УДК 539.21(06)

СПЕКАНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО ПОРОШКА МЕДИ

Г.Г. Савельев*, А.И. Галанов*, А.В. Денисенко*, Т.А. Юрмазова*, М.И. Лернер**, Л. Каледин***, Ф. Теппер***

* Томский политехнический университет. E-mail: savelievg@tomsknet.mail.ru

** ИФПМ СО РАН, г. Томск

*** Компания Аргонайд, США

Методами дилатометрии, электропроводности, температурно-программируемой десорбции (реакции), электронной микроскопии и дифференциального термического анализа исследован процесс спекания пассивированого воздухом электровзрывного наноразмерного порошка меди. Выделены стадии спекания, доказан их нетепловой характер. Показано, что лимитирующей стадией спекания является стадия разрушения оксидно-гидроксидной пленки на поверхности порошка. Предложены уравнения спекания порошка с учетом выделенных стадий. Получены медные плёнки на диэлектрических подложках, определены их пористость и электропроводность.

Введение

В настоящее время активно ведутся исследования по созданию технологии медной металлизации в производстве полупроводниковых микроэлектронных устройств. Медные проводники предпочтительны в связи с относительной дешевизной меди и хорошими тепло- и электрофизическими характеристиками. Одним из наиболее перспективных способов получения медных слоев является "гибридная" технология печатных плат, в которой используется спекание порошков [1]. Применение в ней наноразмерных порошков позволяет значительно понизить температуру спекания меди на поверхности диэлектрической подложки. Однако эта технология не получила широкого распространения из-за ряда технологических трудностей. Это связанно, прежде всего, с недостаточностью сведений о кинетике и механизме спекании наноразмерных, в частности электровзрывных (ЭВ) порошков меди. В связи с этим, изучение процесса спекания наноразмерной меди приобретает большое практическое значение.

Модель спекания обычных порошков представляет собой суперпозицию двух процессов: объемного течения и поверхностной миграции вещества [2–5]. Однако она, как правило, неприменима к наноразмерным порошкам. Для чистых нанопорошков модель начала спекания, предложенная в работах [6–8], содержит предположение об образовании в результате тепловых флуктуаций на поверхности частиц слоя расплавленного материала толщиной около 2...3 нм, что и приводит к слиянию частиц при их соприкосновении. Предложенные модели не всегда применимы к реальным нанопорошкам металлов, частицы которых покрыты пленками адсорбированных веществ и собственными оксидами.

В настоящей работе исследовано спекание пассивированных, реально используемых в технологических процессах, ЭВ-нанопорошков меди методами дилатометрии, сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии (СЭМ и ТЭМ), термопрограммированной реакции (ТПР) и электропроводности; с использованием этих порошков на диэлектрических подложках получены и исследованы медные плёнки.

Методы, материалы и результаты исследования

Для исследования использованы порошки, полученные электровзрывом в атмосферах аргона и азота [9]. Порошки пассивировали путем медленной диффузии воздуха в электровзрывную камеру в течение суток. Полученные образцы по результатам химического анализа содержат 90 % меди, 8 % оксида ме- μ ди(I) и адсорбированные газы (H₂O, O₂, N₂). Распределение частиц по размерам было определено с помощью просвечивающей электронной микроскопии (прибор "Jolio500") и седиментационного анализа по методикам, предложенным в работе [10]. Согласно данным ТЭМ-исследования первичные частицы порошка, полученного в аргоне (CuA100), имеют сферическую форму со среднечисловым размером 100 нм; размер частиц порошка, полученного в азоте с охлаждением (CuN50) – 50 нм. Частицы первого порошока в водно-спиртовом растворе с поверхностно-активным веществом, по данным СЭМ и седиментационного анализа, содержат в среднем по 10³ первичных частиц, связанных между собой в виде прочных агрегатов; эти агрегаты и первичные частицы в водно-спиртовой смеси образуют рыхлые слабосвязанные агломераты. Размеры агломератов -1,86 мкм и содержат в среднем 2000 частиц каждый. Для второго порошка размеры агрегатов около 65 нм; в агрегате в среднем содержится менее двух частиц, агломерация в спирте не происходит.

