Деп. ВИНИТИ № 2384-77 (1977).
92. Е. С. Воронцов, Н. П. Пекшева, В. М. Струков, в сб. Получение и свойства тонких пленок, Изд. ОНТИ ИПМ АН УССР, Киев, 1976, стр. 143.
93. Н. П. Пекшева, Е. С. Воронцов, в сб. Вопросы физики твердого тела, Воронежск. политехн. ин-т, Воронеж, 1973, вып. 3, стр. 150.

94. Н. П. Пекшева, Е. С. Воронцов, Ж. прикл. химии, 49, 494 (1976).
95. Г. П. Лучкин, Г. Г. Ильин, Физика металлов и металловед., 2, 521 (1956).
96. Д. И. Лайнер, М. И. Цыпин, в сб. Металловедение и обработка цветных металлов и сплавов, Металлургиздат, 1961, вып. 20, стр. 42.
97. И. П. Бардин, А. В. Ревякин, в сб. Титан и его сплавы, 1961, вып. 2, стр. 119.
98. С. С. Горелик, Л. Н. Растворгусев, Ю. А. Скаков, Рентгенографический и электронографический анализ, «Металлургия», М., 1970.
99. К. Эндрюс, Д. Дайсон, С. Куон, Электронограммы и их интерпретация, «Мир», М., 1971.
100. Справочное руководство по гальванотехнике, ред. В. И. Лайнер, «Металлургия», М., 1969.
101. Н. П. Пекшева, Е. С. Воронцов, Авт. свид. СССР, № 370271 (1972). Бюлл. изобр., 1973, № 1, 86.
102. Н. П. Пекшева, Е. С. Воронцов, Заводск. лабор., 1974, 1488.
103. Н. П. Пекшева, Е. С. Воронцов, Ж. прикл. химии, 48, 224 (1975).
104. Л. Я. Попилов, Л. П. Зайцева, Электрополирование и электротравление металлографических шлифов, Металлургиздат, М., 1963.
105. В. В. Романов, Методы исследования коррозии металлов, «Металлургия», М., 1965.
106. Н. П. Федотьев, С. Я. Грилихес, Электрохимическое травление, полирование и оксидирование металлов, Машгиз, М.—Л., 1957.
107. С. Я. Грилихес, Полирование, травление и обезжикивание металлов, «Машиностроение», Л., 1971.
108. П. К. Лаворко, Оксидные покрытия металлов, Машгиз, М., 1963.
109. В. М. Струков, А. Н. Корнеева, Е. С. Воронцов, Материалы II Всесоюзн. конф. по нитевидным кристаллам и тонким пленкам, Воронежск. политехн. ин-т, Воронеж, 1975, ч. 2, стр. 389.
110. В. М. Струков, Е. С. Воронцов, Расширенные тезисы докладов VI Всесоюзн. совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле, Минск, 1975, стр. 169.
111. Ф. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках, Изд. физ.-мат. литературы, М., 1960.
112. А. А. Баландин, Современное состояние мультиплетной теории гетерогенного катализа, «Наука», М., 1968.
113. В. А. Ройтер, Г. И. Голодец, Введение в теорию кинетики и катализа, «Наукова думка», Киев, 1971.
114. С. Г. Рогинский, Электронные явления в гетерогенном катализе, «Наука», М., 1975.
115. Б. В. Ерофеев, Переходные металлы и их катализитические свойства, «Знание», М., 1966.
116. Катализитические свойства веществ, ред. В. А. Ройтер, «Наукова думка», Киев, 1968.
117. Е. С. Воронцов, В. М. Струков, Кинетика и катализ, 16, 1075 (1975).
118. В. М. Струков, Е. С. Воронцов, Изв. АН СССР, Неорг. матер., 1976, 2056.
119. В. М. Струков, Е. С. Воронцов, И. А. Осауленко, Электронная техника, Материалы, 1976, № 2, 83.
120. Экзоэлектронная эмиссия, ред. Н. И. Кобозев, ИЛ, М., 1962.
121. А. С. Шашков, В. М. Мозжухина, И. В. Крылова, Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 40, 250 (1966).
122. И. А. Рахматуллина, И. В. Крылова, Там же, 42, 2654 (1968).
123. И. В. Крылова, Х. Минчев, В. Пенчев, Там же, 45, 1546 (1971).
124. Ю. Ф. Балалаев, О. В. Девочкин, в сб. Вопросы физики твердого тела, Воронежск. политехн. ин-т, Воронеж, 1971, вып. 2, стр. 178.
125. А. Я. Розовский, Кинетика топохимических реакций, «Химия», М., 1974.
126. Гетерогенные химические реакции и реакционная способность, ред. М. М. Павлюченко, Е. А. Продан, «Наука и техника», Минск, 1975.
127. М. М. Павлюченко, Изв. АН БССР, сер. хим. наук, 1972, № 1, 128.
128. Г. М. Панченков, В. П. Лебедев, Химическая кинетика и катализ, «Химия», М., 1974.
129. В. М. Струков, Е. С. Воронцов, Кинетика и катализ, 17, 1606 (1976).
130. Н. П. Пекшева, Канд. дисс., Воронежск. политехн. ин-т, Воронеж, 1973.
131. В. М. Струков, Е. С. Воронцов, И. А. Осауленко, Ж. физ. химии, 51, 595 (1977).
132. Е. Л. Петриковский, В. Ф. Красников, Маркирование изделий в радио- и электронной промышленности, «Энергия», М., 1974.
133. В. М. Струков, Канд. дисс. Воронежск. политехн. ин-т, Воронеж, 1978.