



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

**ДЕПАРТАМЕНТ ПО ФИЗИКОМАТЕМАТИЧНИ И ТЕХНИЧЕСКИ
НАУКИ**

КАТЕДРА „ФИЗИКА”

Емил Иванов Лилов

**ПОЛУЧАВАНЕ НА АНОДНИ ФИЛМИ ВЪРХУ АНТИМОН И
ИЗСЛЕДВАНЕ НА ТЕХНИТЕ ОПТИЧНИ И ЕЛЕКТРИЧНИ
СВОЙСТВА**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”

по научна специалност 4.1. Физически науки

(Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя)

Научен ръководител: доц. д-р Едуард Клайн

Научно жури:

1. проф. д-р инж. Пламен Петков – председател, рецензент
2. доц. д-р инж. Ангелина Стоянова-Иванова - рецензент
3. доц. д-р Едуард Клайн
4. проф. д-р Дориана Малиновска
5. проф. д-р Иван Кръстев

София, 2015

Дисертационният труд е написан на 128 страници, съдържа 54 фигури и 3 таблици. Цитирани са 194 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на разширен научен съвет на научното звено на катедра „Физика”, състояло се на 13.11.2014г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 23.02.2015г. от 14.00 часа в зала 424 сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувашите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

Въведение

Антимонът е познат на хората и се използва от дълбока древност. Още в древен Египет е бил използван за направата на гримове, а във Вавилон – за декоративни тухли. По-късно намира приложение за отливането на куршуми и за направата на леярски сплави. В днешно време употребата му нараства все повече заради приложението му в акумулаторите, за направата на бабити и много други. Голямо приложение намират и антимоновите оксиди. Те се използват за намаляване горимостта на материалите, за създаване на огнеупорни покрития, за катализатори, газови сензори и много други. Доста често антимоновите оксиди се използват във вид на тънки слоеве, създадени по много различни начини. Анодирането е прост, евтин и ефективен метод за създаване на оксидни филми с различна дебелина и морфология. Поради голямата разлика в свойствата на оксидните филми, получени по различни физични, химични и електрохимични методи, несъмнено представлява интерес проучването на възможните приложения на анодните филми върху антимон.

Основният интерес към анодирането на антимона е във връзка с употребата му за електроди за йонно-литиеви и натриеви батерии. Тънкослойните електроди на основата на антимонов оксид имат повишена циклична устойчивост и висок капацитет. Във връзка с това е целесъобразно да се изучи поведението на анодния антимонов слой с оглед на обратимото формиране на литиев и натриев оксид.

Друга област, в която анодните филми върху антимон биха могли да представляват интерес, е свързана с приложението им за катализатори за очистване на отпадни води – например за обезцветяване на багрила от текстилната промишленост. Тънкослойни антимонов катализатори се използват и за утилизация на полимери.

В продължение на последните две десетилетия усилено се работи за създаването на памети, които не се нуждаят от допълнителна енергия при съхраняване на записаната в тях информация. Подходящ за тази цел е ефектът на резистивно превключване. Голям брой вещества проявяват склонност към електроформиране и промяна на резистивното си състояние. Особено подходящи в това отношение са бинарните оксиди поради простотата на получаване и съвместимостта им със съвременните MOS-технологии. Много важна характеристика на паметите е енергията, необходима за превключване на отделните клетки, от които те се състоят. В това отношение антимоновите оксиди биха били особено подходящи поради малката енергия на връзката, ниската температура на топене и поради това, че съществуват няколко устойчиви съотношения, в които оксидите се смесват. От тази гледна точка си струва да се провери податливостта на анодните оксиди към електроформиране.

Цел и задачи на дисертацията

Основната цел на дисертационния труд е намиране на условия за получаване на възпроизводими анодни филми върху антимон и изследване на техните оптични и електрични свойства.

За постигане на поставената цел изследванията са насочени към решаване на следните основни задачи:

- Изучаване на кинетиката на получаване на анодни слоеве върху антимон в разтвори на оксалова киселина;
- Изучаване и анализ на пробивните явления, които ограничават дебелината на филмите;
- Изследване на разтварянето на филма в процеса на получаването му;
- Определяне на характеристиките на формираните оксиди;
- Изследване на оптичните свойства и определяне на оптичната ширина на забранената зона;
- Изследване на електричните свойства.

1. Използвани електроди

При изследванията върху анодирането на антимона бяха използвани четири типа електроди, в зависимост от условията и целите на експеримента.

Първият тип електроди бяха изработени от масивен антимонов цилиндър с площ на основата 2.5cm^2 и чистота 99.999% (фиг. 1). Към едната от основите на цилиндъра беше запоеен меден проводник с достатъчно голяма дебелина, за да няма в него забележим пад на напрежението и да служи като опора за закрепването на електрода. Тази основа, както и околната повърхнина на цилиндъра, бяха изолирани с дебел пласт епоксидна смола, който освен за електрическа изолация служи и при фиксирането на положението на електрода в клетката. Работната повърхност на електродите беше другата основа на цилиндъра. Преди да бъде подложена на анодиране, работната повърхност беше обработвана механично с шкурки с нарастващ номер. След протриването с номер 2000, електродът биваше полиран механично с полираща паста, след което биваше измиван, изплакван с дестилирана вода и подсушаван.



Фиг. 1 Обемен електрод, използван за изследване на получаването на анодни филми.

Вторият тип електроди бяха използвани за изследване на акустическата емисия, съпровождаща процеса на анодиране. Отново беше използван обемен антимонов цилиндър, но този път беше изолирана само околната му повърхност. И двете основи бяха полирани механично. Едната от тях беше използвана за работна повърхност на електрода, а към другата беше прикрепян датчикът на акустични вълни.

Третият и четвъртият вид електроди бяха тънкослойни. Те бяха нанесени вакуумно-термично върху подложка от микроскопски стъкла във вакуумна инсталация “В 30.2 Hochvakuum”. Антимонът беше изпаряван от танталова ладия, с възможно най-малка скорост, за възможно най-добра адхезия. Разликата между тези два вида електроди беше в това, че при единия вид слой беше равномерен по дебелина, а при другия, филмът беше клиновиден. Това е изяснено в частта, отнасяща се за оптични свойства на анодните слоеве. Токовият извод беше направен от меден проводник с достатъчна дебелина поради причините, изброени при описанието на масивните електроди. Електрическият контакт между проводника и тънкия слой се осъществява със сребърна паста, след което връзката между него и стъклото се подсилва с епоксидна смола. Работната повърхност на електрода се засенчва, а останалите повърхности се изолират с изолационен лак V66.

2. Кинетика на анодиране

В зависимост от условията, при които протича анодирането (в зависимост от природата и концентрацията на електролита, температурата, плътността на тока) кинетиката на процеса може да бъде много разнообразна. При по-малки плътности на тока и по-големи концентрации на електролитите се появяват индукционни периоди, възможни са N-образни зависимости на напрежението от времето. В някои електролити процесът става цикличен. При по-големи плътности на тока и по-ниски концентрации на електролитите анодирането протича „нормално”, чрез линейно нарастване на напрежението с времето.

Кинетиката на анодиране на антимон беше изследвана в оксалова киселина. За целта беше използван изотермичен ($T=20^{\circ}\text{C}$), галваностатичен режим. Бяха варирани в широки граници както плътността на тока, така и концентрацията на разтвора.

Бяха използвани следните плътности на тока:

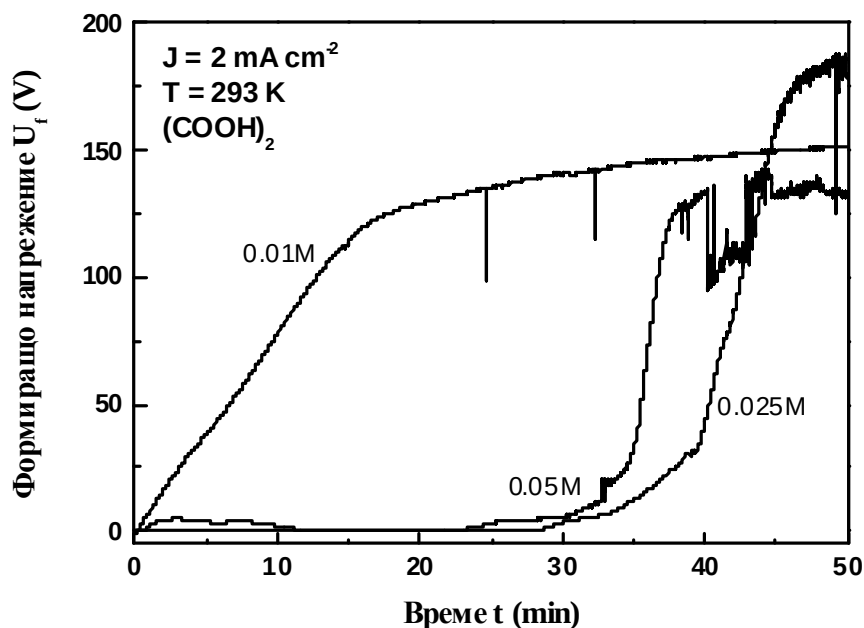
j [mA/cm ²]	0,4	0,8	1	2	5	10	15	20	30
------------------------------	-----	-----	---	---	---	----	----	----	----

Концентрациите на формиращия електролит бяха следните:

c [Mol/l]	0.001	0.002	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.25
----------------	-------	-------	-------	------	------	------	-----	-----	------

Няколко примерни кинетични криви $U_f(t)$, снети в разтвори с различна концентрация при една и съща стойност на плътността на тока са дадени на фиг. 2.

Вижда се, че при концентрация на разтвора 0.01M анодирането протича „нормално”, т. е. първоначално формиращото напрежение нараства линейно с времето (протеклият товар). При достигане на някакво напрежение, скоростта на нарастване рязко намалява и след известно време се достига до пробиви.



Фиг. 2 Кинетични криви за анодиране на антимо с плътност на тока 2mA/cm^2 , за три различни концентрации на оксаловата киселина.

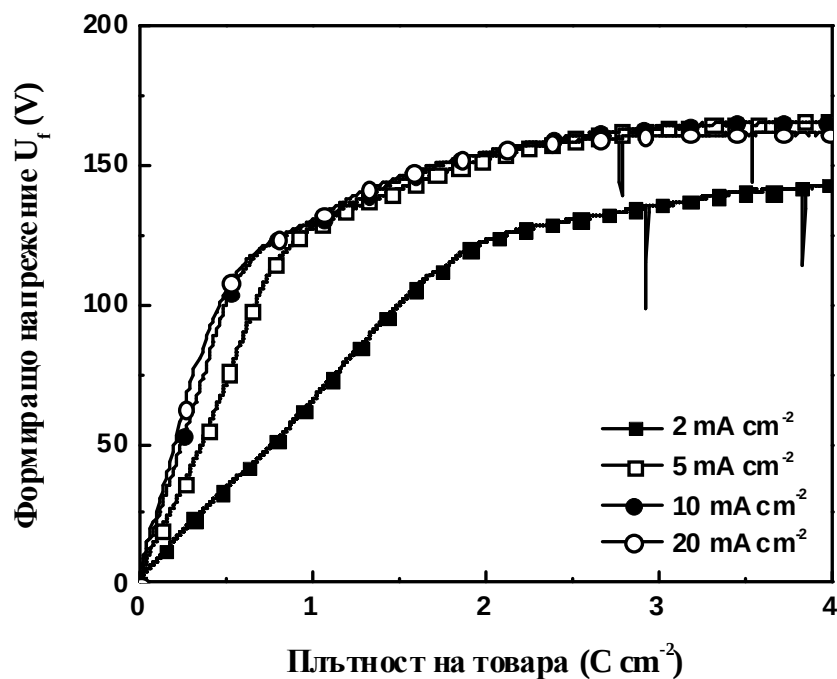
В разтвора с концентрация 0.025M се наблюдава N-образна крива. Първоначално напрежението нараства, но с времето нарастването се забавя. Достига се до максимум, след който формиращото напрежение преминава през минимум. Следва участък на линейно нарастване на кинетичната крива, който завършва с пробиви.

При най-голямата концентрация (0.05M) се наблюдава индукционен период. В продължение на повече от 30 минути бариерен филм не нараства. След изтичане на този период има участък, в който напрежението нараства и отново завършва с пробиви.

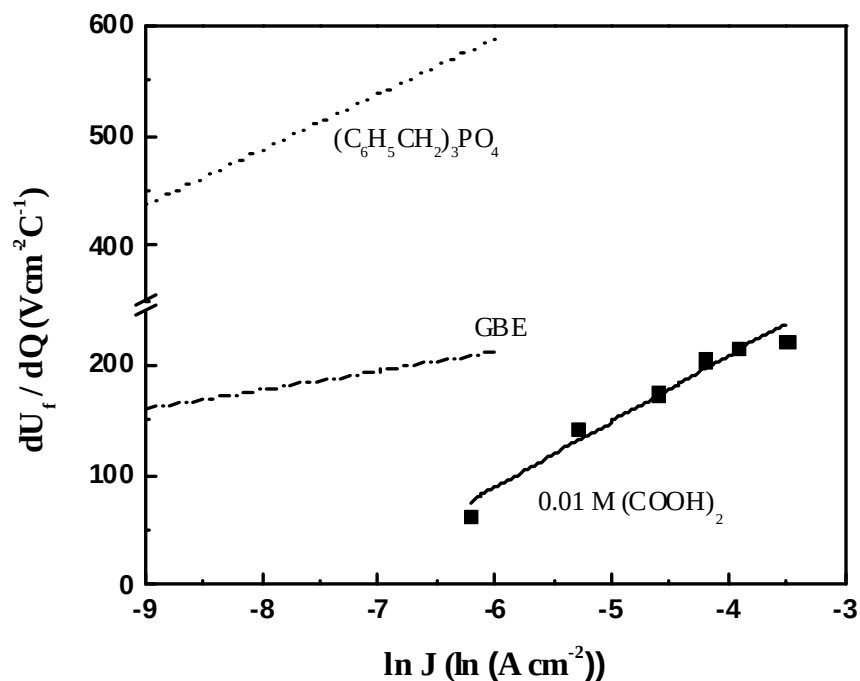
Кинетични криви заснети при постоянна концентрация на електролита, но с различни плътности на тока са дадени на фиг. 3.

От получените зависимости се вижда, че с нарастването на плътността на тока, наклонът на кинетичните криви $\partial U_f / \partial Q$ нараства.

Поради това че кинетичните криви са линейни в по-широк диапазон на вариране на тока само при сравнително ниски концентрации на оксаловата киселина, то влиянието на плътността на тока върху кинетиката на анодиране бе изучено по-подробно при $c=0.01\text{M}$.

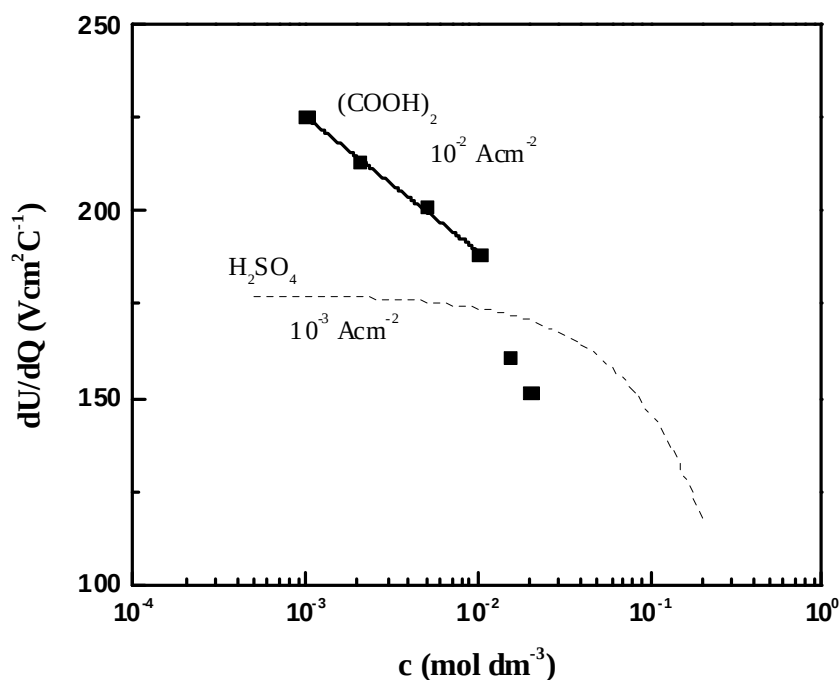


Фиг. 3 Кинетични криви на анодиране на антимо в 0.01M разтвор на оксалова киселина при четири различни плътности на тока до достигане на пробивно напрежение.



Фиг. 4 Зависимост на наклона на кинетичните криви от плътността на тока. За сравнение са дадени съответните зависимости за гликол боратен електролит и фосфатен естер.

На фиг. 4 е дадена зависимостта $(\partial U_f / \partial Q)_{J,T} / \ln J$ за галваностатично анодиране на антимон в 0.01M $(\text{COOH})_2$. На същата фигура са дадени подобни зависимости за гликол-боратен електролит и фосфатен естер.



Фиг. 5 Зависимост на наклона на кинетичните криви от концентрацията на разтвора.

