

УДК 544.653.22

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ПОШАГОВОГО МАТЕМАТИЧЕСКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОСАДКА Pt–Bi

Н.С. Шеховцова, Т.С. Глызина

Томский политехнический университет

E-mail: inosine@yandex.ru

С использованием пошагового метода математического разделения перекрывающихся сигналов проведено разделение многокомпонентных сигналов, полученных при электроокислении бинарных осадков Pt–Bi с поверхности графитового электрода методом инверсионной вольтамперометрии. Проведено сравнение рассчитанных и экспериментально определенных величин смещения потенциалов пиков селективного электроокисления висмута из интерметаллического соединения с платиной.

### Ключевые слова:

Инверсионная вольтамперометрия, метод пошагового математического разделения перекрывающихся сигналов, электролитический осадок.

### Key words:

Voltammetric Stripping, step by step method of mathematical separation of overlapping signals, electrolytic deposit.

Точное измерение параметров аналитических сигналов является одним из важнейших условий успешного применения методов аналитической химии. Проблема разрешения перекрывающихся сигналов остро стоит в инверсионной вольтамперометрии, поскольку этот метод характеризуется низкой разрешающей способностью, сложностью и невоспроизводимостью формы сигналов, особенно при работе с твердыми электродами. При формировании нескольких фаз на поверхности электрода аналитический отклик зачастую представляет собой сложный профиль, состоящий из перекрывающихся пиков, соответствующих различным фазам. Такие сложные многокомпонентные профили далеко не всегда удается разделить с помощью физического или химического воздействия на систему, например, при изменении типа и скорости развертки, фонового электролита, при введении маскирующих агентов и т. п. В то же время, при разработке различных аналитических методик необходимо определять параметры парциальных сигналов, чтобы сделать выводы о механизме процесса и составе фаз.

Если сложный контур состоит из двух-трех парциальных сигналов и известна их форма, можно воспользоваться разработанными ранее методиками математического разделения сложных контуров, например, широко используемым в аналитической химии методом подгонки кривых. Однако он имеет существенное ограничение, заключающееся в том, что с увеличением количества перекрывающихся пиков в сложном сигнале, увеличивается число оптимизируемых параметров, что значительно увеличивает объем вычислений и неопределенность полученных результатов. Поэтому, целесообразным является разработка подходов к выделению парциальных сигналов из многокомпонентных профилей.

Целью данной статьи является разработка нового алгоритма математического разрешения перекрывающихся многокомпонентных сигналов, по-

зволяющего разделять сигналы, состоящие из двух и более парциальных пиков и его применение для оценки состава электролитических осадков Pt–Bi.

Основная идея подхода заключается в пошаговом математическом удалении сигнала индивидуального анализируемого вещества из сложного сигнала. Выражение, лежащее в основе метода, следующее:

$$A_i = C_i - B_i, \quad (*)$$

где  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$  –  $i$ -е точки сигналов  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , соответственно.

Основную идею этого метода (в дальнейшем будем называть его методом пошагового математического разрешения) можно проиллюстрировать на рис. 1.

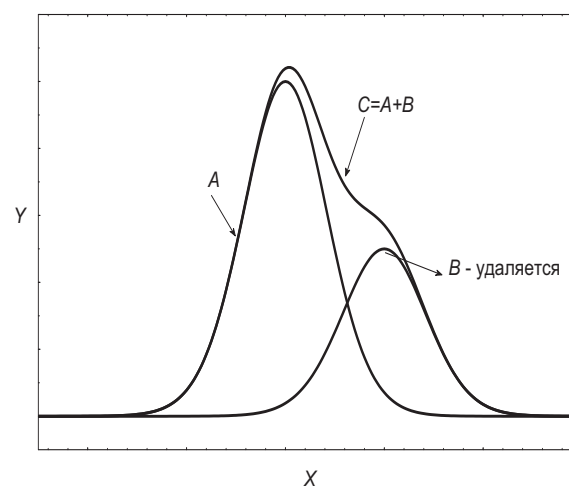


Рис. 1. Графическая иллюстрация метода пошагового математического разделения

Для получения корректных результатов при разделении перекрывающихся сигналов в форме пика пошаговым методом необходимо, чтобы сигнал  $B$  (в дальнейшем будем называть его удаляемым сигналом) полностью совпадал по положению, высоте и форме с сигналом, удаляемым из общего сложно-