Спекание порошка меди проводилось в токе аргона в условиях линейного нагрева со скоростью 6...40 К/мин, обычно – 20 К/мин. В качестве спекаемого образца использовали спрессованные при давлении 112 кг/см² таблетки. Усадку таблетки определяли с помощью оптической регистрации линейных размеров с точностью 0,01 мм. По результатам дилатометрических измерений определяли исходный объём образца V_p (исходная относительная плотность прессовки составляла 0,5 от плотности компактной меди) и его объём в ходе спекания V_s. Одна из кривых усадки (1) в координатах $V_s/V_p - T$ представлена на рис. 1. Из неё видно, что спекание порошка CuN50 протекает по крайней мере в три стадии: начальная стадия с небольшой величиной усадки в температурном интервале 400...590 К, основная стадия - 590...870 К и стадия затухания -

выше 870 К. Первая стадия плохо воспроизводится – в разных образцах форма кривой изменяется от плавной до одной ступени, при 400...600 К. Для порошка CuA100 дилатометрическая кривая не имеет первой стадии – размеры таблетки не изменяются вплоть до 590 К, а при дальнейшем нагревании усадка следует параллельно кривой 1 на рис. 1.



сопротивления — R; 3) скорости термопрограммированной реакции — ТПР и 4) температуры — DT для ЭВ-порошка CuN50

Измерена электропроводность слоя порошка CuN50 уплотненного при давлении около 10 кг/см² на диэлектрической подложке с двумя электродами. Расстояние между электродами – 2 см и толщина слоя 3 мм. Из результатов исследования спекания по изменению электрического сопротивления, представленных также на рис. 1 (кривая 2), можно выделить две стадии: первая стадия – быстрая – начинается при 370 и заканчивается при 550 К, вторая стадия – медленная – выше 550 К. При этом близкие результаты получены для обоих исследованных порошков.



Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки образца, спеченного при: а) 623 К и б) 873 К

Спеченные при различных температурах образцы исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа "Jolio500" при увеличении в 800–10000 раз. Электронно-микроскопические исследования изломов таблеток, спеченных при разных температурах, показали, что до 623 К все видимые частицы сохраняют свою индивидуальность (рис. 2, *a*) При более высокой температуре наблюдается образование пенообразной структуры (рис. 2, *б*).

Методом дифференциального термического анализа (ДТА) были изучены тепловые эффекты процессов, протекающих в ходе спекания таблетки при постоянной скорости нагрева 20 К/мин в токе аргона. Для измерения температуры в ходе спекания в ребре таблетки до её центра просверливали тонкое (0,5 мм) отверстие, в которое помещали хромелькопелевою термопару. Измерение температуры таблетки (ΔT) при спекании образца CuN50 показано на кривой 3 (рис. 1) Видно, что имеются несколько особенностей на зависимости $\Delta T - T$: в диапазоне 320...430 К – эндотермический эффект ($\Delta T=10$ К), при 430...460 К – резкий экзотермический эффект (ΔT =30 K), при 630...800 К наблюдается незначительный экзотермический эффект ($\Delta T=10$ K). Близкая кривая получена и для образца CuA100.

Термодесорбционные исследования исходного порошка проведены на газохроматографической установке при линейном нагреве порошка в атмосфере гелия со скоростью 20 К/мин. Для обоих образцов получены близкие результаты, представленные кривой 4 на рис. 1. Видно, что имеется две области газовыделения с поверхности образца: низкотемпературная область с интервалом 380...450 К и высокотемпературная – в интервале 575...860 К, причем вторая область состоит из трех визуально разрешенных максимумов при 593, 680 и 770 К. Хроматографический анализ показал, что десорбированные газы содержат кислород, пары воды и следы диоксида углерода.

Были проведены также опыты по получению и исследованию свойств медных пленок, нанесённых на поверхность керамических (Al_2O_3 и AlN) пластин. Для этого поверхность подложки очищали с помощью фосфорной кислоты, наносили через сетку ровный слой сухого или увлажнённого этиловым спиртом порошка, уплотняли его вручную. Исследовали оба нанопорошка меди – полученный в атмосфере Ar и N₂ с охлаждением жидким азотом. Кроме того использовали смесь микронного порошка Си (ПМС) и нанопорошка CuN50 в соотношении 7 : 3. Прокалку производили в режиме линейного повышения температуры (20 К/мин) в атмосфере Ar + H₂ с выдержкой при максимальной температуре 20 мин. После охлаждения поверхность плёнки шлифовали и измеряли её толщину микрометром. Толщину плёнки определяли также расчётом по весу слоя и его площади в предположении об отсутствии пор. По этим данным рассчитывали пористость плёнки. Электропроводность плёнок определяли стандартным 4-х точечным методом.