На фиг. 5 е дадена зависимостта $(\partial U_f / \partial Q)_{J,T}$ от концентрацията на електролита. Тази зависимост е линейна (при използваната логаритмична скала) само за концентрации на $(\text{COOH})_2$ по-малки от 0.02M. За сравнение е дадена същата зависимост при анодиране на антимон в разтвори на сярна киселина

Установено беше, че кинетиката на анодиране на антимон в оксалова киселина се описва добре с уравнението на *Güntherschulze* и *Betz*, което дава връзката между йонния ток J_i и интензитета на електричното поле E :

$$J_i = A_G \exp(B_G E), \quad (1)$$

където A_G и B_G са константи. Техните стойности за различни електролити са дадени в таблица 1.

Таблица 1 Стойности на константите A_G и B_G за различни електролити.

Електролит	Плътност на тока (A/cm ²)	A_G (V)	B_G (V)
Na ₂ CO ₃	10 ⁻³	-60.1±5.2	108±7
Na ₂ SO ₄	10 ⁻³	-5.2±0.5	53±4
NaCl	10 ⁻³	+6.1±0.4	31±3
H ₃ PO ₄	10 ⁻³	-18.0±2.3	72±8
(COOH) ₂	10 ⁻²	-10.4±1.8	72±5

3. Пробивни явления

При галваностатично изотермично анодиране, нарастването на дебелината на филмите се ограничава от достигането на пробивното напрежение U_B . Факт е, че линейното нарастване на формиращото напрежение U_f с времето се нарушава доста преди достигането на U_B , дори и в случаите на „нормална“ кинетика. Нарастването на U_f се забавя. Използването на различни критерии за започването на пробивите и за определянето на U_B [1-7] създава трудности при сравняването на резултатите от различни автори.

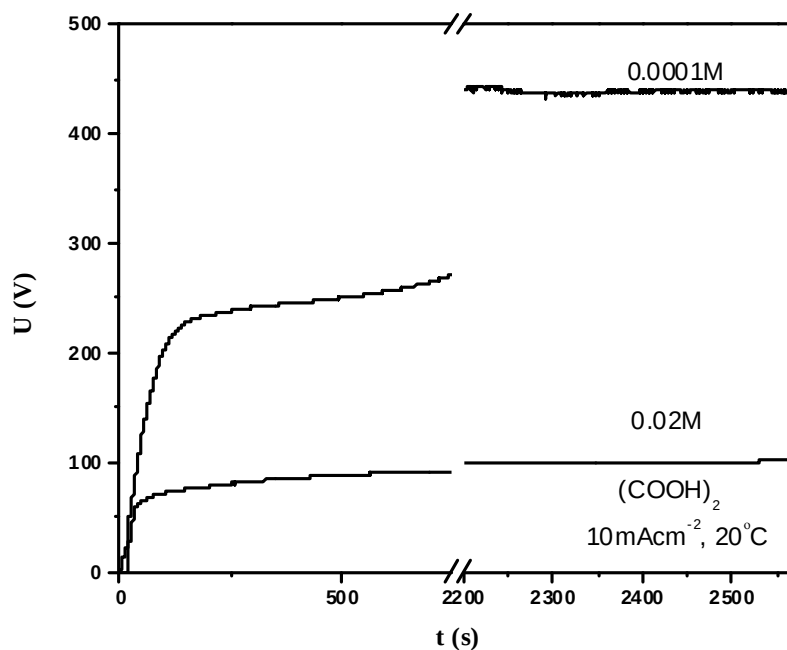
В по-голямата част от проучванията се установява слаба зависимост на U_B от плътността на тока J , който се използва [8]. Освен това, обикновено се приема, че U_B силно зависи от природата и състава на електролита. *Burger* и *Wu* [9] установяват следната зависимост между U_B и съпротивлението на неразтварящия електролит ρ .

$$U_B = a_B + b_B \log \rho \quad (2)$$

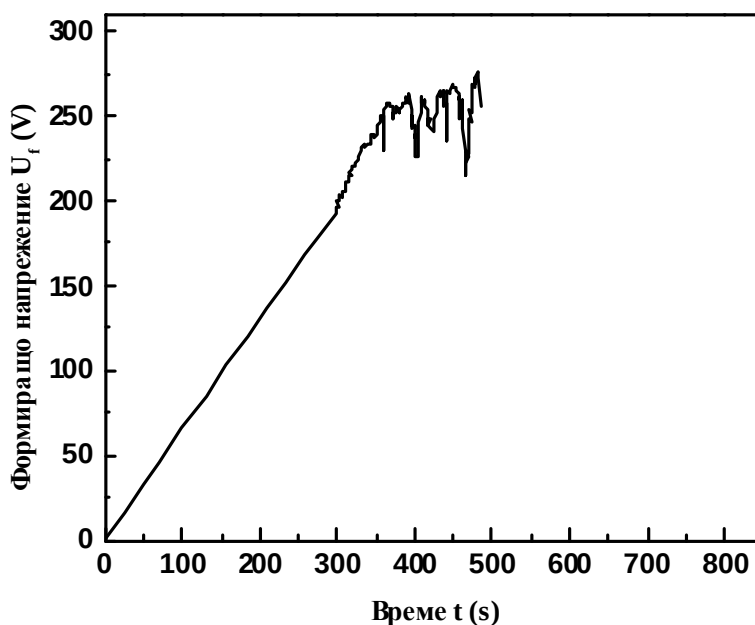
Тук се предполага, че константата a_B зависи само от природата на анодирувания материал, а b_B се смята за универсална. Въпреки че анодирането на антимона е съпроводено от силно разтваряне, могат да бъдат получени относително дебели филми и пробивните явления са подобни на наблюдаваните в неразтварящи електролити.

3.1. Определяне на пробивното напрежение

Пробивното напрежение при анодирането на антимон в различни електролити се определя като осреднената стойност на осцилациите на U_f при пробивите или като частта от зависимостта на $U_f(t)$, която е успоредна на абсцисата. Определянето на U_B е илюстрирано на фиг. 6 за анодиране на антимон в два разтвора на оксалова киселина.



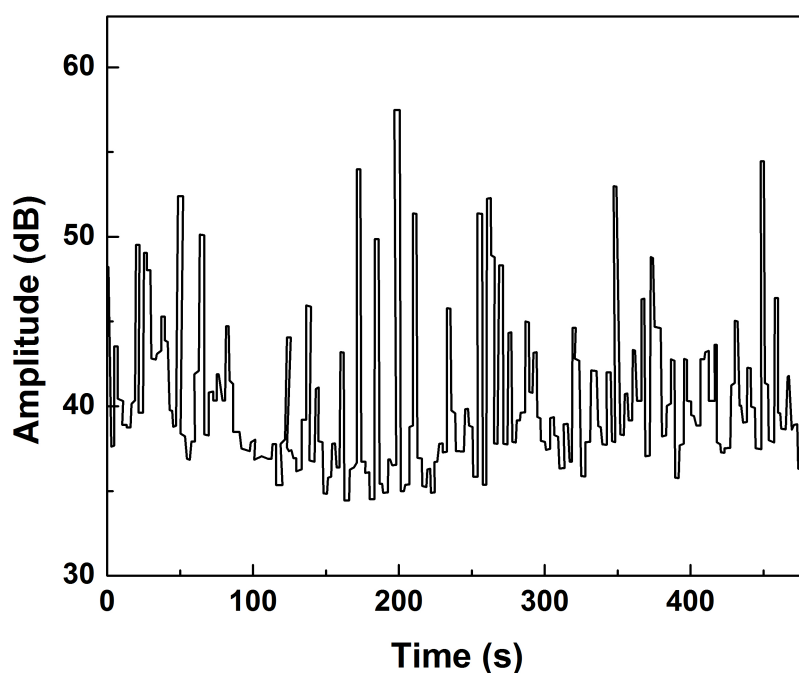
Фиг. 6 Кинетични криви за анодиране на антимон в 0.0001M и 0.02M водни разтвори на оксалова киселина при $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ и 20°C . Стойността на пробивното напрежение се определя като средната стойност на U_f в дясната част на графиката.



Фиг. 7 Зависимост на формиращото напрежение от времето за анодиране на антимон в 3% воден разтвор на борна киселина ($\text{pH} = 5.4$) при плътност на тока $2.2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ и 20°C .

Анодното окисление на антимагнетита в някои електролити е съпроводено от акустична емисия [10]. Регистрацията на събитията беше извършена с помощта на 4 канален акустичен анализатор (Physical Acoustic Corporation 3000/3104 (USA)). Използваният водно боратен електролит е описан в главата, в която е изследван съставът на филмите. Кинетичната крива на анодиране на антимагнетит в този електролит е представена на фиг. 7.

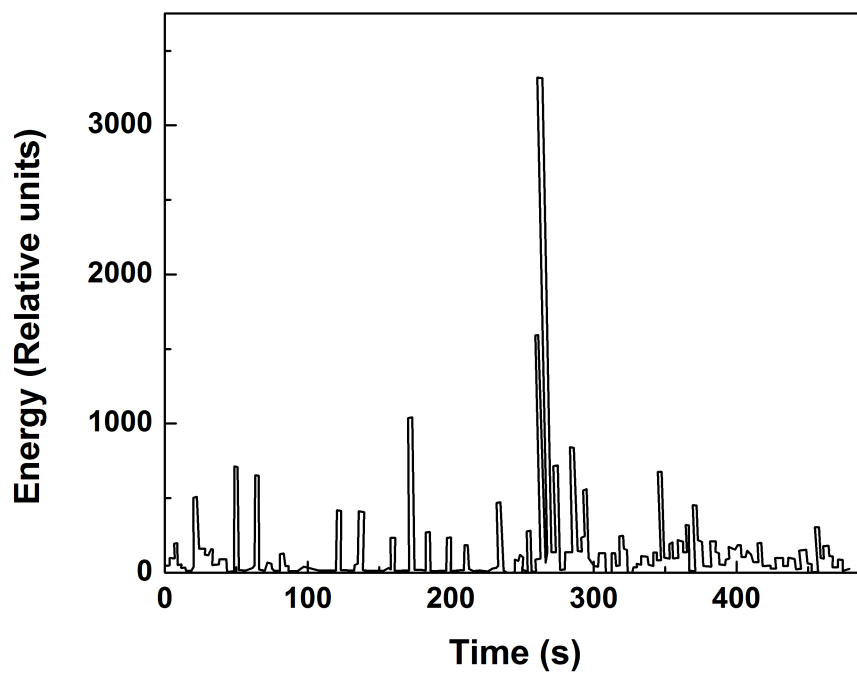
Едновременно със започването на процеса на анодиране се регистрира акустична активност. Интересно е, че амплитудите на акустичните събития не се различават значително от тези, при самото начало на процеса (фиг. 8).



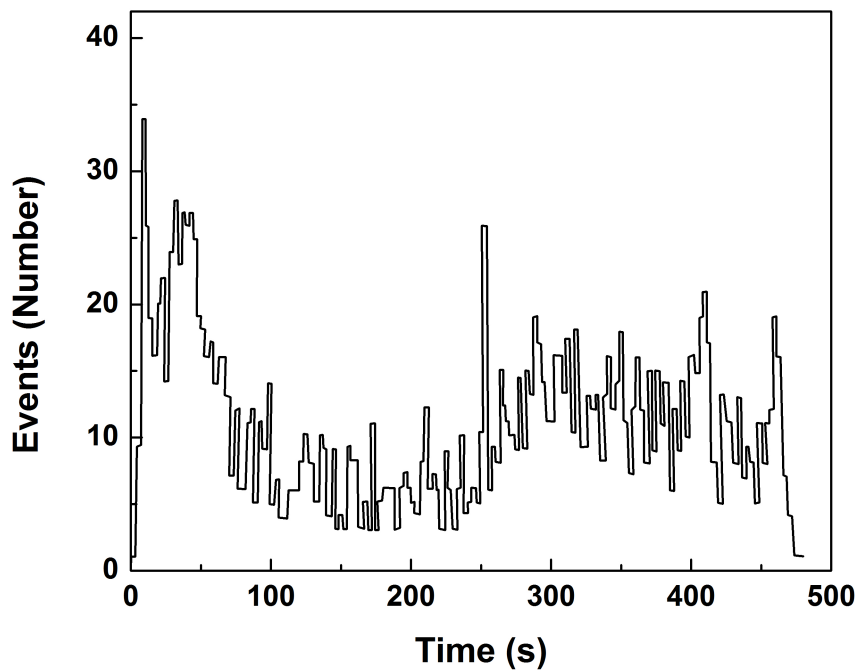
Фиг. 8 Зависимост на амплитудата на акустичните събития от времето.

Енергията на акустичните вълни има един остър пик, чиято поява съвпада с началото на пробивите (фиг. 9).

Броят на акустичните събития е показан на фиг. 10. Вижда се, че има нарастване на броя на събитията, което вероятно е свързано с началото на пробивите, но най-големият брой събития е свързан с началото на процеса на анодиране.



Фиг. 9 Енергия на акустичната емисия по време на анодиране на антимон.



Фиг. 10 Зависимост на броя на акустичните събития от времето.

Трябва да бъде отбелязано, че характеристиките на акустичната емисия по време на пробивите не се различават съществено от тези при започването на анодирането. Появата

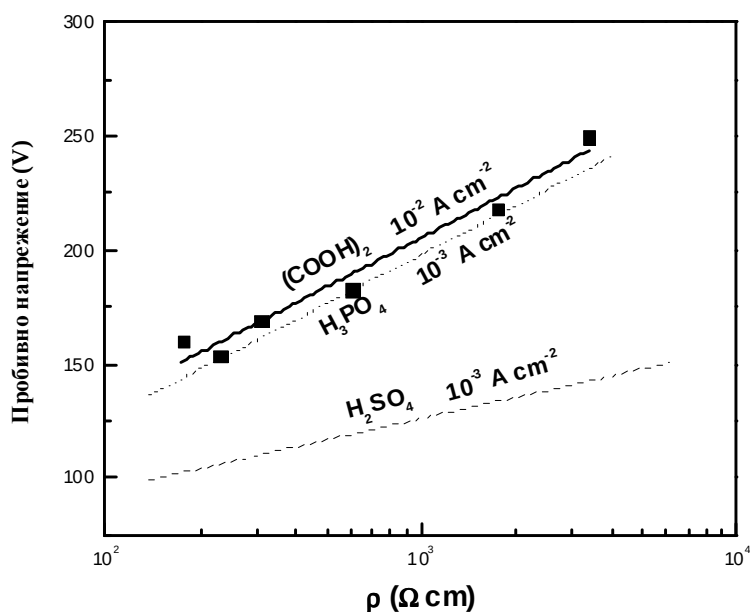
на акустични събития в процеса на анодиране на антимон не е изяснена все още, но очевидно е свързана с протичането на ток през филма.

3.2. Влияние на плътността на тока върху пробивното напрежение

Слабата зависимост на U_B от плътността на тока, която е била наблюдавана за редица вентилни метали [8], беше потвърдена и в случая за анодирането на антимона, както може да се види от фиг. 3.

3.3. Влияние на природата и състава на електролита върху U_B

Числени стойности за пробивното напрежение в някои киселини, основи и разтвори на соли са определени от *Ammar* и *Saad* [11]. За да се изясни дали константите a_B и b_B в уравнението на *Burger* и *Wu* зависят от състава на електролита бяха изучени пробивните явления при аноден антимонов оксид в оксалова, сярна и фосфорна киселина с различни концентрации (респективно различни съпротивления) при еднакви други условия. Съответните зависимости са представени на фиг. 11.



Фиг. 11 Зависимост на пробивните напрежения от специфичното съпротивление за три различни електролита при еднакви други условия.

И в трите електролита, типичните осцилации на напрежението се получават при достигането на някаква стойност на U_B , която зависи от типа и концентрацията на електролита. Стойностите на пробивните напрежения позволяват определянето на

константите в уравнението на *Burger* и *Wu*. Оказва се, че то добре описва експерименталните данни за анодирането на антимона в разтвори на киселини. Изчислените стойности на a_B и b_B са представени в таблица 2 в сравнение със същите константи за някои други електролити.

Таблица 2 Стойности на константите в уравнението на Бюргер и Ву

електролит	Област на изменение на pH	Плътност на тока	a_B (V)	b_B (V)
(COOH) ₂		$10^{-2} \text{ A.cm}^{-2}$	-10.4 ± 1.8	72 ± 5
H ₃ PO ₄ [12]		$10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$	-18.0 ± 2.3	72 ± 8
H ₂ SO ₄ [13]		$10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$	58.5 ± 4.2	24 ± 3
Na ₂ CO ₃ [14]	10,2 – 11,3	$10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$	$-60,1 \pm 5,2$	108 ± 7
Na ₂ SO ₄ [14]	5,4 – 6,1	$10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$	$-5,2 \pm 0,5$	53 ± 4
NaCl [14]	5,5 – 6,2	$10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$	$6,1 \pm 0,4$	31 ± 3

Стойностите на пробивните напрежения за анодния антимонов оксид в разтварящи електролити се подчиняват на същите закономерности както и вентилните метали. Константите a_B и b_B в уравнението на *Burger* и *Wu* зависят от природата на електролита.