го контура. В случае несовпадения удаляемого сигнала по указанным параметрам, ветвь сигнала  $A$  (в дальнейшем будем называть его сигналом-остатком), находящаяся в области перекрывания, будет искажаться, как показано на рис. 2.

Согласно искажению ветви сигнала-остатка, предложена функция оптимизации параметров удаляемого сигнала, дающая явно выраженный и устойчивый минимум при оптимальных параметрах удаляемого сигнала:

$$F = \sqrt{\sum_{i=2}^n \left| \frac{A_i - A_{i-1}}{n} \right|},$$

где  $n$  – количество точек ветви сигнала-остатка, находящейся в области перекрывания;  $A_i, A_{i-1}$  – нормированные точки ветви сигнала-остатка.

Таким образом, задача наилучшего приближения к реальным контурам сводится к поиску глобального минимума функции  $F$ , а значения параметров в этой точке и будут оптимальными параметрами удаляемого сигнала. В качестве метода оптимизации использовался метод покоординатного спуска совместно с методом золотого сечения.

В отличие от метода подгонки кривых, где эффективность разделения зависит от количества перекрывающихся сигналов, в пошаговом методе разделения всегда оптимизируются параметры только одного сигнала, что делает его независимым от количества парциальных сигналов.

Математическое разрешение перекрывающихся сигналов относится к классу обратных задач. Решение задач такого рода является неоднозначным, т. к. возможно множество решений с примерно одной погрешностью на уровне невоспроизводимости эксперимента. Поэтому для разрешения необходимо как использование дополнительной информации позволяющей сократить степень свободы системы, так и подходящих моделирующих функций для удаляемого сигнала.

Для того, чтобы уменьшить неопределенность результатов, необходима либо достоверная априорная оценка параметров удаляемого сигнала, либо достаточно близкое к оптимальным значениям начальное приближение для оптимизируемых параметров. Это не всегда удается сделать, т. к. зачастую невозможно получить удаляемый сигнал, не искаженный другими сигналами. На выбор моделирующей функции также накладываются определенные ограничения. Если сигналы имеют сложную форму и плохо воспроизводимы, то использование простых симметричных моделей не всегда является целесообразным. С другой стороны, использование многопараметрических функций приводит как к увеличению объема вычислений, так и снижению достоверности полученных результатов.

В данной работе была изучена система висмут-платина и применен метод пошагового математического разрешения для оценки состава осадка. На рис. 3 приведены вольтамперные кривые элек-

троокисления бинарного электролитического осадка платина-висмут на поверхности графитового электрода. Как видно из рис. 3, на вольтамперной кривой электроокисления осадка висмут-платина наблюдаются четыре пика, налагающихся друг на друга. При добавлении ионов платины (IV) в раствор на кривой электроокисления осадка появляются дополнительные пики. При этом фазовый пик висмута уменьшается, а суммарная площадь всех пиков остается постоянной.