Состав слоя	Толщина слоя в мкм	Пористость слоя 0 и (1 – 0) ^{3/2}		Измеренное удельное сопротивление <i>р_{изи}</i> •10 ⁶ ,	Рассчитанное сопротивление	Качество слоя
		θ	$(1 - \theta)^{3/2}$	Ом • см	KOMINAKTHOLO CHOR $p_{\rm K}$ to OM $^{\circ}$ CM	$\rho_o/\rho_\kappa = \xi$
CuA100	80	0,60	0,25	100	25	0,068
CuN50	80	0,60	0,25	35	8,75	0,19
Cu(ПМС):CuN50 = 7:3	90	0,50	0,35	7,3	2,55	0,67

Таблица. Свойства спечённых слоёв меди

Спечённые на керамических подложках плёнки имели толщины 70...100 мкм и выдерживали скотчтест на отрыв. Лучшие характеристики (проводимость, адгезия, равномерность) были получены на порошках, полученных в атмосфере N_2 с охлаждением. Результаты представлены в таблице. Следует отметить, что повышение температуры прокалки до 1073 К не приводит к улучшению характеристик слоёв. Использование одного микронного порошка (ПМС) не даёт спечённого слоя при температурах до 1123 К.

В таблице приняты следующие обозначения: ρ_0 – табличное значение удельного сопротивления (1,7·10⁻⁶ Ом·см, для Cu); (1- θ)^{3/2} – множитель в формуле:

$$\rho_{\rm K} = \rho_{\rm H3M} (1 - \theta)^{3/2}, \qquad (1)$$

где ρ_{κ} – сопротивление компактного образца, имеющего границы раздела между частицами, но не имеющего пор [11].

За качество слоя было принято отношение электропроводности металла в слое $(1/\rho_{\kappa})$, вычисленное после исключения пористости, и чистого металла $(1/\rho_{o})$: $\xi = \rho_{o}/\rho_{\kappa}$. При этом повышение к по сравнению с о связано только с качеством межчастичных контактов и примесями в металле.

Обсуждение результатов

Различия в характеристиках дисперсности исследованных порошков значительны: средние размеры первичных частиц для двух образцов 50 и 100 нм, размеры агрегатов и агломератов отличаются в 1000 раз. Однако характеристики спекания (усадка, электропроводность, термодесорбция газов, кривые ДТА, текстура компактов по данным ТЭМ и СЭМ) различаются незначительно.

В то же время по результатам всех исследований процесс консолидации порошков можно разбить на 3 стадии, отличающиеся по своей природе.

По данным дилатометрического исследования на первой стадии усадка заметна только для более мелкого порошка, полученного с охлаждением. Однако, другие данные одинаковы для обоих порошков. Это связано с меньшей чувствительностью дилатометрии по сравнению с другими методиками к тем процессам, которые происходят при нагревании.

Как видно из кривых ТПР, на этой стадии имеет место десорбция газов. Для определения эффективных кинетических параметров десорбции использовали уравнение

$$-dc/dT = c^{n} \cdot K_{0} \exp\left[-\frac{E_{a}}{RT}\right],$$
(2)

где n – порядок реакции, c – содержание десорбируемого газа в порошке [12]. Численное решение ур. 2 с использованием метода наименьших квадратов привело к результату $E_a=63$ кДж/моль при n=0,8. Отклонение порядка реакции от целого значения (n=1) указывает на неполную адекватность описания процесса десорбции элементарным процессом, соответствующему ур. 2. Возможно наложение нескольких процессов, а также влияние диффузии, которое может привести к понижению порядка реакции.

Из данных ДТА видно, что первая стадия – это эндотермический процесс в конце которого имеется узкий экзоэффект, который не отражается на других кривых и, возможно, связан с выделением поверхностной энергии при увеличении поверхности контактов в результате спекания. Величина этого эффекта, подсчитанная в адиабатическом приближении, составляет 0,7 кДж/моль. Все эти факты, а также плохая воспроизводимость кривой усадки на этой стадии говорят в пользу того, что здесь усадка происходит по механизму "встряхивания" [2, 13], движущей силой которой является термодесорбция газов. Усадка пропорциональна силе, а она, в свою очередь – массе выделяющихся газов. Поэтому зависимость усадки от температуры может определяться температурной зависимостью десорбции газов с поверхности. Для описания кинетики спекания было использовано уравнение

$$\frac{1}{\left(1-y\right)^{n}} \cdot \frac{dy}{dT} = K_{0} \exp\left[-\frac{E_{a,1}}{RT}\right],$$
(3)

где член $(1-y)^n$ учитывает расходование пор. Вычисленная при n=1, по ур. 3, $E_{a,1}=6$ кДж/моль. Это значительно (примерно в 10 раз) меньше, чем энергия активации десорбции газов (63 кДж/моль). Такое отличие свидетельствует о том, что десорбция не является стадией, лимитирующей процесс спекания. Видимо, она инициирует этот процесс, а далее он развивается аналогично цепному неразветвлённому, что и приводит к так называемому "зональному спеканию" [11].