3.4. Механизъм на пробивите

Направени са различни хипотези относно механизма на пробивите по време на анодирането на вентилните метали. *Yahalom* и *Hoar* [15] предполагат, че пробивите се дължат на натрупването на джаулева топлина в процеса на оксидирането. Съгласно *Young* [16-19], пробивите се предизвикват от запълнени с електролит микропукнатини в оксидния филм. Концепцията за възникване на електронни лавини във филма е предложена от *Odynets* [20, 21]. Първата количествена теория за пробивите в процеса на анодирането е развита от *Ikonopisov* [22] на базата на модела на електронните лавини. По-късно, *Kadary* и *Klein* [23] публикуват количествен модел за пробивите на базата на последователни електронни лавини. Лавинните теории обикновено се основават на наличие на електронна компонента J_e в тоталния ток J . Съгласно тези теории контактният електролит не само доставя кислородни йони в процеса на анодирането но и инжектира електрони в зоната на проводимост под действие на електричното поле. Не е съвсем ясно

кои компоненти на електролита доставят електроните, какво става с тях след отдаването на електрона и защо се появяват електронните лавини.

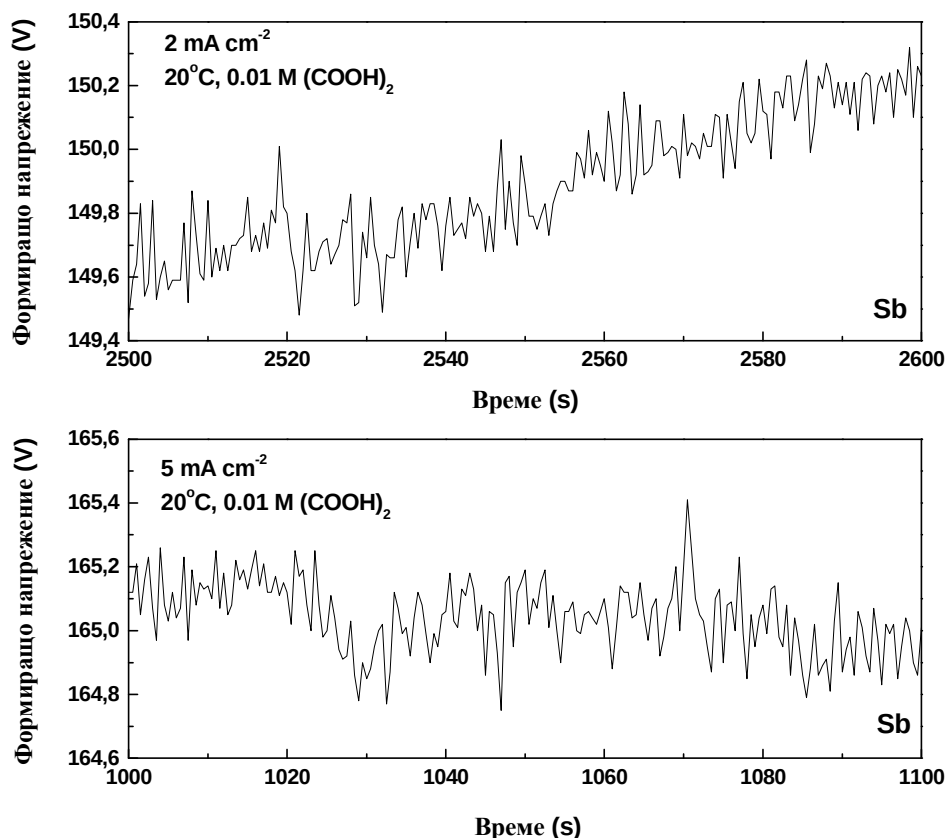
Предложени са различни модели [24] за обясняването на електронната проводимост на анодните филми като например *Schottky* емисия или ефект на *Poole - Frenkel* [25]. Само моделът на *Christov* [26] обяснява зависимостта на J_e от природата и концентрацията на електролита.

Чрез добавянето на електронната компонента тоталния ток по време на анодната поляризация на вентилния метал добива вида, описан от следващото уравнение:

$$J = J_i + J_{dis} + J_e \quad (3)$$

Йонният ток J_i произтича от придвижване на метални и кислородни йони под действие на електричното поле и предизвиква нарастването на филма. Токът на разтваряне J_{dis} е свързан с електрохимическото разтваряне на слоя. В случая на анодно окисление е трудно да се направи разлика между химическо и електрохимическо разтваряне. Електронният ток J_e не се отразява на нарастването на филма или на разтварянето. Той се отразява само върху ефективността на анодирането. Последните изследвания показват, че електронната проводимост за антимон, анодиран в оксалова киселина не оказва съществено влияние върху ефективността на формирането на филма.

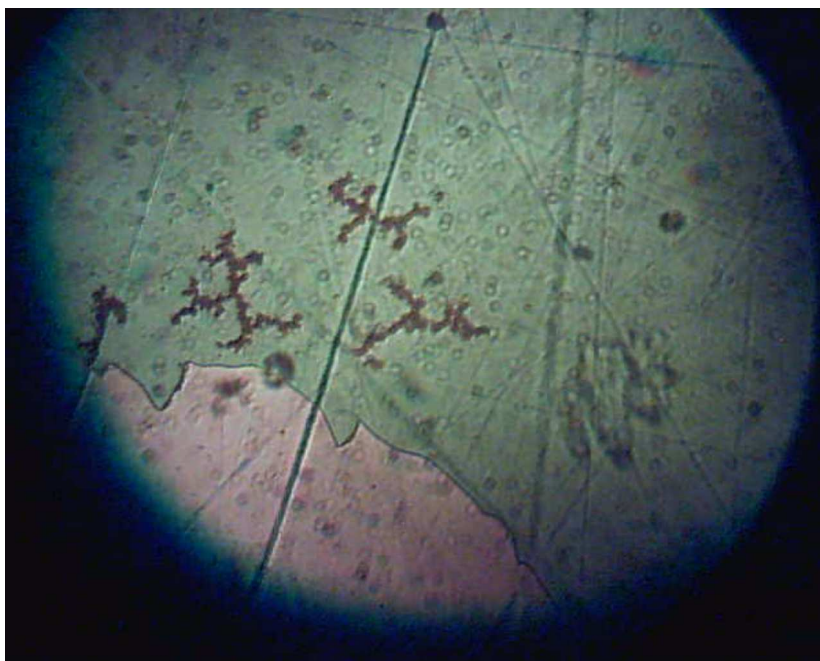
Честотата и амплитудата на промените на напрежението по време на пробивите изглежда не зависят от плътността на тока, което се вижда от фиг. 12.



Фиг. 12 Флуктуации на напрежението при достигане на пробиви за две различни плътности на тока.

Интересно е да се отбележи възможна връзка между промяната на наклона на кинетичната крива и възможни микро пробиви, което се вижда от фиг. 13.

Наблюдаваните на снимката образувания се намират на повърхността на антимона, под анодния слой (при премахването на слоя те остават). Биха могли да се интерпретират като дефекти върху повърхността на материала, получени вследствие на локалното му загряване от преминала електронна лавина. Логично е да се очаква тези електронни лавини да са разпределени равномерно по повърхността на електрода както е получено за алуминия [14]. Възможна причина за „скупчването” на лавините при антимона в дадена област е различната обработка на повърхността – антимоновият електрод е полиран механически, а алуминиевият – електрохимично. Възможно е при механичната обработка да се получат микро неравности по повърхността на материала, откъдето локалната стойност на полето да бъде различна за различни участъци на повърхността.



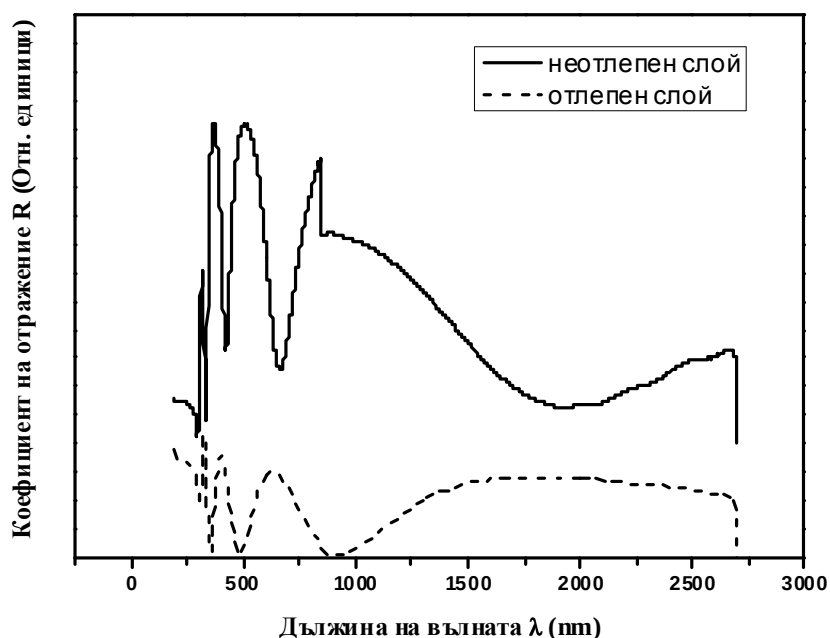
Фиг. 13 Възможни микропробиви на антимон, анодиран в 0.01M разтвор на оксалова киселина с плътност на тока $10\text{mA}/\text{cm}^2$, преди достигане на същинските пробиви ($t=60\text{s}$).

Пробивните характеристики на анодни оксидни филми върху антимон в разтварящи електролити не се различават от тези за системите +/-вентилен метал/оксид/неразтварящ електролит. Зависимостта на пробивното напрежение от съпротивлението на контактния електролит се подчинява на емпиричното уравнение на *Burger* и *Wu*. Константите в това уравнение зависят силно от природата на електролита. Тези резултати са в съгласие с известните зависимости на електронната компонента на тока от природата и концентрацията на електролита и подкрепят модела за пробиви вследствие на инжекция на електрони от електролита във филма и тяхното мултиплициране до електронни лавини. Въпросът за донорите в електролита, както и за електронните лавини в зоната на проводимост все още не е изяснен.

4. Определяне на дебелината на слоя

За определяне на дебелината на слоя бяха избрани електролити и плътности на тока при които има линейна зависимост между формиращото напрежение и времето. Беше използван микроинтерферометър МИИ 10. Увеличението на МИИ 10 е 500х. С негова помощ могат да бъдат измервани неравности с размери от 100 до 800nm. Минималното отклонение, което би могло да бъде забелязано от оператора се оценява на около 10% от широчината на интерференчната линия (т. е. около 30 nm). Линейните размери на зрителното поле са 0.3mm.

За да се получи стъпало, част от анодирания електрод се залива с епоксидна смола, след което се отлепва. За да сме сигурни че слойът е отлепен напълно, се прави сравнение между спектрите му на отражение преди и след отлепването. Местата на максимумите в спектъра на отражение на слоя преди отлепването му трябва да съвпадат с минимумите на спектъра на отражение на отлепения слой, а минимумите преди отлепването – с максимумите след него. По този начин сме сигурни, че върху електрода не се е задържала част от филма. „Обръщането” на отражателния спектър става заради завъртането на фазата на светлината при отражението от повърхността на подложката. На фиг. 14 това е представено за филм получен чрез анодиране в 0.01M (COOH)₂ с 10mA/cm² за време 35s и t=20°C.



Фиг. 14 Спектър на отражение на аноден слой върху антимон, анодиран в 0.01M разтвор на оксалова киселина с плътност на тока 10mA/cm² за време 35s преди и след отлепване.

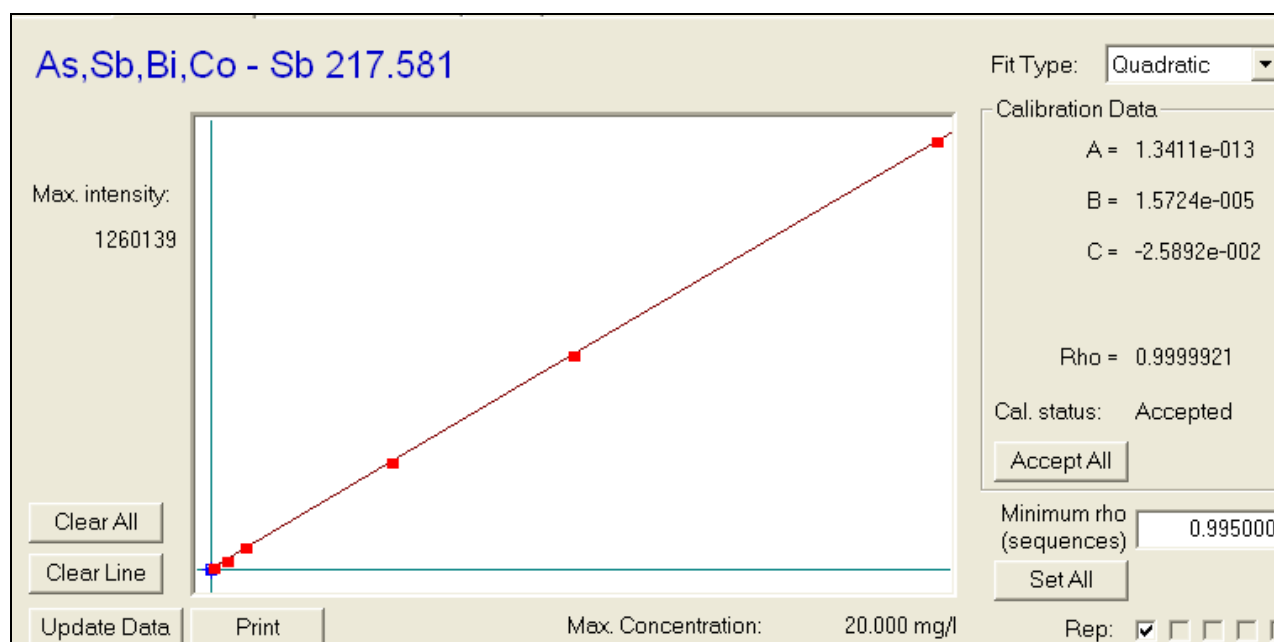
Друг начин за определяне на дебелината на тънки слоеве е чрез обработка на трансмисионните им спектри. За образец, получен чрез анодиране в 0.01M разтвор на оксалова киселина с плътност на тока 10mA/cm² за време 60 секунди дебелината бе пресметната и по метода на *Swanepoel*. Получено бе доста добро съвпадение на резултатите. Измерената чрез интерференчния микроскоп дебелина беше 415nm, а пресметнатата – 397nm.

5. Разтваряне на антимоновия слой

Количеството разтворен антимон по време на анодирането беше определено по метода индуктивно свързана плазмена оптическа емисионна спектроскопия (ICP-OES). Дебелините на слоевете бяха определяни интерферометрично, както вече беше описано.

Определянето на концентрацията на анализа в пробата става по метода на калибровъчната крива. Калибровъчна крива се строи при всяко включване на уреда. Една от тях е дадена на фиг. 15. Кривата е снета при концентрации на антимона 0; 0.1; 0.5; 1; 5; 10 и 20mg/l. При 50mg/l се появява самопоглъщане. Оказва се, че зависимостта на интензитета на спектралните линии от концентрацията на антимона е квадратична. Стойността на коефициента пред квадратичния член е много малка в сравнение със стойностите пред другите два члена (дадени са вдясно на фигурата) и затова отклоненията от правата имат значение само при много ниски стойности на концентрацията. В процеса на работа, процедурите бяха избирани така, че концентрациите на анализа да са сравнително високи (например при малки концентрации на оксаловата киселина процесът беше повтарян многократно).

За определянето на ефективността на тока и разтварянето на материала на анода по време на анодирането бяха използвани единствено обемни електроди. Плътността на тока беше варирана в рамките на $J_{\text{total}} = 0.8 - 20 \text{ mA.cm}^{-2}$ при 20°C. Електролитите не бяха разбърквани за да се избегне влиянието на хидродинамичните ефекти. За формиращ електролит бяха използвани водни разтвори на оксалова киселина с концентрации от 0.001 до 0.02M. Анодирането беше извършвано само в първия участък на кинетичната крива, където се наблюдава линейно нарастване на зависимостта $U_{\text{form}}(t)$, преди участъка, в който нарастването на напрежението с времето се забавя. Във всички случаи преминалото количество електричество не надхвърляше 0.6 C.cm^{-2} , крайната стойност на формиращото напрежение беше в областта от 100 до 150 V.



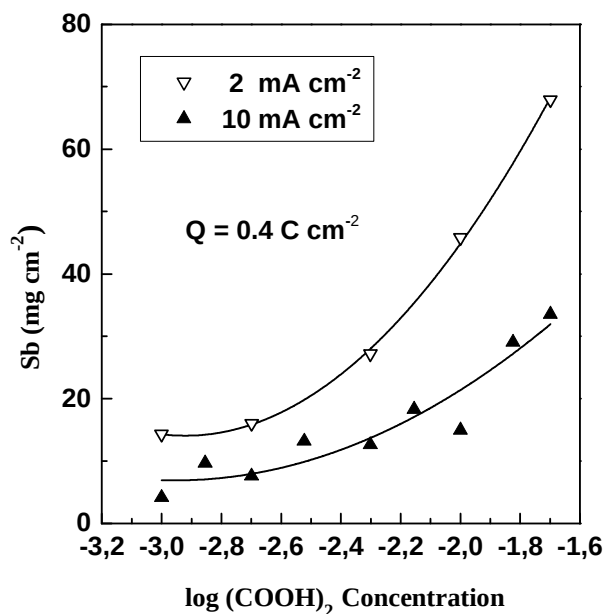
Фиг. 15 Калибровъчна крива на зависимостта на интензитета на линия с дължина на вълната 217.5nm от концентрацията на антимона.

Беше изследвано влиянието на концентрацията C на оксаловата киселина, тоталната плътност на тока J_{total} и времето на анодиране t върху разтвореното количество антимон. Получените резултати бяха използвани за изчисляване на ефективността на формиране на филма.