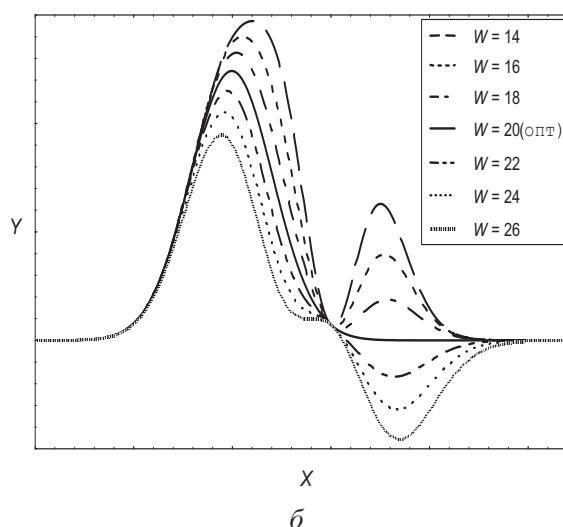
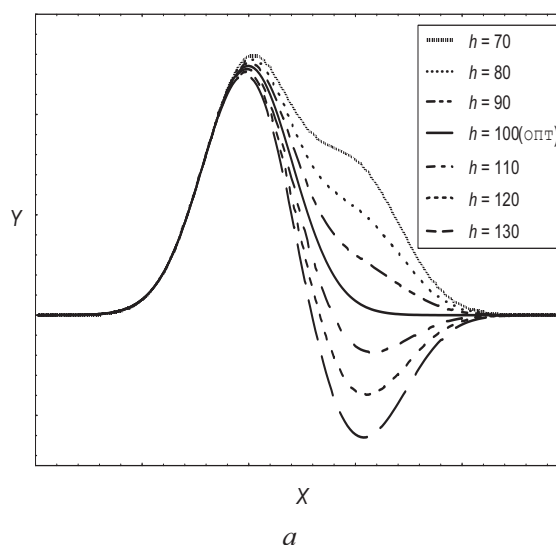
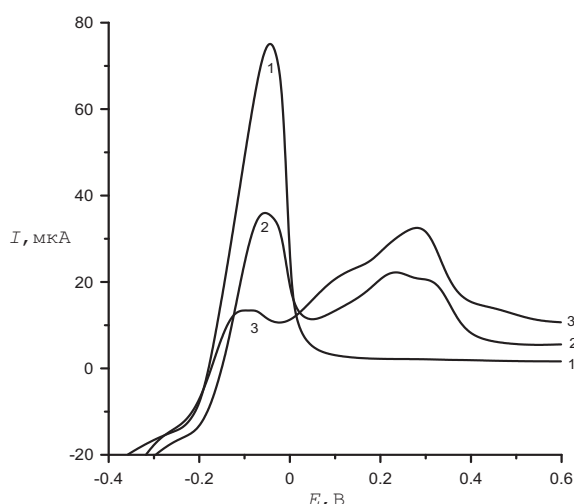


Рис. 2. Вид сигналов-остатков, полученных после вычитания удаляемого сигнала при варьировании параметров удаляемого сигнала: а) высоты  $h$ ; б) ширины полуширины  $W$

В литературных источниках [1–3] не описаны причины появления перекрывающихся пиков в процессах электроокисления висмута с поверхности графитовых электродов, модифицированных платиной. Согласно фазовой диаграмме [4], висмут и платина образуют между собой три интерметаллических соединения (ИМС) состава  $PtBi_2$ ,  $Pt_2Bi_3$ ,  $PtBi$ , что соответствует мольным долям висмута 0,66; 0,60; 0,50.



**Рис. 3.** Вольтамперные кривые электроокисления осадка висмут-платина: 1) электроокисление висмута; 2, 3) селективное электроокисление висмута из сплава с платиной при  $C_{\text{Bi}}:C_{\text{Pt}}=1000:3$  и  $C_{\text{Bi}}:C_{\text{Pt}}=1000:7$  (0,05 М НСl, потенциал электролиза  $E_3=-1,1$  В, время электролиза  $t_3=60$  с, скорость развертки потенциала  $W=80$  мВ/с)

