

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thareja R.K., Sharma A.K. Formation of AlN in laser ablated plasma of Al in nitrogen ambient // Phys. Stat. Sol. (c). – 2005. – V. 2. – № 7. – P. 2079–2082.
2. Zeng X., Qian D., Li W., et al. Effects of additive on the microwave synthesis of AlN powder // J. Am. Ceram. Soc. – 2007. – V. 90. – № 10. – P. 3289–3292.
3. Способ получения нитрида алюминия: пат. 2091300 Рос. Федерация. Опубл. 27.09.97.
4. Самсонов Г.В. Нитриды. – Киев: Наукова думка, 1969. – 380 с.
5. Sthapitanonda P., Margrave J. Kinetics of nitridation of magnesium and aluminum // J. Phys. Chem. – 1956. – V. 60. – P. 1628–1633.
6. Chang A., Rhee S., Baik S. Kinetics and mechanisms for nitridation of floating aluminum powder // J. Amer. Ceram. Soc. – 1995. – V. 78. – № 1. – P. 33–40.
7. Jiang G.J., Zhuang H.R., Li W.L., et al. Mechanisms of the Combustion Synthesis of Aluminum Nitride in High Pressure Nitrogen Atmosphere // J. Mat. Synth. Proc. – 1999. – V. 7. – № 1. – P. 1–6.
8. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. – 154 с.
9. Русаков А.А. Рентгенография металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – 480 с.
10. Коршунов А.В. Влияние размеров и структуры частиц порошков алюминия на закономерности их окисления при нагревании в воздухе // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315. – № 3. – С. 5–11.
11. Шилов А.Е. Фиксация азота в растворах в присутствии комплексов переходных металлов // Успехи химии. – 1974. – № 5. – С. 863–902.
12. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 1 / под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
13. Mench M.M., Kuo K.K., Yeh C.L., Lu Y.C. Comparison of thermal behavior of regular and ultra-fine aluminum powders (Alex) made from plasma explosion process // Combust. Sci. and Tech. – 1998. – V. 135. – P. 269–292.
14. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. – М.: Химия, 1974. – 224 с.

Поступила 17.03.2010 г.

УДК 544.774.2

ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК В СИЛИКОФОСФАТНОЙ СИСТЕМЕ

Т.С. Петровская, В.В. Козик*, Л.П. Борило*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

*Томский государственный университет

E-mail: pts@tpu.ru

Золь-гель методом синтезированы тонкие пленки в системе $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$. Изучены физико-химические процессы в растворах, а также при термической обработке пленок. Определены условия получения пленок разной толщины. Рассчитаны кинетические параметры, и проведен сравнительный анализ процессов синтеза SiO_2 в тонкой пленке и дисперсной фазе.

Ключевые слова:

Золь-гель метод, тонкие пленки, силикофосфатная система.

Key words:

Sol-gel process, thin films, silicophosphate system.

Структурно-энергетические особенности нанодисперсных систем, проявляющиеся в особенностях свойств получаемых наноматериалов, обусловили возникновение и бурное развитие новой отрасли – технологии нанодисперсных систем и материалов [1, 2]. На мировом рынке основная доля производства наноматериалов приходится на керамические оксиды, диапазон методов получения которых достаточно широк. Так, существует более десятка методов, обозначаемых единым термином «золь-гель технология», отличающихся в деталях, но обязательно включающих стадии образования золя, геля и дальнейшую обработку последнего в зависимости от цели и назначения получаемого материала. Особое внимание уделяется синтезу тонкопленочных материалов на основе оксидов элементов III-V группы Периодической системы [3].

Система $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ заслуживает внимания тем, что ее компоненты и бинарные смеси образуют стекла и наноструктурированные материалы, которые используются при получении диэлектрических и оптических сред, а в последние десятилетия и других областях, включая биомедицину.

Целью настоящей работы являлось получение тонких пленок в системе $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ с содержанием оксида фосфора от 0 до 30 мас. %, а также исследование физико-химических процессов при их формировании.

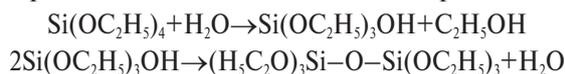
Синтез тонких пленок проводили золь-гель методом из пленкообразующих растворов (ПОР) на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС) с добавлением ортофосфорной кислоты на подложках кремния и стекла методами центрифугирования (скорость вращения центрифуги 4000 об/мин) и вытягивания (скорость 5 мм/с). Формирование пленок проводили в два этапа:

высушивая при температуре 60 °С (1 ч) и обжигая в интервале температур 600...800 °С (30 мин).