5.1. Влияние на концентрацията на оксаловата киселина

Влиянието на концентрацията на оксаловата киселина върху разтвореното количество антимон беше изучено за плътности на тока между 2 и 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ за концентрации от 0.001 до 0.02M (фиг. 16).

За всички експерименти тоталното количество протекъл товар беше $0.4C\cdot\text{cm}^{-2}$. Тази стойност, както и областта от концентрации бяха избрани така, че нарастването на слоя да става в линейния участък от кинетичната крива.

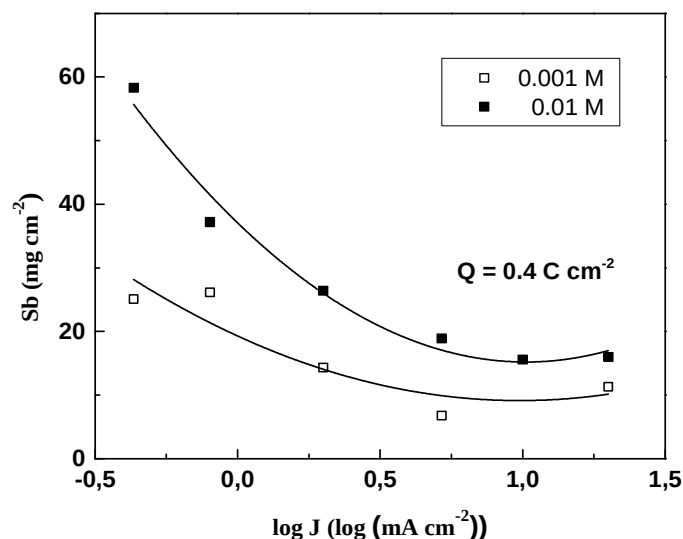


Фиг. 16 Количество разтворен антимонов оксид формиран в разтвори на оксалова киселина за две плътности на тока.

Както може да се види от фигурата, и за двете плътности на тока количеството разтворен антимонов оксид нараства с нарастването на концентрацията на оксаловата киселина, което е един очакван резултат. От друга страна, се получават по-големи количества разтворен антимонов оксид при по-ниската стойност на тока. За едно и също преминало количество електричество, по-малката плътност на тока означава по-дълги времена на анодиране, а оттам и по-продължителен контакт с повече или по-малко агресивни разтвори. Следователно, химическото разтваряне D_{chem} изглежда играе по-важна роля от електрохимичното $J_{\text{el.diss}}$.

5.2. Влияние на плътността на тока

Влиянието на плътността на тока J_{total} беше проучено за два електролита с концентрации 0.001 и 0.01M като токът се изменяше от 0.8 до 20mA.cm⁻². За всички измервания протеклото количество електричество отново бе 0.4C.cm⁻². Количеството разтворен антимонов оксид в зависимост от плътността на тока е показано на фиг. 17.



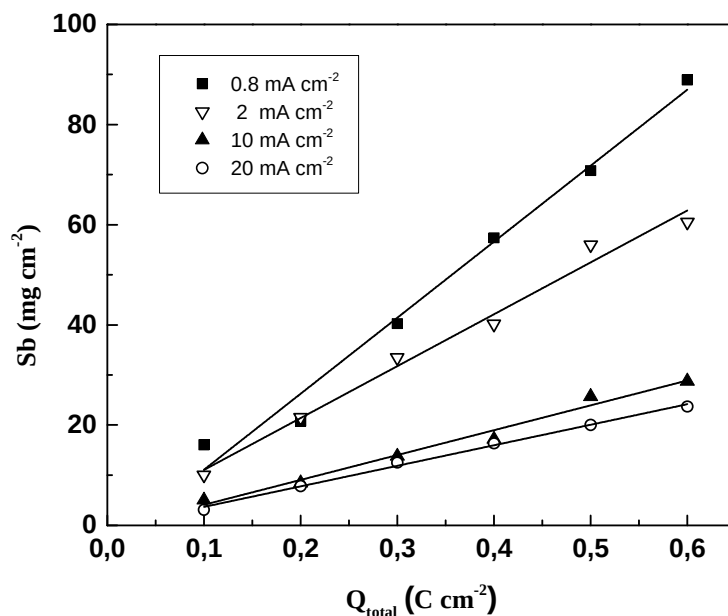
Фиг. 17 Количество разтворен антимон в 0.01M и 0.001M (COOH)₂ като функция на плътността на тока.

Резултатите логично показват нарастване на разтварянето с нарастването на концентрацията на електролита и намаляването на плътността на тока.

5.3. Влияние на времето на анодиране

Влиянието на времето на анодиране или на преминалото количество електричество Q_{total} върху разтвореното количество антимон беше изучено в 0.01M (COOH)₂ при четири плътности на тока. Резултатите са представени на фиг. 18. Те още веднаж потвърждават, че намаляването на плътността на тока води до нарастване на количеството разтворен антимон. Доста изненадваща е линейността на зависимостите за всички плътности на тока. Това води до извода за пропорционална връзка между разтвореното количество антимон и Q_{total} или t , въпреки безспорното наличие на химическо разтваряне. Тази линейност показва, че тока на разтваряне J_{diss} е комбинация от електрохимично $J_{el.diss}$ и химично разтваряне D_{chem} :

$$J_{diss} = J_{el.diss} + D_{chem} \quad (4)$$



Фиг. 18 Количество разтворен антимон по време на анодирането в 0.01M (COOH)₂ при различни плътности на тока.

Токът на разтваряне J_{diss} може да се използва за оценка на количеството електричество Q_{diss} и за химическото и за електрохимическото разтваряне на антимон и за оценка на ефективността на формиране на филма.

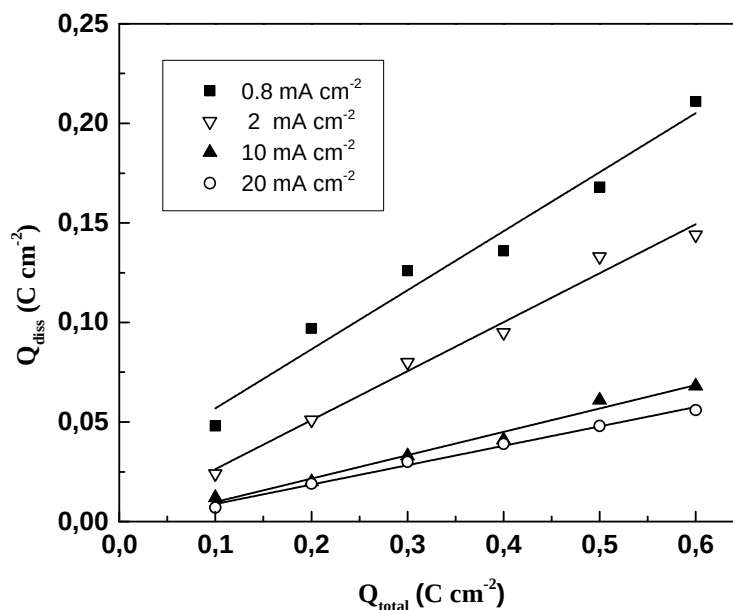
5.4. Изчисляване на количеството електричество за разтваряне на филма

С помощта на данните, получени чрез метода ICP-OES, може да се изчисли количеството електричество Q_{diss} изразходвано за химическо и електрохимическо разтваряне на антимона.

За целта беше използван следният израз:

$$Q_{diss} = m_{Sb} zF / M_{Sb} \quad (5)$$

Тук m_{Sb} е масата на разтворения антимон, M_{Sb} е неговата моларна маса ($M_{Sb} = 121.76 g.mol^{-1}$), z е броят на зарядите, които участват при разтварянето на антимона до Sb^{3+} , $z = 3$, а F е фарадеевата константа, $F = 96458 C.mol^{-1}$.



Фиг. 19 Зависимост на количеството електричество изразходвано за разтваряне на антимонона от тoтaлнoтo количество преминал заряд по време на анодиране в 0.01M (COOH)₂ при различни плътности на тока.

На фиг. 19, Q_{diss} е представено като функция на тoтaлнoтo прoтeклo количество електричество Q_{total} по време на анодирането в 0.01M (COOH)₂, при различни плътности на тока в областта от 0.8 до 20mA.cm⁻². Потвърждава се пропорционалността между Q_{diss} и Q_{total} , в подкрепа на избрания модел. Както се вижда от фигурата, количеството електричество изразходвано за разтваряне нараства с намаляването на плътността на тока.

Познаването на Q_{diss} и Q_{total} позволява изчисляването на заряда, използван за образуването на филма Q_{form} , като разлика $Q_{total} - Q_{diss}$ за дадена плътност на тока.

5.5. Определяне на дебелината на оксидния филм

Дебелината е важна характеристика на анодния филм. Теоретичната дебелина може да се изчисли от закона на Фарадей като се използва тoтaлнaтa плътност на прoтeклия заряд $Q_{total} = J_{total} \cdot t$. В този случай трябва да се предположи, че тoтaлният ток е изцяло йонен, няма електрохимическо разтваряне и не тече електронен ток, т. е. $J_{total} = J_{ionic}$.

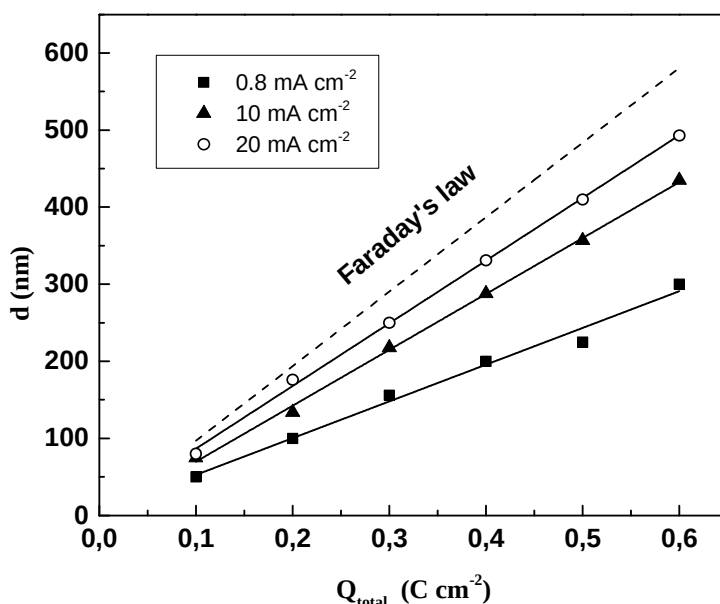
Дебелината на филма се изчислява по формулата:

$$d = M_{oxide} Q_{total} / zF\rho_{oxide} \quad (6)$$

Тук M_{oxide} е моларната маса на антимоновия оксид, ρ_{oxide} е плътността му, z е броят на обменените електрони, а F е константата на Фарадей. Проблемът със стехиометрията

на анодния антимонов слой съществува от дълго време. Изказани са били различни мнения, като са били предположени Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , Sb_2O_4 [27] или дори по-сложни състави. В повечето проучвания обаче, се предполага, че слойът е съставен от Sb_2O_3 [28, 29].

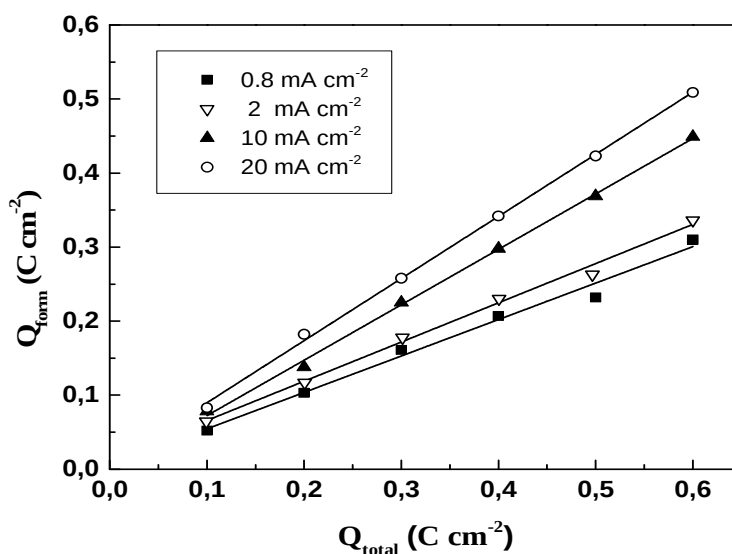
Дебелините на филмите бяха изчислени по формула (6), като бяха използвани два различни състава на слоя (Sb_2O_3 и Sb_2O_5), Теоретичните стойности след това бяха сравнени с експерименталните, определени интерферометрично. Изчисленията показаха, че само предположението, че слойът се състои от Sb_2O_3 ($M_{\text{Sb}_2\text{O}_3} = 291.5 \text{ g.mol}^{-1}$, $\rho_{\text{Sb}_2\text{O}_3} = 5.2 \text{ g.cm}^{-3}$ и $z = 6$) дава резултат, сравним с опитно получените данни.



Фиг. 20 Експериментално определени дебелини на слоя за анодиране на антимон при три различни плътности на тока в 0.01M разтвор на оксалова киселина. За сравнение са представени и теоретично изчислените дебелини.

Експериментално определените дебелини на филмите, получени при анодиране на антимон в 0.01M $(\text{COOH})_2$ при три различни стойности на плътността на тока са представени на фиг. 20, заедно с изчислените теоретично дебелини. Във всички случаи експерименталните стойности са по-малки от теоретичните и анодирането при по-високи плътности на тока дава по-дебели анодни филми. Тези резултати са в пълно съгласие с установения факт, че при увеличаване на плътността на тока намалява разтвореното количество антимон.

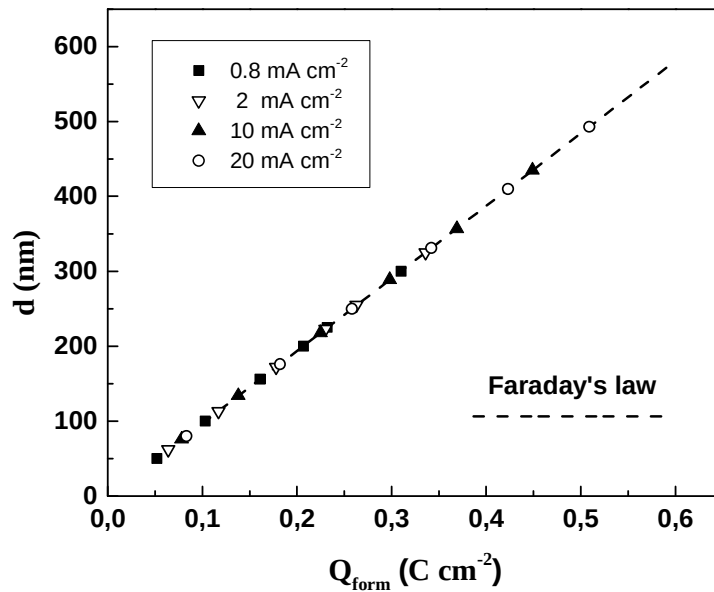
Количеството електричество, изразходвано за формиране на филма $Q_{\text{form}} = Q_{\text{total}} - Q_{\text{diss}}$, като функция на totalното протекло количество електричество е представено на фиг. 21.



Фиг. 21 Зависимост на количеството електричество, изразходвано за формиране на филма от totalното количество протекло електричество по време на анодирането.

Стойностите, определени за Q_{form} позволяват да се коригират изчислените по формула 6 дебелини на филма, като се отчита разтварянето и отново се приеме, че слой е съставен от Sb_2O_3 . Коригираните стойности на теоретичните дебелини на слоевете са сравнени на фиг. 22 с експерименталните.

Доброто съвпадение между коригираните теоретични дебелини и експерименталните показва, че електронният ток може да бъде пренебрегнат.



Фиг. 22 Дебелина на анодните Sb_2O_3 -филми, коригирани с разтварянето, в зависимост протеклото количество електричество за формирането им (прекъснатата линия). Символите показват оптически измерените дебелини.

5.6. Изчисляване на интензитета на електричното поле

Интензитетът (или силата) на електричното поле по време на анодирането се пресмята по израза:

$$E = U_{\text{form}} / d \quad (7)$$

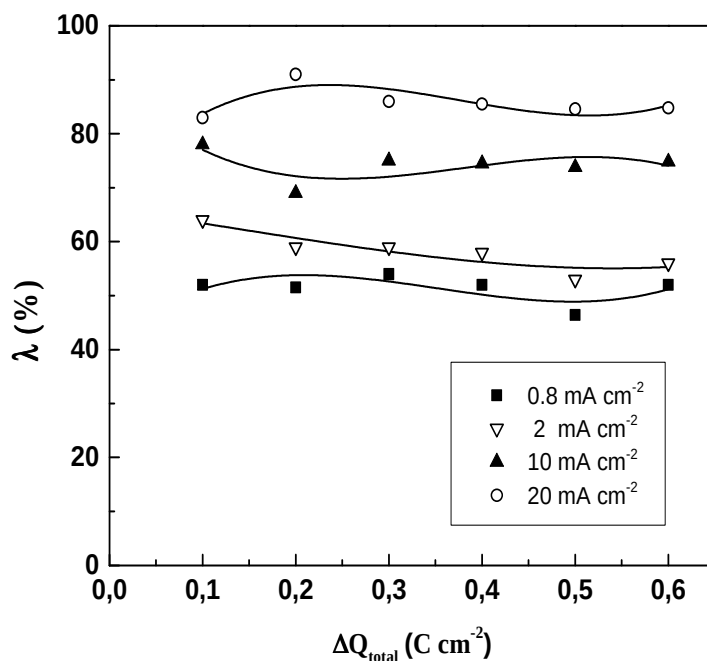
Изотермичното, галваностатично анодиране на антимон в различни електролити води до формиране на филми с различни диелектрични свойства. В $1\text{M H}_3\text{PO}_4$ са били пресметнати стойности на полето до $6.5 \cdot 10^5 \text{ V.cm}^{-1}$ [30], а силата на полето в буферирани сулфатни електролити е достигала до $2.25 \cdot 10^6 \text{ V.cm}^{-1}$ [29]. Последната стойност обикновено се свързва с наличието на силни електрични полета в оксидния филм и следователно се предполага, че токовете са предимно йонни. Беше интересно да се определи интензитетът на полето по време на анодна поляризация на антимон в 0.01M (COOH)_2 . При използваните условия беше изчислена стойност $E = 2.37 \cdot 10^6 \text{ V.cm}^{-1}$, което показва формиране на филма в условията на силно поле за цялата област от използвани плътности на тока и пренебрежимо електронна компонента.