На первой стадии спекания измерено изменение проводимости слоя. Изменение проводимости, связанное с пористостью, можно учесть ур. 1.

Изменение площади и качества контактов учитывается введением в это уравнение множителя ξ , который имеет смысл относительного линейного размера проводящего контакта [11]:

$$\rho_0 = \xi_{\text{H3M}} (1 - \theta)^{3/2}. \tag{4}$$

Из рис. 3 видно, что для скорости увеличения контактов $d\xi/dT$ от T имеется 2 участка. Определение энергии активации по рассчитанным из экспе-

риментальных данных значениям *ξ* по ур. 3 дало величину Е_a=19 кДж/моль для начального участка и $E_a=4 \ \text{кДж/моль} - для остальной кривой. Эти цифры$ несколько отличаются от полученных для усадки, что следует считать естественным, так как процесс увеличения контактов – лишь часть процесса усадки.





Рис. 4. Усадка на второй стадии

На второй стадии (590...890 К) происходят основные изменения в образце: наибольшее уменьшение объёма, кардинальное изменение текстуры образца – от совокупности сферических частиц к пенообразной структуре. Именно на этой стадии образец приобретает прочность вследствие соединения и слияния частиц за счёт прочных металлических связей. Выделение газа происходит в три частично налагающиеся стадии, что свидетельствует о разложении нескольких поверхностных соединений (оксидно-гидроксидных пленок). Расчет по [12] кривой газовыделения с использованием ур. 2 проводился итерационным методом.

На первом этапе весь температурный интервал был разбит (рис. 1) на равные части и были выбраны пробные кривые газовыделения для первого и третьего пиков в областях перекрывания со вторым пиком. Кривая газовыделения для второго пика была определена как разность общей кривой газовыделения первого и третьего пиков. Затем были получены три значения энергий активации и порядки реакции для каждой кривой. Порядки реакции для всех трех кривых были найдены одинаковыми и приблизительно равны двум. Этот параметр был фиксирован (*n*=2) в дальнейших расчетах.

Начальный участок первой кривой от начала подъема до максимума и конечный участок третьей кривой от максимума до спада не имеют вклада от

второй кривой. Из тангенсов углов наклона в Арренеусовых координатах (1/Т) этих участков кривых были рассчитаны положения следующей (перекрытой) точки на первой и третьей кривых. Затем были построены новые пробные кривые газовыделения для первого и третьего пиков в областях перекрывания со вторым пиком. Однако, при этом, положение новой перекрытой точки, полученной на предыдущем шаге, уже не изменялось. Процедура повторялась, пока положение перекрытых точек во всех выбранных интервалах, на всех трех кривых, не было установлено. Кривая, полученная таким образом, была использована как новая пробная кривая, и вышеописанная процедура выделения перекрытых точек проделывалась заново, и был получен новый набор перекрытых точек. Процедура была повторена несколько раз и закончена, когда новая пробная кривая не отличалась от предыдущей пробной кривой. Полученные энергии активации Е_a=337 кДж/моль для первого пика, Е_а=253 кДж/моль для второго пика и $E_a=302 \ \text{кДж/моль для третьего пика свидетельствуют}$ о разложении достаточно прочных поверхностных соединений.

На кривой ДТА здесь наблюдается небольшой размытый экзотермический эффект. Очевидно, при 575...860 К одновременно происходят противоположные по знаку теплового эффекта процессы: эндотермические процессы разложения оксидной пленки и десорбции с поверхности образца воднокислородой фазы, и экзотермические – восстановление водородом поверхностных оксидов и процесс спекания порошка. Их взаимная компенсация приводит к возникновению незначительного суммарного экзоэффекта.