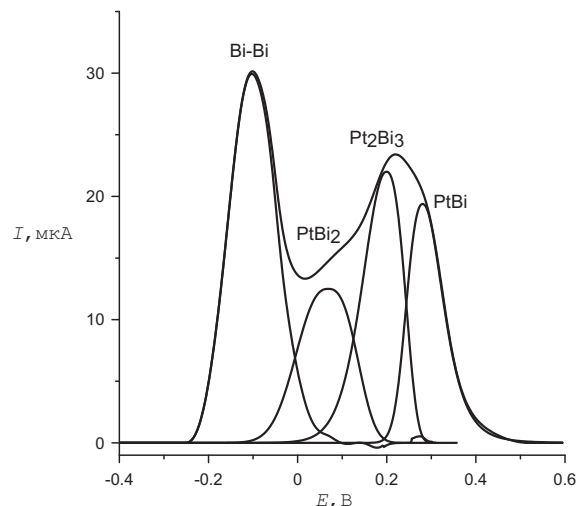
При аппроксимации пика висмута модельными функциями, сконструированными в соответствии с методикой [5] было установлено, что наиболее подходящей является шестипараметрическая функция  $MP_{x3s2}G$ .

В качестве метода априорной оценки параметров разделяющего сигнала можно использовать разностный метод [6]. Перед разделением проведен учет остаточного тока с помощью сплайнов степени 2,5, в соответствии с методикой [7].

Разрешение перекрывающихся пиков проводилось по следующему алгоритму:

1. Априорная оценка параметров разделяющего сигнала осуществляется с помощью разностного метода, т. е. параметры определяются вычитанием контура одной вольтамперограммы из другой (вольтамперограмма с добавкой ионов Pt(IV)).
2. Полученная разностная кривая, имеющая форму пика аппроксимируется шестипараметрической модельной функцией. Найденные значения параметров используются в качестве начального приближения для соответствующих параметров удаляемого сигнала (этим задается форма, ширина и положение).
3. С помощью пошагового метода оптимизируются параметры удаляемого сигнала, в соответствии с минимумом критерия  $F$ , затем удаляемый сигнал вычитается из общего контура, в соответствии с выражением (\*).
4. Если сложный сигнал состоит более чем из двух парциальных пиков, то повторяются пункты, начиная с п. 1.

На рис. 4 представлены анодные вольтамперные кривые, на которых выделены пики электроокисления висмута, полученные после разделения перекрывающихся сигналов.



**Рис. 4.** Пики электроокисления осадка висмут-платина, соответствующие фазам Bi-Bi и  $Pt_2Bi_3$ , PtBi,  $PtBi_2$

Смещения потенциалов пиков селективного электроокисления осадка висмут-платина, определенные после математического разрешения, сравнивались с их рассчитанными значениями. Методика расчета величины смещения потенциалов приведена в работе [8].

В таблице приведены рассчитанные и экспериментально определенные значения смещения потенциалов анодных пиков селективного электроокисления висмута из ИМС с платиной (где  $X_i$  – мольная доля висмута).

**Таблица.** Рассчитанные и экспериментальные значения смещения потенциалов пиков селективного электроокисления висмута из ИМС с платиной

Потенциал смещения анодного пика Bi, В	$PtBi_2$ , $X_i=0,66$	$Pt_2Bi_3$ , $X_i=0,60$	PtBi, $X_i=0,50$
$-\Delta E_{\text{теор}}$	0,15	0,22	0,34
$-\Delta E_{\text{эксп}}$	$0,13 \pm 0,03$	$0,24 \pm 0,03$	$0,33 \pm 0,01$

Как следует из таблицы, наблюдается хорошая корреляция между теоретически рассчитанными и экспериментально определенными значениями потенциалов пиков окисления висмута из ИМС с платиной.

Таким образом, электролитический осадок висмут-платина представляет собой смесь чистого висмута и различных по составу ИМС, способных к селективному электроокислению висмута:  $PtBi_2$ ,  $Pt_2Bi_3$ , PtBi.