5.7. Ефективност на формирането на филма

Може да бъде изчислена ефективността на формиране на филма λ . Имаме вече изчислени стойностите на Q_{form} и съответстващите стойности на Q_{total} за четири различни плътности на тока. Съответните стойности на ефективността могат да бъдат изчислени по формулата:

$$\lambda = 100 Q_{\text{form}} / Q_{\text{total}} \quad (8)$$

Резултатите за зависимостта на ефективността λ от тOTALното протекло количество електричество по време на анодирането на антимон в 0.01M (COOH)₂ са дадени на фиг. 23.



Фиг. 23 Ефективност на формиране на анодния филм върху антимон в 0.01M оксалова киселина за четири различни плътности на тока, в зависимост от тOTALното количество протекло електричество.

Както се вижда от фигурата, ефективността на формиране на анодния слой по време на анодирането остава практически постоянна за дадена плътност на тока и нараства с нарастването на тока J . Постоянната стойност на λ предполага постоянна стойност на химическото разтваряне, което от своя страна обяснява пропорционалността между тOTALното количество протекло електричество и количеството разтворен антимон.

Анодната оксидация на антимона в разтвори на оксалова киселина води до формиране на дебели оксидни филми, но винаги е съпроводена от разтваряне на слоя. Процесът на разтварянето силно се влияе от концентрацията на оксаловата киселина, плътността на тока и времето на анодирането. Количеството разтворен антимон нараства с нарастването на общото количество протекло електричество и намалява с нарастването на плътността на тока. Линеината зависимост между количеството разтворен антимон и общото количество електричество позволява изчисляването на заряда, изразходван за разтварянето на слоя, както и заряда изразходван за формиране на филма. С помощта на тези данни беше определено, че филмът вероятно се състои от Sb_2O_3 , изчислените дебелини на слоя са в добро съгласие с експерименталните стойности, определени с помощта на стандартен интерферометричен метод. Беше оценена ефективността на формиране на филма за четири различни плътности на тока. Беше установено, че ефективността не зависи от общото количество протекло електричество и нараства с нарастването на плътността на тока.

6. Оже спектроскопско проучване на състава на филмите

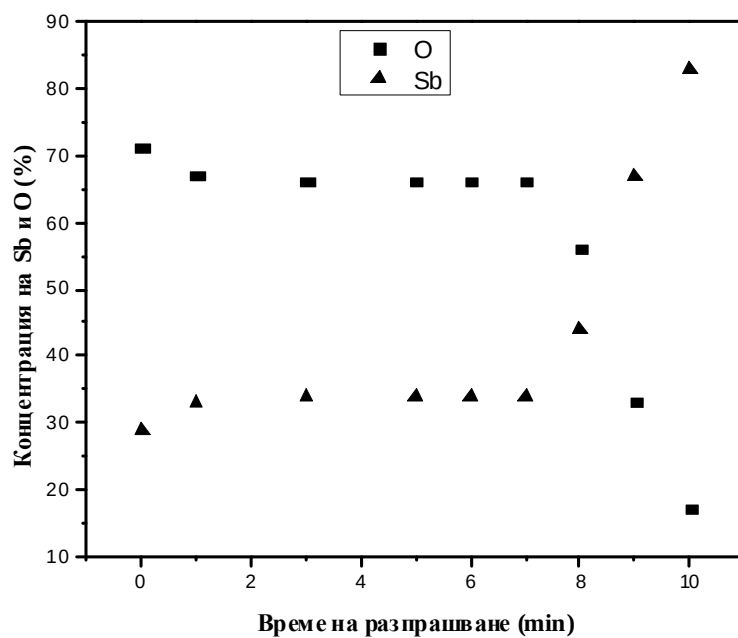
За изследването на твърдите тела се използват различни методи, които дават възможност да се получи информация за химическия състав, кристалната структура, примесите и много други свойства, които от своя страна могат да представляват както научен, така и практически интерес. В днешно време все по-голямо значение придобиват методите за изследване на повърхността на твърдото тяло (има се предвид преди всичко границата твърдо тяло-газ). Един от тези методи е оже електронната спектроскопия (AES).

За изучаването на състава на филмите бяха използвани слоеве получени в 1M разтвор на H_2SO_4 , водно боратен електролит (ВБЕ), получен от 3% разтвор на H_3BO_3 неутрализиран с 1M разтвор на NaOH до $\text{pH}=5.35$ и 10M разтвор на H_3PO_4 . Образците бяха анодирани галваностатично с плътност на тока $10\text{mA}/\text{cm}^2$ при температура 20°C . Напреженията, до които беше достигнато бяха 30V за първия електролит, 100V за втория и 20V за третия.

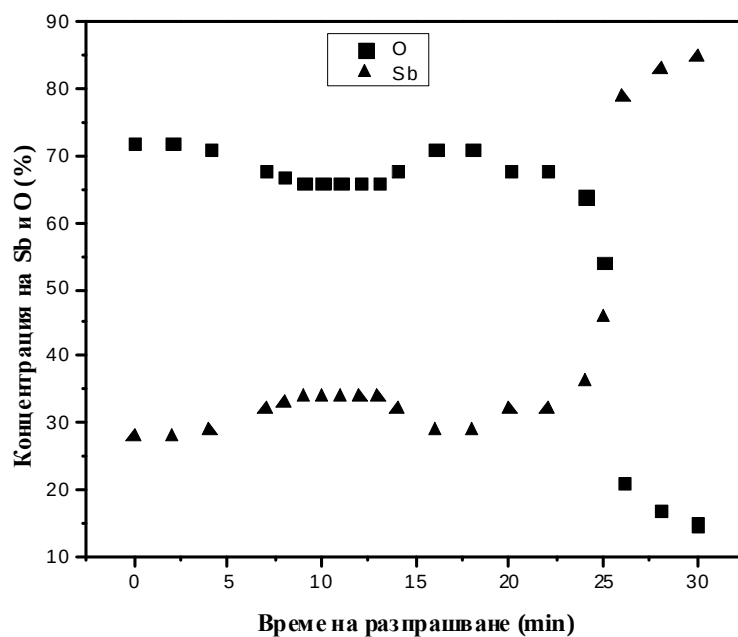
За снемане на Оже спектъра бяха използвани следните параметри на анализ: първична енергия на електронния сноп 3keV, първичен ток 10^{-7}A , диаметър на снопа $30\mu\text{m}$, модулационна енергия 2.5eV. Снопът електрони падаше нормално на повърхността.

За снемане на дълбочинния профил на разпределението на елементите беше използван сноп аргонови йони с енергия 2.5keV, падащ под ъгъл 70° спрямо нормалата към повърхността.

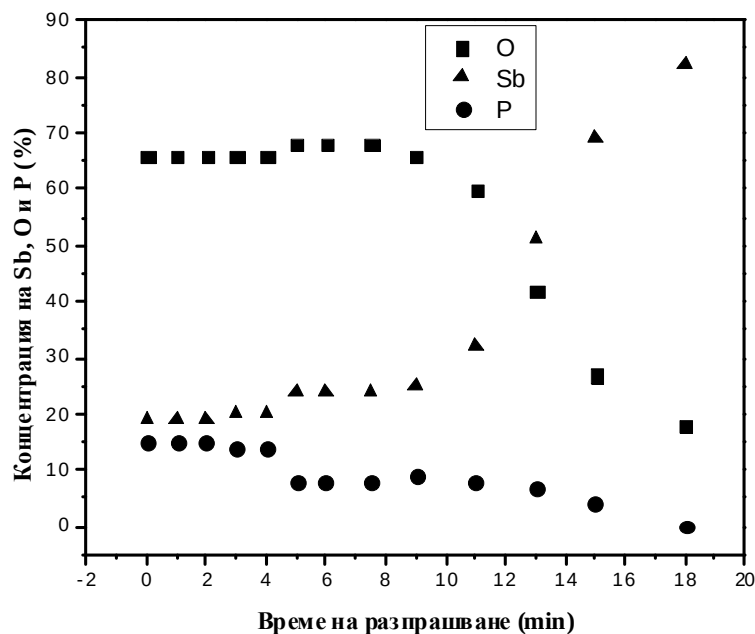
Съставът на анодния филм в зависимост от времето на разпрашване за слоеве, формирани в H_2SO_4 , ВБЕ, и H_3PO_4 е даден съответно на фигури 24, 25 и 26.



Фиг. 24 Състав на аноден филм получен в 1М разтвор на H_2SO_4 .



Фиг. 25 Състав на аноден слой получен във ВБЕ.



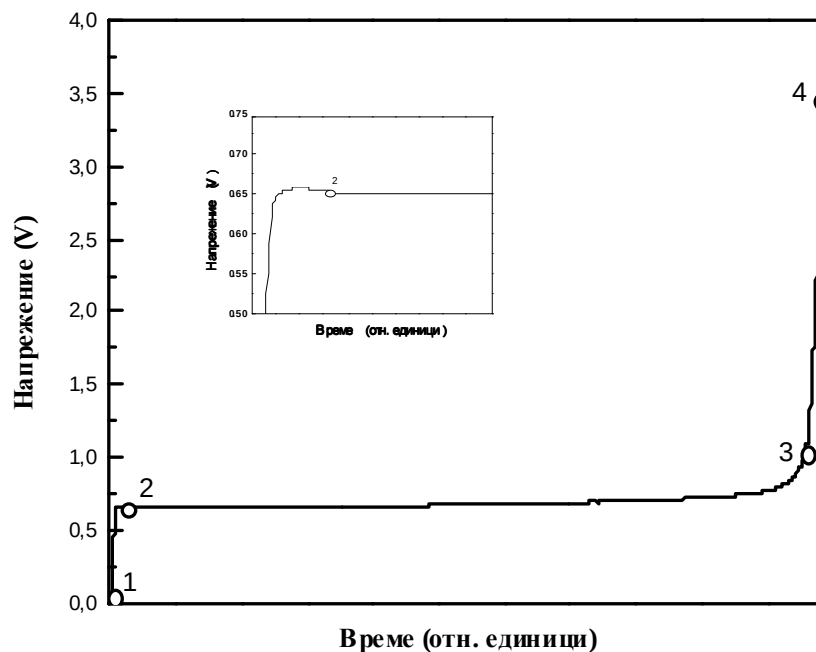
Фиг. 26 Състав на аноден слой получен в H_3PO_4 .

Вижда се сходство в стехиометрията в първите два случая. Както може да се очаква, количеството на кислорода е по-голямо на повърхността на анодния оксид. На известна дълбочина в слоя отношението на кислорода към антимона се променя и става горе-долу 2:1. Изглежда, че на повърхността има тънък слой Sb_2O_5 , под който слой се състои от Sb_2O_4 .

За слоя, формиран в H_3PO_4 се наблюдава вграждане на йони от електролита в слоя, което е наблюдавано и в други изследвания за други метали [31]. Вероятно вграденният във филма фосфор е под формата на P_2O_5 за което може да се съди по мястото и формата на съответния пик в оже спектъра.

7. AFM проучване на повърхността

За AFM проучването са избрани електролит и плътност на тока при които се получава индукционен период. Беше използван 0.05M разтвор на оксалова киселина $j=2\text{mA}/\text{cm}^2$, $t=20^\circ\text{C}$. На фигура 27 е показана кинетичната крива за анодиране на антимон при тези условия.

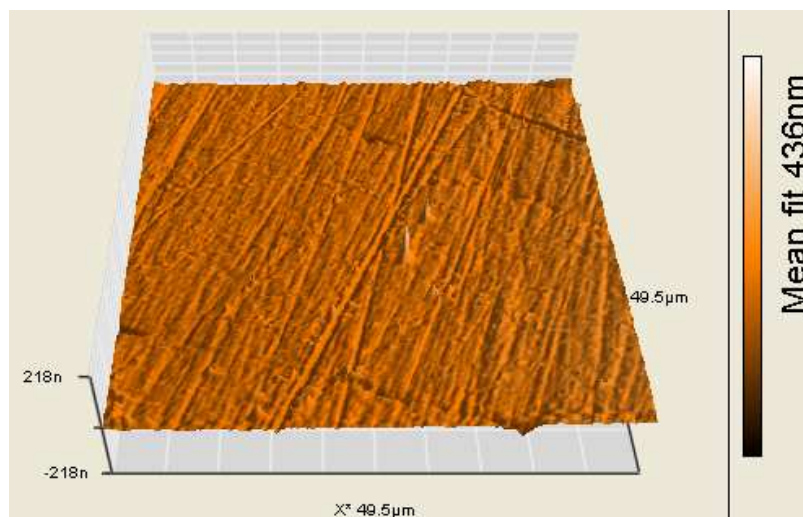


Фиг. 27 Кинетична крива за анодиране на антимон в 0.05M разтвор на оксалова киселина с плътност на тока $2\text{mA}/\text{cm}^2$ и $t=20^\circ\text{C}$. В ляво е показано как е избрано местоположението на точка 2.

За изследването на топографията на електродите бяха избрани четири точки. Първата от тях (означена на фигура 27 с 1) представя повърхността на полирания електрод, преди началото на анодирането. Точка 2 на кинетичната крива е избрана веднага след гърбицата. Третата точка беше веднага след края на индукционния период (точка 3 на кинетичната крива), а четвъртата (точка 4) – в правия участък на кинетичната крива, преди настъпването на пробивите. Бяха използвани обемни електроди.

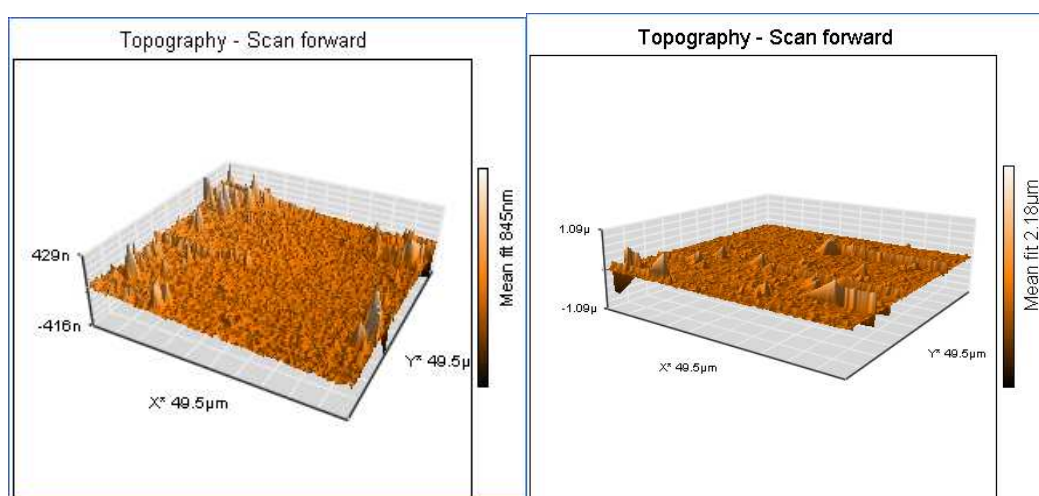
Наблюденията бяха проведени с помощта на атомен силов микроскоп “Easy Scan 2” произведен от “Nanosurf” (Швейцария). Измерванията бяха направени при динамичен режим на работа.

На фиг. 28 е показана топографията на полирания електрод.



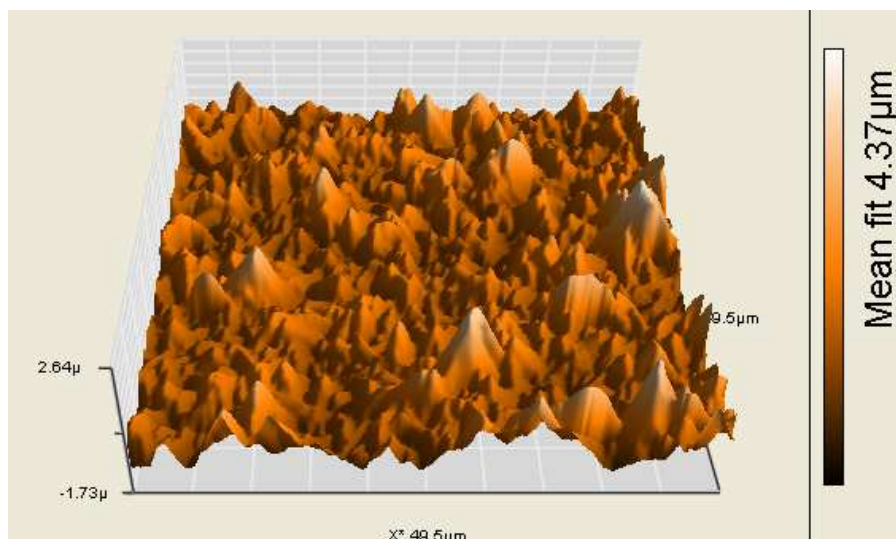
Фиг. 28 AFM картина на полиран антимонов електрод (точката означена с 1 на кинетичната крива).