Очевидно, наличие одновременно нескольких процессов должно приводить к усложнению механизма и, как следствие этого, кинетики спекания наноразмерного порошка меди. С учетом полученных нами экспериментальных данных спекание наноразмерного порошка можно представить как совокупность двух последовательных стадий: процесса разложения и восстановления поверхностной оксидно-гидроксидной пленки с десорбцией водно-кислородной фазы и процесса флуктуационной коалесценции частиц. Так как стадия разложениявосстановления обратима, а коалесценция необратима, то уравнение спекания для начальной стадии можно представить в виде произведения скоростей:

$$\frac{dy}{dT} = A \exp\left[-\frac{T_{nn} - T_{no6}}{T}\right] K_0 \exp\left[-\frac{E_{a,2}}{RT}\right] =$$
$$= B' \exp\left[-\frac{RT_{nn} - RT_{no6} + E_{a,2}}{RT}\right],$$
(5)

где *E*_{a,2} – разность энергий активации прямой и обратной химической реакции, протекающей на поверхности порошка, $T_{пл}$, $T_{доб}$ – температура плавления наноразмерного металла и добавочная температура, имеющая смысл размерного снижения температуры плавления, А – коэффициент, равный 0,5 для порошка Си с размером частиц 75 нм [6]; первая экспонента описывает флуктуационное спекание [6–8], вторая – химическую реакцию.

Расчетное значение $E_{a,2}$ в диапазоне температур от 573 до 773 К составило 325 кДж/моль. На рис. 4 представлена кривая 1, рассчитанная с учётом только флуктуационного спекания. Кривая 2 на том же рисунке рассчитана с учётом химической реакции по ур. 5, экспериментальные данные показаны точками. Видно, что экспериментальные точки близки, но не совпадают с теоретической кривой 2. Небольшое отклонение связано с неучётом расходования пор при спекании.

Как видно из рис. 2 на этой стадии происходит полное изменение текстуры образца: от совокупности слабо связанных шарообразных частиц до пенообразной сплошной структуры. Такое превращение может произойти лишь в результате гигантского роста диффузионной подвижности атомов. Так как наблюдаемое при этом повышение температуры незначительно, то повышение подвижности имеет нетепловой характер и может быть связано либо с реакционной диффузией [14], либо с флуктуационным плавлением [6–8], либо с обоими механизмами.

Третья стадия спекания (выше 890 K) характеризуется небольшим изменением пористости с повышением температуры. На этой стадии спекание может происходить за счёт зернограничной диффузии. Усадка в этом случае описывается уравнением:

$$\frac{dy}{dT} = CT^{-5/3} \exp\left[-\frac{E_{a,3}}{RT}\right],\tag{6}$$

где *С* – предэкспоненциальный множитель, зависящий от свойств материала [5].

Расчёты по этому уравнению для третьей стадии дали значение $E_{a,3}=25$ кДж/моль, что соответствует предполагаемому преобладанию зернограничной диффузии.

Исследование медных слоёв, припечённых к керамическим подложкам, показывает степень применимости полученных результатов для создания проводящих плёнок. Первый результат состоит в том, что с применением нанопорошков температура спекания может быть понижена с 1133 до 673 К, то есть на 450 К по сравнению с микронными порошками. Как и следовало ожидать, лучшие результаты по плотности и проводимости дают смеси нано- и микронных порошков, что является следствием улучшения заполнения пустот при компактировании полидисперсных частиц и уменьшения числа контактов на единицу длины компакта при использовании крупных частиц.

В этой работе мы выделили две составляющие, которые уменьшают проводимость спечённых слоёв по сравнению с чистым компактным металлом: а) за счёт пористости образца, что может быть учтено ур. 1, и б) за счёт неидеальности контактов между частицами, которая связана с неполным слиянием их при спекании и она может быть охарактеризована количественным отношением проводимостей беспористого компакта с идеальными контактами и соответствующего чистого металла – $\xi = \rho_0 / \rho_{\kappa}$ – в соответствии с ур. 4.

Измерения пористости и проводимости показали, что в исследованных образцах уменьшение проводимости за счёт пористости происходит в 3...4 раза; контактные сопротивления изменяются в более широких пределах в зависимости от состава смеси и могут дать уменьшение проводимости от 0,3 до 15 раз.