Изучение физико-химических процессов при формировании оксидных систем проводили с использованием вискозиметрического (ВПЖ-2), термогравиметрического (Q-1500 MOM), ИК-спектроскопического (Perkin Elmer «Spectrum One») и масс-спектрометрического методов анализа (NET-ZSCH STA 409 PC). Термический анализ тонкопленочных систем проводили на установке с использованием микровесов на основе пьезокварцевого резонатора с точностью взвешивания 10⁻⁸ г [4]. Показатель преломления и толщину пленок определяли на лазерном эллипсометре (ЛЭФ-3М) [5].

Получение пленок из растворов основано на способности исходных веществ вступать в реакцию гидролитической поликонденсации и образовывать коллоидные растворы [3, 6]. При этом происходит увеличение массы частиц и, следовательно, изменение вязкости растворов. Важным в технологическом плане является сохранение стабильности вязкости ПОР во времени. Экспериментально определенная взаимосвязь между вязкостью и временем хранения (созревания) растворов позволяет судить о возможности их использования для получения пленок. На рис. 1 приведена зависимость вязкости от времени для растворов на основе ТЭОС и ортофосфорной кислоты, концентрацию которой изменяли в диапазоне 0...0,224 моль/л.

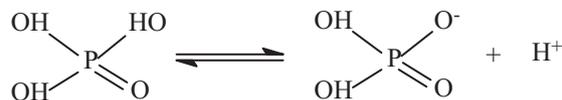
Свежеприготовленный раствор ТЭОС в водно-спиртовой смеси не проявляет пленкообразующих свойств и при нанесении его на подложку быстро испаряется. Образование пленки происходит после созревания раствора в течение 2-х суток [6]. Вязкость системы в это время значительно меняется в результате гидролиза и поликонденсации согласно реакциям:



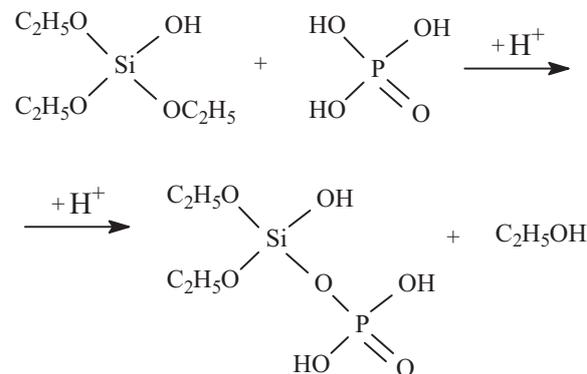
По истечении 2-х суток процессы в ПОР замедляются, и вязкость меняется медленно. Реакции гидролиза и поликонденсации продолжают, но протекают с малой скоростью в связи с пространственными затруднениями. После накопления в растворе тетра- и пентасилоксанов с концевыми гидроксильными группами OH вязкость увеличивается (рис. 1, кривая 1) вследствие процессов циклизации силоксанов, обусловленных подвижностью связи Si-O [7]. Раствор через некоторое время из золя превращается в гель. При этом пленки из таких растворов получаются неоднородными, часто отслаиваются, что делает их непригодными для использования.

При введении в систему фосфорной кислоты стабилизация реологических свойств ПОР происходит в течение одних суток, что объясняется ускорением процессов гидролиза и конденсации за счет увеличения кислотности среды. Проведение гидролиза ТЭОС в кислой среде (pH=2) обеспечивает получение соединений с большим содержанием силанольных групп, способных к образованию межмолекулярных связей с реакционноспособными

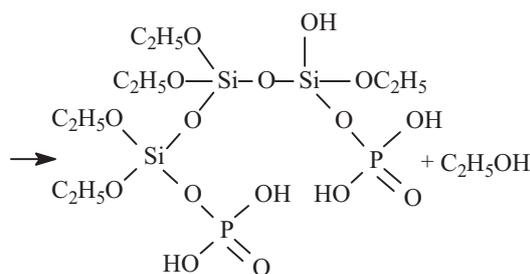
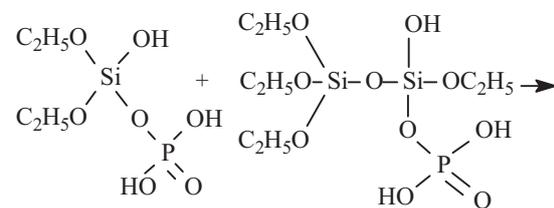
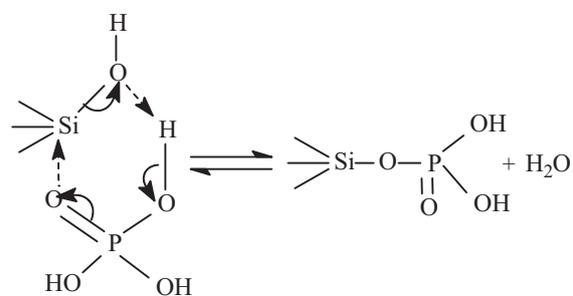
группами полимеров дисперсии [8]. В то же время, период пригодности растворов для получения пленок увеличивается (рис. 1, кривая 2), так как пространственные затруднения, создаваемые объемными анионами H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻ (реже PO₄³⁻), препятствуют циклизации силоксанов. Фосфорная кислота является сильной кислотой по первой ступени диссоциации (pK₁=2,12):