По повърхността на електрода се наблюдават бразди оставени от полиращата паста. Както може да се очаква, размерът на браздите отговаря на размера на полиращата паста – 0,5μm.

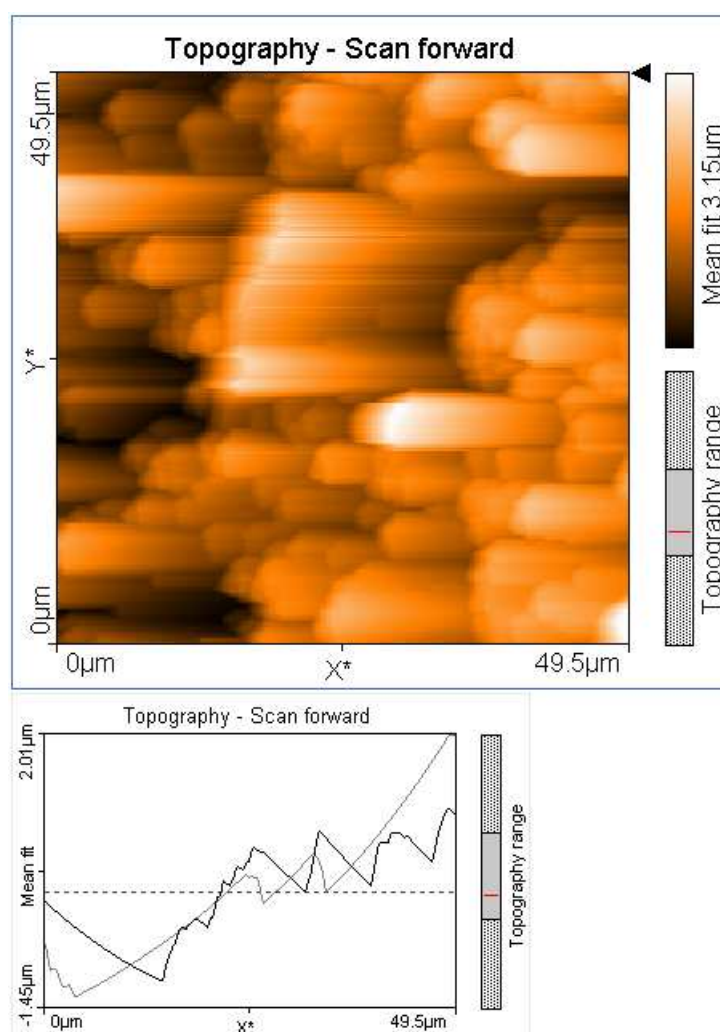


Фиг. 29 Топография на електрода след гърбицата (точка 2 от кинетичната крива).

На фиг. 29 е показана топографията на електрода в точка 2. Вижда се, че слойът има колонна структура с размери от 100nm до 5μm в диаметър, като височината на по-широките колони е по-голяма и достига до около 400nm.



Фиг. 30 AFM картина на електрод след края на индукционния период (точка 3 от кинетичната крива).



Фиг. 31 Топография на електрода в точка 4 от кинетичната крива.

На фигури 30 и 31 са представени снимки на електрода съответно след края на индукционния период (точка 3) и в линейния участък преди настъпването на пробивите

(точка 4). Вижда се, че с нарастването на слоя диаметърът на колонните структури също нараства до 10 μm , а височината съответно до 1 μm .

Появата на колони по повърхността на електрода би могла да бъде интерпретирана от гледна точка на теорията за индукционните периоди [32] по следния начин: В процеса на анодно окисление и разтваряне на оксида, по повърхността на електрода се натрупват продукти от разтварянето. Те блокират част от повърхността на електрода. С течение на времето все по-малка част от повърхността остава неблокирана. Този процес има стохастичен характер. В един момент плътността на тока в неблокираните участъци става толкова голяма, че филмообразуването взема превес над разтварянето – образува се колона.. Това обяснява различната продължителност на индукционните периоди. Когато нарастването на филма навлезе в линейния участък от кинетичната крива, движението на йоните на кислорода би трябвало да става преди всичко в областта на линейните дефекти [33, 34]. Логично е да се очаква тези дефекти да се струват в областите където е започнало нарастването на слоя. Това от своя страна би трябвало да води до нарастване на размерите на колоните, което се наблюдава на фигури 30 и 31.

8. Оптични свойства на анодни антимонови слоеве

При поглъщане на фотон от свързан електрон се осъществява преход на този електрон от валентната зона в зоната на проводимост. Този преход може да се осъществи по два начина: пряко, когато вълновият вектор се запазва и непряко, когато преходът се осъществява чрез редица виртуални състояния, които имат кратки времена на живот. Непреките преходи са свързани с поглъщането или излъчването на фонони.

Изразът за коефициента на абсорбция има следния вид [35]:

$$\alpha(\nu) = B(h\nu - E_{\text{opt}})^r/h\nu, \quad (13)$$

където B е константа, а E_{opt} е т. нар. оптична ширина на забранената зона. За степенния показател r има четири възможности:

- за преки преходи

$r=1/2$ – за разрешени преходи

$r=3/2$ – за забранени преходи

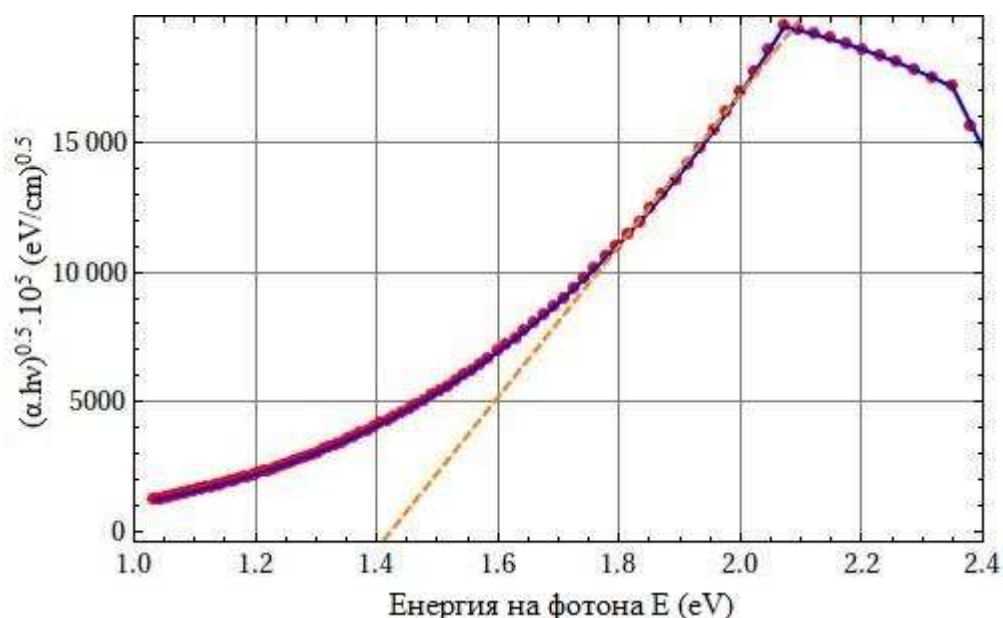
- за непреки преходи

$r=2$ – за разрешени преходи

$r=3$ – за забранени преходи

Спектрите на пропускане и отражение на анодните оксидни филми бяха снети с помощта на спектрофотометър Jasco V670.

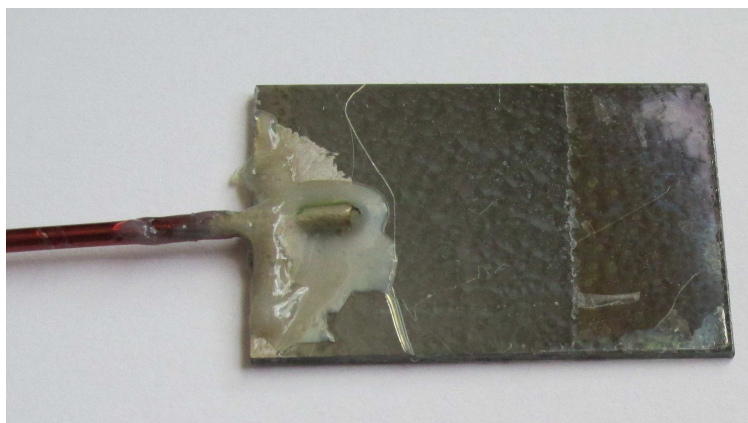
Като знаем отражението и пропускането за филма, можем да определим поглъщането на слоя. От зависимостта на коефициента на поглъщане от енергията на падащата върху слоя светлина, като се прекара допирателната (фиг. 32) може да се определи ширината на забранената зона. За тънки, плоскопаралелни слоеве, вследствие на интерференцията, в спектрите на отражение и пропускане се получава поредица от максимуми и минимуми, както се вижда от фигура 14. Тези интерференчни екстремуми пречат за тези филми да бъдат приложени класическите методи за определяне на поглъщането. За този случай е разработен методът на *Swanepoel*, чрез който са получени резултатите, представени на фиг. 32. От нея за E_g получаваме 1.4eV за слой, получен в 0.01M (COOH)₂ с плътност на тока 10mA/cm² за време 60s при температура 20°C.



Фиг. 32 Определяне на оптичната ширина на забранената зона за слой, получен в 0.01M (COOH)₂ с плътност на тока 10mA/cm² за време 60s при температура 20°C.

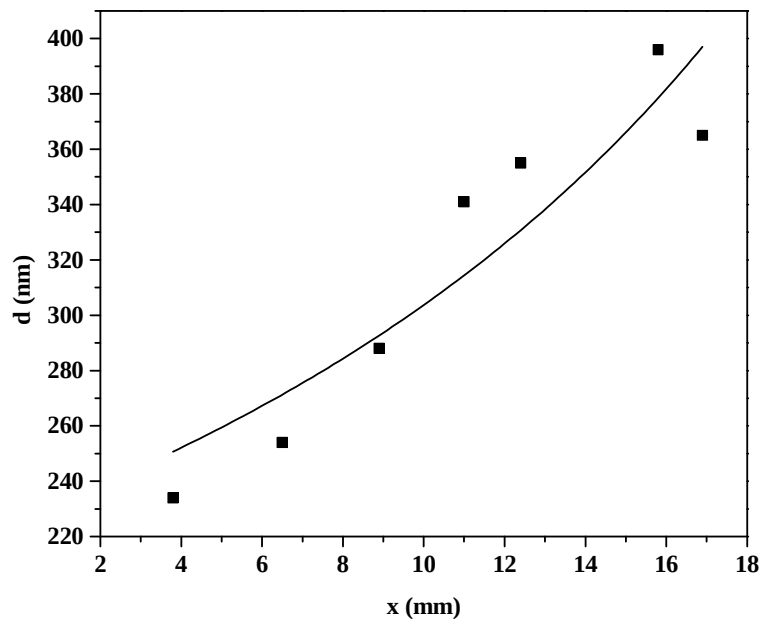
Проблем произтича от необходимостта слой да бъде получен върху прозрачна подложка (за да бъдат получени както спектърът на отражение, така и спектърът на пропускане). Вече показвахме един начин това да бъде постигнато с помощта на епоксидна смола. Така получените слоеве имат два недостатъка. Първият от тях е свързан с това, че по този начин може да бъде получен слой само от обемен образец (от тънкослоен образец не може поради слабата адхезия с подложката). Вторият недостатък ще коментираме при разглеждането на електрическите свойства на анодните филми.

Когато се анодира тънкослоен антимонов електрод, в началото на процеса слой антимонов е достатъчно дебел и поради голямата му електропроводност, падът в отделните участъци на образеца е пренебрежим. Поради това електродът може да се смята за екипотенциална повърхност. С напредването на процеса, електропроводящият слой изтънява. Падът на напрежението вече не е пренебрежим. Поради това потенциалът в участъка, който се намира откъм страната на токовия извод става по-висок от този в края на образеца. Процесът става по-интензивен в този участък, където потенциалът е по-висок – електродът „прекъсва” (фиг. 33). В литературата е дадено описание за анодиране на тънкослоен алуминиев електрод нанесен върху сапфир [36], където този проблем не е споменат. Възможно е това да се дължи на по-ниското съпротивление на алуминия.



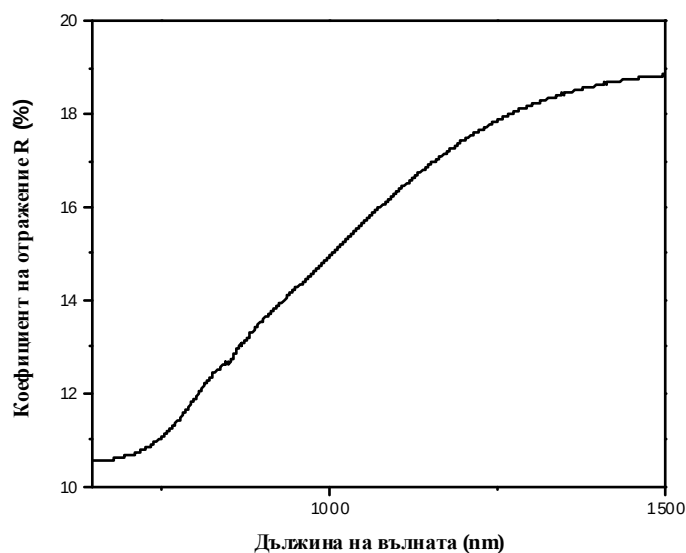
Фиг. 33 Тънкослоен електрод с равномерна дебелина, прекъснат вследствие на анодирането.

За да се справим с изброените до тук проблеми ние направихме клиновиден тънкослоен електрод. Дебелината на антимоновото покритие в участъка, който се намира откъм токовия извод е най-голяма, като намалява постепенно по посока на края на електрода. По този начин при анодиране материалът започва да се изчерпва откъм края на електрода. Получава се клиновиден образец с аноден антимонов оксид нанесен директно върху подложката. Тъй като образецът не е плоскопаралелен, спектрите на пропускане и отражение, които се снемат от него не показват интерференчни максимуми и минимуми. На фиг. 34 е дадена зависимостта на дебелината на образеца измерена с помощта на микроинтерферометър от разстоянието до края му.

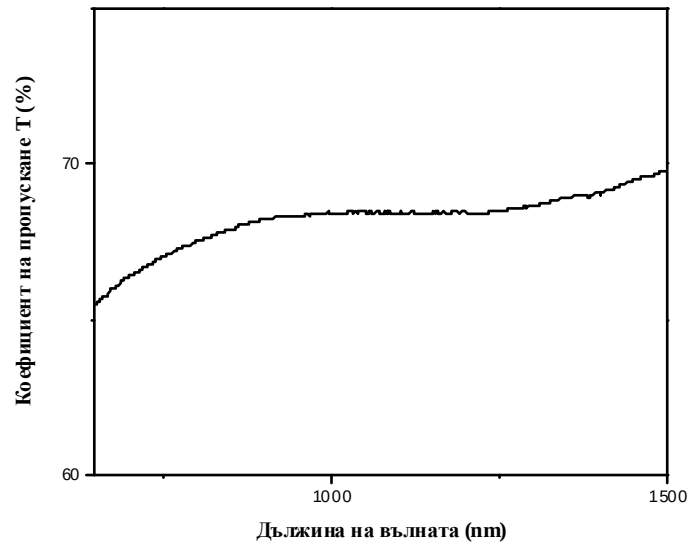


Фиг. 34 Зависимост на дебелината на антимоновия слой от разстоянието до ръба на клиновиден електрод.

На фигури 35 и 36 са дадени съответно спектрите на отражение и на пропускане на клиновиден тънкослоен образец анодиран с първоначална плътност на тока $10\text{mA}/\text{cm}^2$ в 0.01M разтвор на оксалова киселина.



Фиг. 35 Спектр на отражение на клиновиден образец, анодиран в 0.01M разтвор на оксалова киселина с плътност на тока $10\text{mA}/\text{cm}^2$.



Фиг. 36 Спектър на пропускане на клиновиден образец, анодиран в 0.01M разтвор на оксалова киселина с плътност на тока 10mA/cm².

За слой без интерференция с коефициент на пречупване n , при падаща нормално светлина, коефициентите на отражение и прозрачност се пресмятат по следните формули [37]:

$$R = R_0 \frac{1 + (1 - 2R_0) \left(1 + \left(\frac{k}{n}\right)^2\right) x^2}{1 - R_0^2 x^2} \quad (14)$$

$$T = \frac{(1 - R_0)^2 \left(1 - \left(\frac{k}{n}\right)^2\right) x}{1 - R_0^2 x^2} \quad (15)$$

Където:

$$R_0 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (16)$$

$$x = e^{-\alpha d}, \quad (17)$$

а d е дебелината на слоя.