#### Выводы

Продемонстрировано применение метода пошагового математического разрешения многокомпонентных профилей при электроокислении бинарного осадка висмут-платина с поверхности графитового электрода. Математическое разрешение позволило получить информацию о величине смещения потенциалов пиков селективного электроокисления висмута из интерметаллических соеди-

нений с платиной. Путем сравнения теоретически рассчитанных и экспериментально определенных значений смещения потенциалов анодных пиков

определен состав образующихся на электроде интерметаллических соединений на основе висмута и платины: PtBi<sub>2</sub>, Pt<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub>, PtBi.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. – М.: Янус-К, 1997. – 389 с.
2. Вол А.Е., Каган И.К. Структура и свойства двойных металлических систем. – М.: Наука, 1979. – Т. 4. – 576 с.
3. Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боров Г.А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. – Воронеж: Изд-во Воронежского ун-та, 1988. – 208 с.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1. – 992 с.
5. Romanenko S.V., Stromberg A.G. Modeling of analytical peaks. Peaks modifications // Analytica Chimica Acta. – 2007. – V. 581. – № 2. – P. 341–354.
6. Stromberg A.G., Romanenko S.V. Determination of the true form of overlapping peaks, deformed by the base line in the case of stripping

- voltammetry // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. – 1998. – V. 361. – № 3. – P. 276–279.
7. Romanenko S.V., Romanenko E.S., Kolpakova N.A. Use of a Spline Function of a Fractional Degree for the Description of the Base Line in the Determination of Platinum by Stripping Voltammetry // Journal of Analytical Chemistry. – 2001. – V. 56. – № 1. – P. 51–54.
8. Колпакова Н.А., Борисова Н.В., Невоструев В.А. Природа положительного анодного пика тока на вольтамперной кривой в инверсионной вольтамперометрии бинарных систем платина-металл // Журнал аналитической химии. – 2001. – Т. 56. – № 8. – С. 835–839.

Поступила 22.11.2011 г.

УДК 771.534.2:771.534.13

## ФОТОТРАВЛЕНИЕ ПЛЕНОК ДИОКСИДА КРЕМНИЯ В ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

Е.Н. Гудымович, Е.Ю. Ванифатьева

Томский государственный университет  
E-mail: arfys@sibmail.com

*Представлены экспериментальные результаты по фотоактивированному травлению диэлектрических слоев SiO<sub>2</sub>, используемых в планарной технологии микроэлектроники. Показано, что композиции, содержащие в своем составе доноры и акцепторы фторо- и фтор-содержащие соединения, обеспечивают высокую скорость травления диоксида кремния за счет высвобождения ионов фтора из сольватной оболочки и их активации при УФ облучении.*

#### Ключевые слова:

Фототравление, донор, акцептор, диоксид кремния, радикал, десольватация, протофильный реагент.

#### Key words:

Photoetching, donor, acceptor, silicon dioxide, radical, desolvation, protophilic reagent.

Планарная технология изготовления изделий микро- и оптоэлектроники, основанная на использовании фотолитографических процессов формирования изображения, является многостадийной, высокоточной и термодинамически неравновесной. Получение рисунка схемы традиционными методами идет путем чередования многих производственных стадий с участием большого количества разнообразных агрессивных сред, что является источником технологических потерь. Любое совершенствование технологии, либо сокращение числа фотолитографических стадий может существенно понизить искажение рельефа рисунка [1–5].

Использование метода фотоактивированного травления в технологическом цикле фотолитографии позволяет понизить количество стадий этого цикла и в конечном итоге уменьшить величину брака. В литературе имеются сведения по фотоактивированному травлению различных металлов,

но нет упоминаний о применении его к травлению пленок диоксида кремния, который является основным материалом в создании электронных схем.

В предыдущих работах авторов [6, 7] приводятся экспериментальные данные по разработке метода фотоактивированного травления пленок диоксида кремния, основанного на использовании фторсодержащих композиций в составе полимерной матрицы, продукты фотолиза которых взаимодействуют с SiO<sub>2</sub>, переводя их в легко удаляемые вещества.

В указанных работах сформулированы основные требования к травящим композициям (взаимная растворимость, оптическая прозрачность полимерной основы, совместимость всех компонентов), трудности и препятствия в осуществлении фототравления [8, 9], а также выдвинуты основные идеи десольватации ионов фтора и увеличения вследствие этого его реакционной способности.