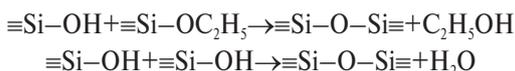


Образующийся анион нуклеофильно замещает этокси- или гидроксогруппу силоксана по S_N2-механизму:



Взаимодействие силанолов с кислородными кислотами протекает через шестичленные циклические активные комплексы [7]:





Введение фосфорной кислоты в исходный раствор приводит к уменьшению эндотермических эффектов и смещению их в более высокотемпературную область. Одновременно при увеличении концентрации H_3PO_4 происходит понижение температуры процессов в ряду растворов, содержащих фосфорную кислоту.

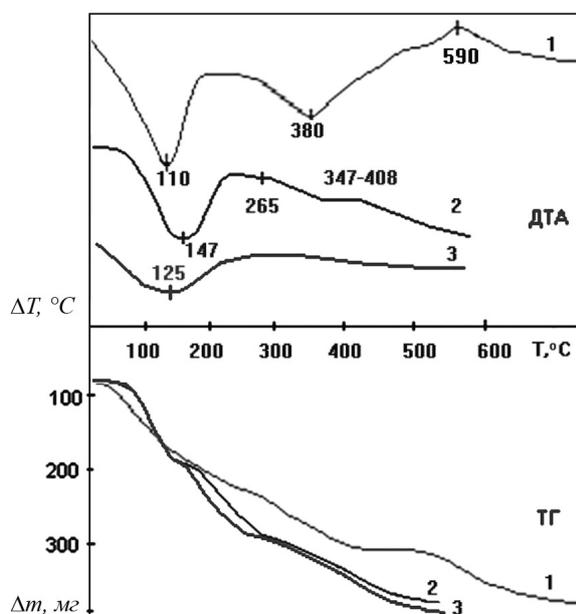


Рис. 2. Результаты дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГ) анализ пленок, высушенных при температуре 60 °С. Содержание P_2O_5 : 1) 0; 2) 5; 3) 30 мол. %

Результаты расчета энергии активации методом Метцера–Горовица [9] показывают характер процесса дегидратации. Сравнительный анализ процессов образования SiO_2 в объемной фазе и в тонком слое приведен в табл. 3. Как видно, процессы в тонком слое протекают при более низких температурах. Энергия активации стадий в тонкопленочном состоянии ниже, чем в дисперсном. Также изменяется и лимитирующая стадия образования оксидов в тонком слое. Это объясняется, во-первых, тем, что в тонком слое диффузионное торможение процессов незначительно, во-вторых, тем, что тонкая поверхностная пленка находится в особом состоянии и на кинетические параметры влияет поверхностная энергия подложки.

Для первой стадии процесса получения двухкомпонентного порошка (5 мол. % P_2O_5) также были рассчитаны кинетические параметры. Энергия активации составила 15,4 кДж/моль, что говорит об облегчении процессов удаления физически адсорбированных молекул воды по сравнению с чистым порошкообразным оксидом SiO_2 вследствие ослабления межмолекулярных связей.

Таблица 1. Отнесение полос ИК-спектров пленок, полученных из ПОР, отожженных при различных температурах

Колебания (тип)	Наличие полос в ИК-спектрах, cm^{-1} , при температурах отжига, °С					
	25	60	100	200	500	600
H-O-H Si-O-H	–	3550	3660	3680	–	–
Валентные CH_2 ; CH_3	2995 2870	2995 2865	2935	2935	2935	–
	–	1640	1640	1640	1640	–
Деформационные CH_2 ; CH_3	1455 1400	1455 1400	–	–	–	–
Si-O-Si	1175 1090	1090	1095	1100	1100	1100
	–	960	–	–	–	–
Si-O-Si	800 600	800 600	800 600	800	800	800
	465	460	460	460	460	460
P-OH	2703	2600	2600	–	–	–
P=O	1250	–	–	–	–	–
Валентные P-O	1190	1190	1190	1190	1190	1190
Валентные P-O-C	1050	1050	1050	–	–	–
PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-	1100	–	–	–	–	–
P-O-P	1000	1000	1000	1000	1000	1000