Тъй като $n \gg k$ (т. е. поглъщането в слоя е сравнително слабо), горните уравнения придобиват вида:

$$R_0 = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2} \quad (18)$$

$$R = R_0 \frac{1 + (1 - 2R_0)x^2}{1 - R_0^2 x^2} \quad (19)$$

$$T = \frac{(1 - R_0)^2 x}{1 - R_0^2 x^2} \quad (20)$$

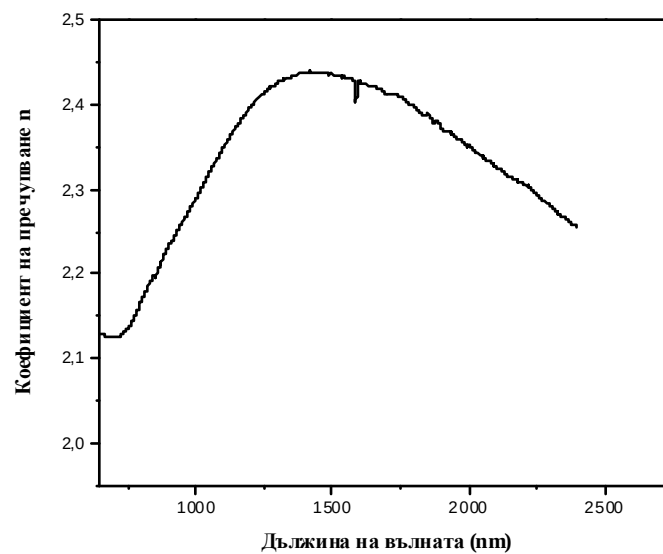
Оттук за коефициента на пречупване получаваме:

$$n = \frac{1 + \sqrt{R_0}}{1 - \sqrt{R_0}} \quad (21)$$

Където

$$R_0 = \frac{1 + 2R - R^2 + T^2 - \sqrt{(1 - 2R + R^2 + T^2)^2 + 4T^2}}{2(2 - R)} \quad (22)$$

Пресметнатият по тази формула коефициент на пречупване за слой анодиран в 0.01M оксалова киселина с първоначална плътност на тока 10mA/cm^2 е показан на фигура 37.

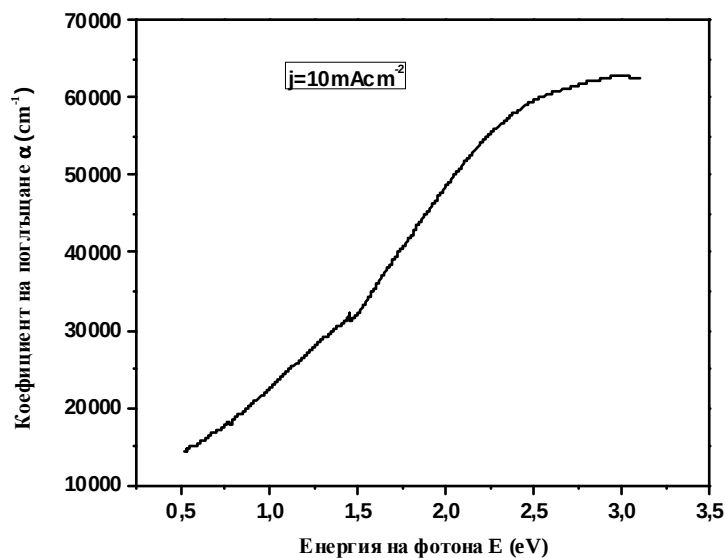


Фиг. 37 Зависимост на коефициента на пречупване от дължината на вълната за клиновиден образец, анодиран в 0.01М оксалова киселина с плътност на тока 10mA/cm²

За коефициента на поглъщането получаваме:

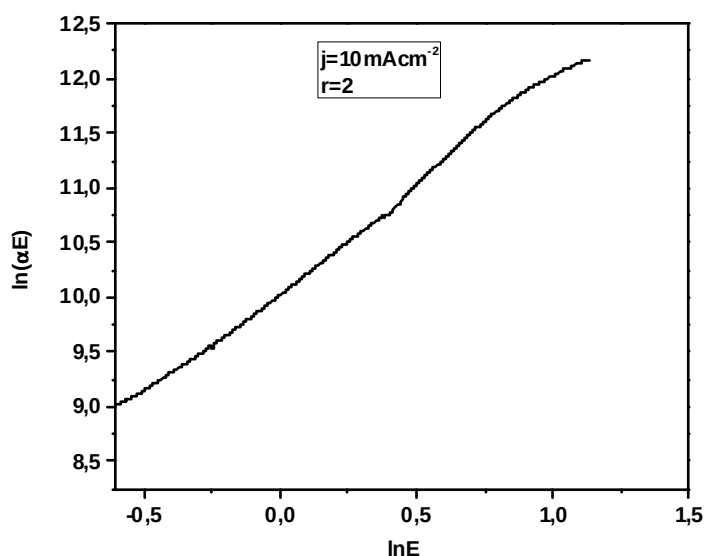
$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{R^2 - 1 + \sqrt{(1 - R^2)^2 + 4t^2 R^2}}{2tR^2} \right) \quad (23)$$

На фигура 38 е дадена зависимостта на коефициента на поглъщане от енергията на падащите фотони.



Фиг. 38 Спектър на поглъщане на клиновиден образец анодиран в 0.01M разтвор на оксалова киселина с плътност на тока $10\text{mA}/\text{cm}^2$.

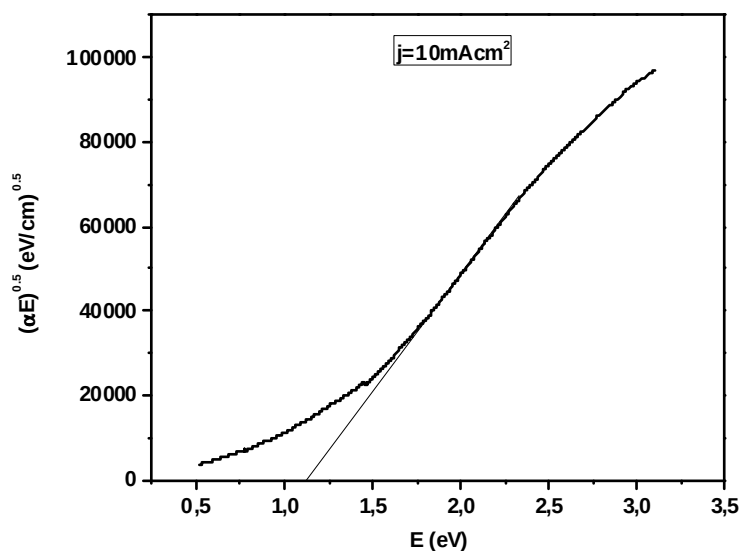
За да видим какъв е видът на преходите, които се осъществяват в анодния антимонов оксид логаритмуваме израза (13), което е представено на фигура 39.



Фиг. 39 Зависимост на логаритъма на произведението от коефициента на поглъщане и енергията на фотоните от логаритъма на енергията на фотоните за образец, анодиран в 0.01M разтвор на оксалова киселина с плътност на тока $10\text{mA}/\text{cm}^2$.

Ъгловият коефициент в тази зависимост ще ни даде стойността на r в уравнение (13). Оттук получаваме, че $r=2$, т. е. преходите са непреки разрешени. Представяме

графично зависимостта на произведението на коефициента на поглъщане и енергията на фотоните на степен 1/2 от енергията на фотоните (фиг. 40)



Фиг. 40 Зависимост на произведението на коефициента на поглъщане и енергията на фотоните на степен 0.5 от енергията на фотоните за образец, анодиран в 0.01M разтвор на оксалова киселина с плътност на тока 10mA/cm².

Оттук определяме ширината на забранената зона, която е около 1.1eV. Тази ширина е значително по-малка от ширината на забранената зона на обемните антимонови оксиди (около 3eV). Причината за това може да се търси в начина, по който нараства слоя, а именно чрез движение на йони през него. Това би довело до силна нестехиометричност на филма, което от своя страна води до редуциране на ширината на забранената зона [38]. Подобен ефект е бил наблюдаван от *S. Canulescu et al* [36] при анодиране на тънък слой от алуминий върху сапфир. Те установяват, че ширината на забранената зона е с 1.4eV по-малка, отколкото за монокристален Al₂O₃. Това стеснение се обяснява с кислородни ваканции, които се локализируют по стените на порите.

Интересно е да се сравни експерименталната стойност на забранената зона с тази, получена по полуемпиричната формула, предложена от *F. Di Quarto et al* [39]. Формулата е изведена въз основа на предположението за директна връзка между оптичната ширина на забранената зона и енергията на единичната връзка метал-кислород. Уравнението се предлага в две форми:

- 1.) За **s** и **p** метали, с изключение на Ni:

$$E_g - \Delta E_{am}(eV) = 2,17(\chi_M - \chi_O)^2 - 2,71 \quad (24)$$

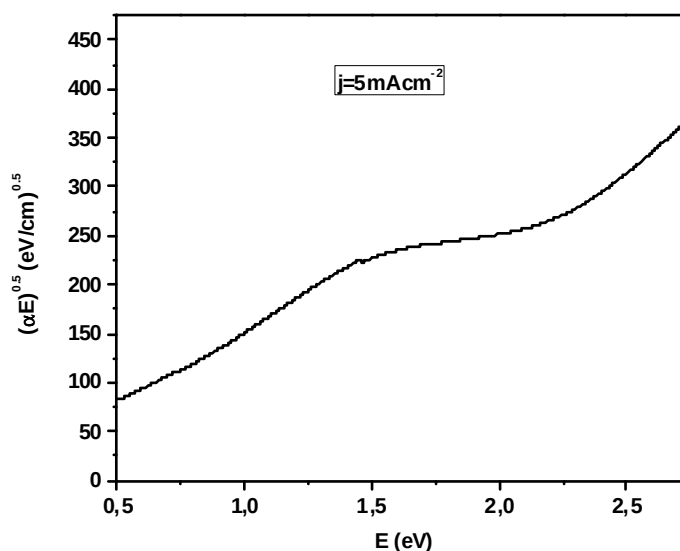
2.) За останалите:

$$E_g - \Delta E_{am}(eV) = 1,35(\chi_M - \chi_O)^2 - 1,49 \quad (25)$$

където $\Delta E_{am} = 0$ за кристалните оксиди и нараства с намаляване на кристалността. За антимона електроотрицателността е 2,05 по Полинг, а за кислорода е 3,44. С тези стойности получаваме $E_g - \Delta E_{am}(eV) = 1,48$, откъдето $\Delta E_{am} = -0,38eV$.

Заслужава да се отбележи, че експериментално определената стойност на ширината на забранената зона е сравнително близка до определената по горната формула. Логично е да се очаква, че колкото съставът на слоя е по-близък до състава на съответния обемен образец, толкова по-голяма ще бъде E_g . Тогава слоевете, получени при по-ниски плътности на тока, трябва да имат по-широка забранена зона. За да проверим това, направихме образец по гореописания начин, но с плътност на тока $5mA/cm^2$.

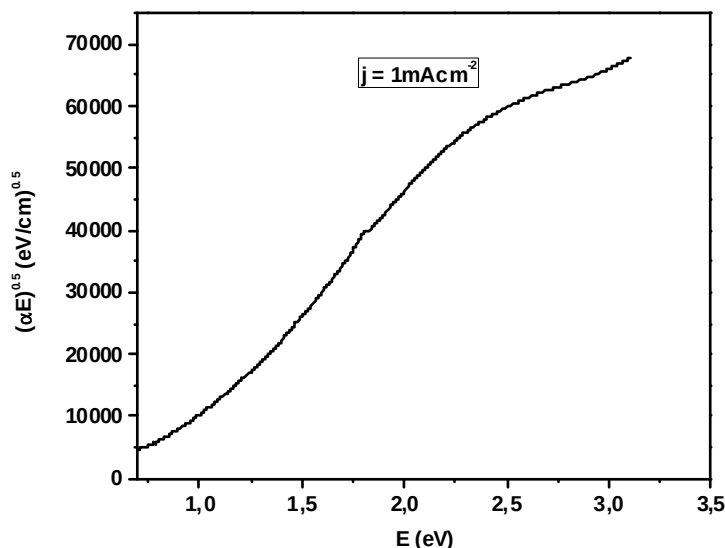
На фигура 41 е показана зависимостта на $(\alpha E)^{0.5}$ от енергията на падащите фотони.



Фиг. 41 Зависимост на произведението на коефициента на поглъщане и енергията на фотоните на степен 0.5 от енергията на фотоните за образец, анодиран в 0.01M разтвор на оксалова киселина с плътност на тока $5mA/cm^2$.

От тази фигура за ширината на забранената зона отново се получава стойност около 1.1eV.

Резултатите за образец, анодиран с първоначална плътност на тока 1mAcm^{-2} са представени на фигура 42.



Фиг. 42 Зависимост на произведението на коефициента на поглъщане и енергията на фотоните на степен 0.5 от енергията на фотоните за образец, анодиран в 0.01M разтвор на оксалова киселина с плътност на тока 1mA/cm^2 .

Стойността на ширината на забранената зона, определена в този случай е малко над 1eV. Отново резултатът е близък до получения при другите два образца, т. е. не установяваме зависимост на ширината на забранената зона от плътността на формиращия ток.

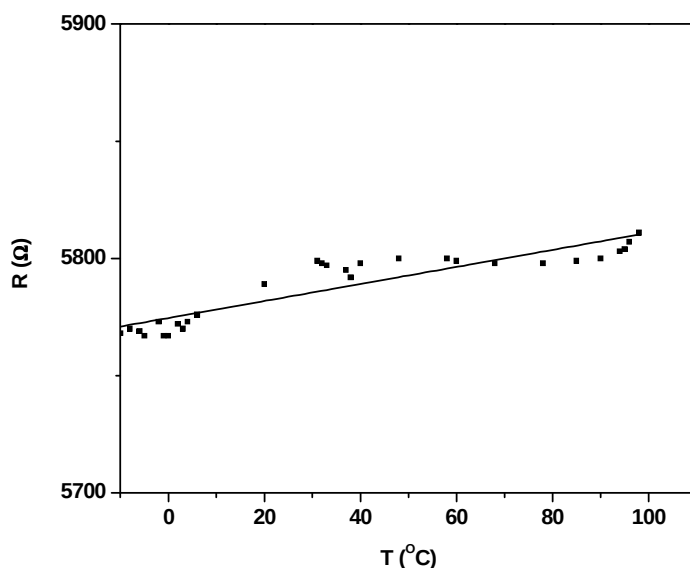
9. Електрични свойства на анодни антимонови слоеве

9.1. Температурна зависимост на съпротивлението

За определяне на температурната зависимост на съпротивлението бяха използвани два типа образци. Първите бяха тип сандвич, като за долен електрод беше използван антимон, а за горен беше нанесен меден слой.

Вторият тип образци бяха „планарни” – върху слоя вакуумно-термично се нанасят електроди, между които се мери съпротивлението. В този случай антимонът, намиращ се под анодния филм шунтира слоя и измерването се оказва невъзможно. При опитите да извършим измерванията с помощта на слой отлепен с епоксидна смола се оказа, че съпротивлението, което показват тези образци е значително по-голямо от очакваното.

Причината за това най-вероятно е напукването на слоя при отлепването му. Затова беше необходимо да се получи слой от изцяло анодиран антимон върху изолираща подложка. За целта бяха използвани тънкослойни, клиновидни образци. Антимонът беше анодиран изцяло, след което електродът беше разрязан на плочки с подходящи размери. В двата края на образца се нанасят медни електроди. Зависимостта на съпротивлението на един такъв „планарен” образец от температурата е дадена на фигура 43.



Фиг. 43 Температурна зависимост на съпротивлението на планарен образец, анодиран в 0.01M разтвор на оксалова киселина с първоначална плътност на тока 10mA/cm².

Вижда се, че съпротивлението зависи изключително слабо от температурата като слабо нараства с нейното повишаване. Това съответства на поведението на силно изроден полупроводник и е в съгласие с намалената широчина на забранената зона в сравнение с обемните антимонови оксиди. Причината за израждането отново може да се търси в начина на нарастване на слоя.

Когато температурата наближи 100°C, съпротивлението започва да се променя по-силно. Това вероятно се дължи на структурни и/или промени на състава на слоя, тъй като при охлаждане стойността на съпротивлението не се възстановява.

9.2. Ефект на резистивно превключване

Съществуват цели три класа резистивно превключване на базата на редокси процеси предизвикани от електрическите полета и/или температурата [40]. Възможно е да се получат токопроводящи метални нишки (CF) (например от сребро [41]) при даден поляритет (включено състояние), които при обръщане на напрежението да се разтворят

електрохимично (изключено състояние). Друг възможен механизъм за създаване на CF е чрез промяна на валентното състояние (valence change memories). При този механизъм промяната на съпротивлението се дължи на движение на кислородни йони (съответно кислородни ваканции). По този начин се предизвиква промяна на валентното състояние на катийонната подрешетка. При третия механизъм промяната на стехиометрията се дължи на термохимични промени, предизвикани от протичащия ток. Важно е да се подчертае, че за всички изброени механизми дефектите играят изключително важна роля. Например халкогенидите, които показват PCM (phase change memory) могат да натрупат до 25% ваканции в кристална фаза. При превключване, фазовата трансформация може да се ускори многократно благодарение на тези дефекти.

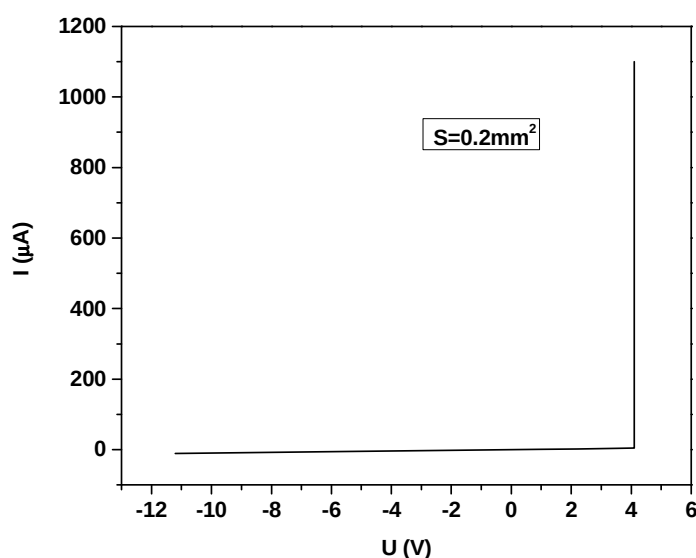
От всичко казано до тук излиза, че материали с по-малка енергия на връзката и по-ниска температура на топене биха формирали CF по-лесно. Следователно, енергията на връзката, която би могла да се представи чрез изменението на енергията на Гибс е един много важен параметър. В таблица 3 са представени стойностите на този параметър, както и температурите на топене на няколко антимонови оксида, както и на няколко оксида, за които е наблюдаван ефект на превключване. Тъй като изменението на енергията на Гибс зависи от температурата, при съставянето на таблицата е използвана най-ниската от стойностите, посочени в съответния източник. Вижда се, че както свободната енергия, така и температурата на топене са значително по-ниски за антимоновите оксиди в сравнение с останалите. Освен това, за антимона са известни няколко фази на *Магнели* при свързването му с кислорода. Логично е да се очаква антимоновите оксиди да са податливи на формиране и да показват ефект на резистивно превключване, още повече, че това е наблюдавано за реактивно разпрасен Sb_2O_5 [42]. Следователно беше логично да проверим дали анодният антимонов оксид ще може да се превключва.

Таблица 3 Стойности на енергията на Гибс и температурата на топене за някои оксиди, показващи ефект на резистивно превключване.

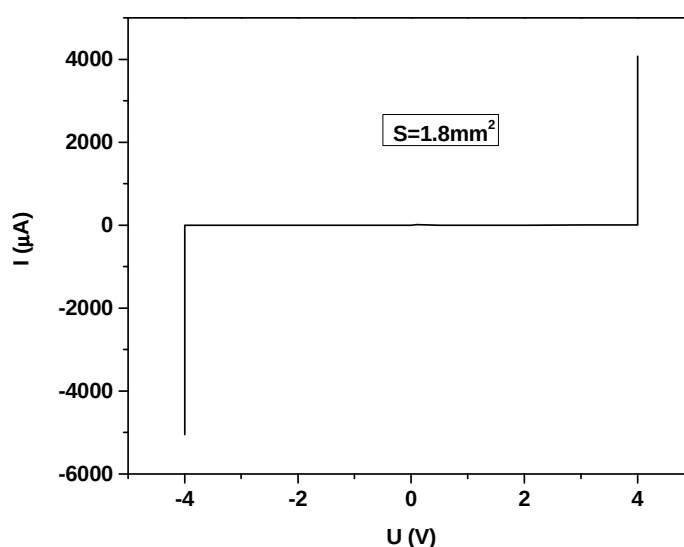
	Sb_2O_3	Sb_2O_4	Sb_2O_5	SiO_2	TiO_2	HfO_2	ZrO_2
$-\Delta G$ (kJ/mol)	683 [43]	854 [44]	780 [45]	850.7 [46]	1028 [48]	1239.3 [48]	1181 [48]
T_m (°C)	656 [wikipedia]	нестабилен	25 [47]	1100 [47]	1800 [47]	2700 [49]	2715 [wikipedia]

За експеримента бяха използвани тънкослойни електроди. Дебелината им беше около 300nm. Електродите бяха анодирани в 0.01M воден разтвор на оксалова киселина

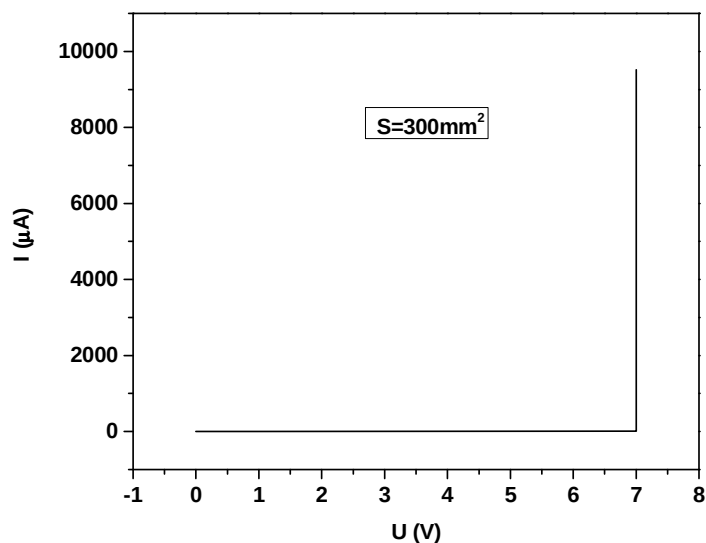
при плътност на тока 10mAcm^{-2} и температура 20°C . Бяха направени образци с дебелина на анодния слой 35, 70 и 140nm . Дебелината на филма беше контролирана чрез заряда на единица площ, който бе използван в процеса на анодиране. За горен електрод беше използвана вакуумно-термично изпарена мед. Бяха използвани горни електроди с дебелини около 50 и 100nm . С помощта на метална маска работната им площ бе оформена на 0.2, 1.8, 3, 8, 20 и 300mm^2 . По този начин бяха създадени сандвичи от типа антимон/аноден оксид/мед, чиито електрически свойства бяха изследвани.



Фиг. 44 Волт-амперна характеристика на образец с дебелина на оксидния слой 140nm и площ на горния електрод 0.2mm^2



Фиг. 45 Волт-амперна характеристика на образец с дебелина на оксидния слой 140nm и площ на горния електрод 1.8mm^2



Фиг. 46 Волт-амперна характеристика на образец с дебелина на оксидния слой 70nm и площ на горния електрод 300mm²

И трите волт-амперни характеристики са снети при стойност на съгласуващото съпротивление 620Ω. Вижда се, че токът във включено състояние зависи много слабо от площта на горния електрод и порядъкът му се определя от стойността на съгласуващото съпротивление. Това може да бъде обяснено със създаването на проводящи нишки, състоящи се от антимонови клъстери, които от своя страна възникват вследствие на движение на кислородните йони под действие на електричното поле. Механизмът на електропроводността в нискоомно състояние би трябвало да е подобен на този, наблюдаван за вакуумно депозиран Sb₂O₅ [42].

Изводи

1. Установено е, че разтворите на оксалова киселина са подходящи за формиране на анодни оксидни филми върху антимон. При тях се наблюдава обичайната кинетика на линейно нарастване на формиращото напрежение с времето в галваностатичен режим. Това е валидно при плътности на тока над $2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ и за електролити с концентрация на $(\text{COOH})_2$, по-ниска от 0.01M . Кинетиката на формиране може да се интерпретира с класическото уравнение на *Günterschulze* и *Betz*.
2. Пробивите при анодирането на антимон в оксалова киселина се подчиняват на уравнението на *Burger* и *Wu*. Пробивното напрежение зависи слабо от плътността на формирация ток. Амплитудата и честотата на осцилациите на формиращото напрежение по време на електрични пробиви практически не зависят от плътността на тока.
3. Анодирането на антимона е съпроводено от акустична емисия. Амплитудата на акустичните събития остава постоянна във всички етапи на процеса, а броят им е най-голям в началото му. Енергията на акустичните събития има пик, който съвпада с началото на пробивите.
4. Количеството разтворен антимон по време на анодирането расте с увеличаване на концентрацията на електролита и на протеклото количество електричество и намалява с нарастването на плътността на тока. Получените резултати показват механизъм, който включва едновременно химично и електрохимично разтваряне.
5. Ефективността на формирането на филма нараства с нарастването на плътността на тока. Получените резултати за дебелината на анодния слой и за неговото разтваряне съответстват на филм с предполагаем състав Sb_2O_3 .
6. Анодирането на антимон в оксалова киселина има за резултат получаването на прозрачни слоеве от силно изроден полупроводник. С нарастване на температурата съпротивлението на филма нараства. Анодният слой е нестабилен и при температура около 100°C се променя.
7. Ширината на забранената зона на получения аноден слой е около 1.1eV и не зависи от плътността на формирация ток. Преходите са непреки разрешени. Определената ширина на забранената зона е близка до получената стойност по полуемпиричната формула, предложена от *F. Di Quarto et al.*
8. Анодният антимонов слой показва ефект на резистивно превключване. Съпротивлението на сандвичова структура антимон/аноден слой/мед в ниско резистивно състояние зависи слабо от площта на горния електрод, което може да се обясни с образуването на токопроводяща нишка в изолятора.

Приноси

1. Намерени са условия за формиране на възпроизводими анодни филми върху антимон в оксалова киселина.
2. Разработена е методика за определяне на оптичната ширина на забранената зона на анодни слоеве.
3. Установено е, че в резултат на анодирането на антимон във водни разтвори на оксалова киселина се получават прозрачни слоеве от силно изроден полупроводник, които имат положителен температурен коефициент на електрическо съпротивление.
4. Анодните антимонови слоеве, получени в оксалова киселина, показват ефект на резистивно превключване.

I. Научни публикации по темата на дисертацията

1. **E. Lilov**, C. Girginov, E. Klein, "Dissolution of antimony during it's galvanostatic anodization in oxalic acid", Advances in Natural Science: Theory & Applications, Volume 1 No. 2, 2012, 115-120.
2. **E. Lilov**, Ch. Girginov, E. Klein, "Anodic oxide films on antimony formed in oxalic acid solutions", Bulgarian Chemical Communications, Volume 45, Special Edition A (pp. 94 – 98) 2013.

II. Участия в научни форуми с постери

1. **E. Lilov**, Ch. Girginov, E. Klein, "Quantitative studies of anodic antimony oxide formation and dissolution in oxalic acid electrolytes", Seventh National Conference on Chemistry, International Conference on Green Technologies and Environmental Protection, 26-29 May 2011, Sofia, Bulgaria.
2. **E. Lilov**, Ch. Girginov, E. Klein, „Dissolution of antimony during its galvanostatic anodization in oxalic acid", International Workshop on Oxide and Non-oxide Materials for Optoelectronics, 21-22 December 2011, Sofia, Bulgaria.
3. **E. Lilov**, Ch. Girginov, E. Klein, "Anodic oxide films on antimony formed in oxalic acid solutions", Sofia Electrochemical Days 2012, 10-13 December 2012, Sofia, Bulgaria.
4. **E. Lilov**, E. Klein, "Resistive switching in anodic oxide films on antimony", 2-nd International conference on oxide and non-oxide materials for optoelectronics, Borovetz – Bulgaria, 19-22 December 2013.
5. Christian Girginov, **Emil Lilov**, Eduard Klein, Breakdown phenomena during formation of nanoscale anodic films on antimony", NATO Advanced Study Institute, Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security, Sozopol, Bulgaria, 29.05. – 06.06.2014.

Цитирана литература

1. A. Davidov, *Electrochim. Acta*, **46** (2002) 3777.
2. A. Mamun, R. Schennah, J. Parga, J. Mollah, M. Hossain, D. Cocke, *Electrochim. Acta*, **46** (2001) 3343.
3. Y. Li, L. Young, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) B337.
4. G. Jouve, *Philos. Mag.*, **80** (2000) 1507.
5. S. Han, G. Thompson, *Han'guk Pyomyon Konghak Hoechi*, **32** (1999) 341.
6. S. Gudic, J. Radosevic, M. Kliskic, *J. Appl. Electrochem.*, **10** (1996) 1027.
7. Y. Li, H. Shimada, M. Sakairi, K. Shigyo, H. Takahashi, M. Seo, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 866.
8. S. Ikonopisov, A. Girginov, M. Machkova, *Electrochim. Acta*, **24** (1979) 451.
9. F. G. Burger, J. C. Wu, *J. Electrochem. Soc.*, **118** (12) (1971) 2039 – 2042.
10. A. Girginov, E. Lilov, S. Ikonopisov, H. Vodenicharov, M. Lozev, *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, **43** (1990) 53.
11. I. A. Ammar and A. Saad, *J. Electroanal. Chem.*, **34** (1972) 159 – 172.
12. A. Girginov, E. Lilov, H. Vodenicharov S. Ikonopisov, *Compt. rend. Acad. Bulg. Sci.*, **42** (1989) 57.
13. А. А. Гиргинов, В. М. Калфова, И. А. Каназирски, С. М. Иконописов, *Електрохимия*, **26** (1990) 110 – 112.
14. A. Girginov, E. Lilov, S. Ikonopisov, H. Vodenicharov, *Compt. rend. Acad. Bulg. Sci.*, **42** (1989) 73.
15. J. Yahalom, T. Hoar, *Electrochim. Acta*, **15** (1970) 877.
16. L. Young, *Anodic Oxide Films*, Academic Press, London (1961).
17. F. Burger, L. Young, "Electrolytic Capacitors" in "Progres in Dielectrics", Heywoods and Co., London, **5** (1962) 1-36.
18. L. Young, *Trans. Faraday Soc.*, **51** (1955) 1250.
19. L. Young, *Trans. Faraday Soc.*, **55** (1959) 842.
20. Л. Одынец, У. Платонов, Е. Прокопчук, *Электронная техника*, **27** (1972) 37.
21. В. Орлов, Л. Одынец, Т. Рюнгенен, *Електрохимия*, **9** (1973) 818.
22. S. Ikonopisov, *Electrochim. Acta*, **22** (1977) 1077.
23. V. Kadary, N. Klein, *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980) 139.
24. Ch. Girginov, S. Petkova, A. Zahariev, *Current Topics in Electrochemistry*, **15** (2010) 43.
25. S. Sze, *Physics of semiconductor devices*, Wiley, Hoboken (1981).
26. S. Christov, *J. Electroanal. Chem.* **105** (1979) 275.
27. S. E. S. El Wakkad, A. Hickling, *J. Phys.Chem.*, **57**, (1953) 203-206.

28. O. Linarez Perez, M. Perez, M. Teijelo, *Journal of Electroanal. Chem.*, **632** (2009) 64.
29. O. E. Linarez Perez, M. D. Sanchez, M. L. Teijelo, *Journal of Electroanal. Chem.*, **645** (2010) 143.
30. M. Bojinov, I. Kanazirski, A. Girginov, *Electrochimica Acta*, **40** (7) (1995) 873.
31. J. J. Randall Jr., *Electrochimica Acta*, **20** (9) (1975) 663–667.
32. I. Angelov, Chr. Girginov, E. Klein, *Bulgarian Chem. Commun.*, **43** (1) (2011) 144.
33. R. Wang, Y. Zhu, M. Shapiro, *Phys. Rev. Lett.*, **80** (1998) 2370.
34. K. Szot, W. Speier, R. Carius, U. Zastrow and W. Bayer, *Phys. Rev. Lett.*, **88** (2002) 075508/1.
35. Н. Мотт, Э. Дэвис, *Электронные явления в некристаллических веществах*, М., Мир, (1982) 232.
36. S. Canulescu, K. Rechendorff, C. N. Borca, N. C. Jones, K. Bordo, J. Schou, L. Pleth Nielsen, S. V. Hoffmann and R. Ambat, *Appl. Phys. Lett.*, **104** (2014) 121910.
37. M. Dressel, G. Grüner, *Electrodynamics of Solids; Optical Properties of electrons in Matter*, Cambridge, Cambridge University Press, (2003).
38. C. L. Jia, M. Lenzen, K. Urban, *Science*, **299** (2003) 870.
39. F. Di Quarto, S. Piazza, M. Santamaria and C. Sunseri, *Handbook of Thin Film Materials*, **2**, Academic Press, S. Diego, (2002).
40. R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, K. Szot, *Adv. Mater.*, **21** (2009) 2632.
41. M. N. Kozicki, M. Yun, L. Hilt and A. Singh, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 298.
42. Youngbae Ahn, Seung Wook Rym, Jong Ho Lee, Ji Woon Park, Gun Hwan Kim, Young Seok Kim, Jaeyeong Heo, Ched Seong Hwang, Hyeong Joon Kim, *J. Appl. Phys.*, **112** (2012) 104105.
43. N. Kemori, W. T. Denhol, S. Saunders, *Canadian Metalurgical Quarterly*, **35** (3) (1996).
44. R. Pankajavalli, O. M. Sreedharan, *Journal of Materials Science*, **22** (1) (1987) 177-180.
45. Giles Humpston, David M. Jacobson, *Principles of Soldering*, ASM International, USA, (2004).
46. C. Robert, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 1st Student Edition Paperback – January 1, (1988).
47. E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. McMurdie, *Phase Diagram for Ceramists*, Am. Ceram. Soc. Columbus, Ohio, (1969).
48. M. C. Zeman, C. C. Fulton, G. Lucovsky, R. J. Nemanich, *Journal of Applied Physics*, **99** (2006) 023519.
49. H. Okamoto, *J. Phase Equilib. Diffus.*, **29** (1) (2008) 124.