Таблица 2. Состав продуктов газовой выделения при ступенчатой термообработке ПОР по данным масс-спектрометрии (С – концентрация продукта)

Газообразный продукт	SiO_2 , мас. % (при различных температурах обработки)					
	60	100	200	300	400	500
H_2O	0	7532	1250	5600	140	0
CO_2	0	0	0	0	3	52
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1400	180	58	620	110	0
CH_3COOH	63	0,8	0	39	14	0,8
C_xH_y	0	0	0	0	39	4

Таблица 3. Кинетические параметры получения SiO_2 из ПОР (по данным термического анализа)

Стадии формирования	Температур. интервал, К	Степень превращ., %	Отн. скорость процесса, г/мин	Энергия активации, кДж/моль
Порошок SiO_2				
1	25...200	33,0	6,3	41,4
2	200...550	29,5	7,9	51,8
3	550...700	37,7	6,2	68,5
Пленка SiO_2				
1	25...150	20,5	3,2	10,4
2	150...400	59,5	2,9	16,0
3	400...550	20,0	3,4	17,4

На начальной стадии созревания ПОР с увеличением содержания H_3PO_4 получают более тонкие пленки. С увеличением времени хранения ПОР и содержания H_3PO_4 образуются более толстые пленки, что согласуется с данными реологических исследований. В свою очередь, повышение степени структурирования ПОР при увеличении времени его созревания приводит к уменьшению показателя преломления получаемых из них пленок (табл. 4).

Таблица 4. Зависимость толщины и показателя преломления пленок от времени созревания

Содержание P_2O_5 в пленке, мас. %	Характеристика пленок			
	Толщина, нм		Показатель преломления	
	4 дня	21 день	4 дня	21 день
0	–	204	–	1,451
5	162	187	1,481	1,462
10	122	184	1,485	1,468
15	134	197	1,497	1,468
20	141	214	1,495	1,468
25	84	248	1,487	1,453
30	73	–	1,469	–

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. – М.: ИКЦ «Академия», 2006. – 309 с.
2. Верещагин В.И., Козик В.В., Сырямкин В.И. и др. Полифункциональные неорганические материалы на основе природных и искусственных соединений. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. – 359 с.
3. Борило Л.П. Тонкопленочные неорганические наносистемы. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2003. – 134 с.
4. Серебренников В.В., Якунина Г.М., Козик В.В., Сергеев А.Н. Редкоземельные элементы и их соединения в электронной технике. – Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1980. – 156 с.
5. Комранов Б.М., Шапочных Б.А. Измерение параметров оптических покрытий. – М.: Машиностроение, 1986. – 130 с.

Выводы

1. Определены условия синтеза золь-гель методом тонких пленок и дисперсных продуктов в системе $SiO_2 - P_2O_5$ при содержании оксида фосфора от 0 до 30 мол. %.
2. Изучены закономерности изменения реологических свойств в последовательных состояниях системы раствор – золь – гель.
3. Установлено, что реологические свойства и способность к образованию тонких пленок растворов, приготовленных из тетраэтоксисилана и ортофосфорной кислоты, определяются химическим составом раствора и временем его созревания (хранения).
4. Показано, что повышение содержания ортофосфорной кислоты способствует ускорению процессов гидролиза и конденсации, росту вязкости на ранних этапах созревания раствора, и повышает его пленкообразующую способность.
5. Варьируя содержание P_2O_5 и время выдержки пленкообразующих растворов можно получать пленки толщиной от 160 до 250 нм.

6. Грязнов Р.В., Козик В.В., Борило Л.П. Тонкопленочные материалы на основе SiO_2 и ZrO_2 , полученные из растворов // Неорганические материалы. – 2001. – Т. 37. – № 7. – С. 828–831.
7. Силоксановая связь / под ред. М.Г. Воронкова. – Новосибирск: Наука, 1976. – 413 с.
8. Новоселова Н.А. и др. Особенности пленкообразования продуктов гидролиза тетраэтоксисилана // Журнал прикладной химии. – 1982. – Т. 55. – № 8. – С. 1867–1870.
9. Фиалко М.Б. Неизотермическая кинетика в термическом анализе. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1981. – 110 с.

Поступила 18.03.2010 г.