Выводы

- Установлено методами дилатометрии, электропроводности, сканирующей электронной микроскопии и програмированной термодесорбции, что консолидация ЭВ-нанопорошка Си при нагревании слабо зависит от его дисперсности и агломерированности и может быть представлена происходящей в три основные стадии:
 - зональное уплотнение, "встряской" без изменения размеров и формы исходных частиц с *E_{a,1}* = 6 кДж/моль, инициируемое десорбцией газов; при этом рост контактов происходит в две стадии с *E_a* = 19 и 4 кДж/моль;
 - флуктуационное и реакционное спекание с образованием пористой пенообразной структуры с *E_{a2}* = 325 кДж/моль, определяемое реакцией разложения поверхностных соединений;
 - зернограничное диффузионное спекание с $E_{a,3} = 25 \text{ кДж/моль.}$
- Методом ДТА показано, что консолидация при нагревании сопровождается несколькими тепловыми эффектами: эндоэффект, соответствующий термодесорбции физически адсорбированных газов (∆T=10 K), узкий экзоэффект (30 K) на стадии (I), вызванный улучшением контактов между частицами, и широкий экзоэффект (10 K) на стадии (II), связанный с сокращением поверхности частиц и химическими реакциями. Небольшие величины экзоэффектов (∆H менее 1 кДж/моль) указывают на нетепловой характер спекания.
- Проведены эксперименты по нанесению слоёв металлической меди толщиной примерно 100 мкм на диэлектрические подложки в контролируемой атмосфере при нагревании до 623 К, то есть на 450 К ниже применяемой для микронных порошков.
- Предложена методика разделения вкладов пористости плёнок и качества межчастичных контактов в электросопротивление плёнок. Это разделение удобно и необходимо для совершенствования технологии металлизации диэлектрических подложек.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лунд П. Прецизионные печатные платы. М.: Металлургия, 1983. – 360 с.
- 2. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1984. 312 с.
- 3. Ивенсен В.А. Феноменология спекания. М.: Металлургия, 1985. 247 с.
- Moon I.H., Won D.M. Methods for Analysis of Sintering Kinetics // Sci. of Sintering. -2000. -V. 32. - № 1. -P. 47–59.
- Young W.S, Katler I.B. Initial Sintering with Constant Rates of Heating // J. Amer. Ceram. Soc. – 1970. – V. 53. – P. 659–663.
- Alymov M.I., Maltina E.I., Stepanov Y.N. Model of Initial Stage of Ultrafine Metal Powder Sintering // Nanostructured Mater. – 1994. – V. 4. – № 6. – P. 737–742.
- Алымов М.И., Семичев С.В. Влияние исходного размера частиц и размера перешейка на его рост про спекании сферических частиц // Физика и химия обработки материалов. — 1999. — № 5. — С. 56—60.
- Степанов Ю.Н., Алымов М.И. Расчёт скорости усадки на первой стадии спекания компактов из ультрадисперсных порошков // Физика и химия обработки материалов. – 2001. –№ 6. – С. 76–78.

- Лернер М.И., Давыдович В.И. Образование высокодисперсной фазы при электрическом взрыве проводников // Получение, свойства и применение энергонасыщенных ультрадисперсных порошков металлов и их соединений: Сб. тез. докл. Росс. конф. – Томск, 1993. – С. 23–34.
- Савельев Г.Г., Юрмазова Т.А., Лернер М.И., Степанян Е.В., Теппер Ф., Каледин Л., Гинли Д. Агломерация и агрегация электровзрывных нанопорошков металлов // Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем: Сб. научн. трудов VI Всеросс. (международной) конф. – М., 2003. – С. 265–269.
- Скороход В.В., Солонин С.М. Физико-металлургические основы спекания порошков. — М.: Металлургия, 1984. — 159 с.
- Курзина И.А., Поддубный В.В., Галанов А.И., Галанов С.И. Определение кинетических параметров взаимодействия газов с поверхностью катализаторов // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1999. – Т. 42. – №. 1. – С. 126–129.
- Гегузин Я.Е. Почему и как исчезает пустота. М.: Наука, 1983. — 192 с.
- Третьяков Ю.Д., Лепис Х. Химия и технология твёрдофазных материалов. – М.: МГУ, 1985. – 350 с.

УДК 541.1

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ЧАСТИЦ В ПЛЕНКООБРАЗУЮЩЕМ РАСТВОРЕ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК In₂O₃:Sn и SnO₂:Sb

С.А. Кузнецова*, Т.Д. Малиновская**, В.И. Сачков***

*Томский государственный университет **Сибирский физико-технический институт ***Томский политехнический университет E-mail: malin@elefot.tsu.ru

Из пленкообразующих растворов комплексных соединений In³⁺, Sn⁴⁺ а также Sn⁴⁺, Sb³⁺ с ацетилацетоном способом "dip-coating" получены тонкие пленки In₂O₃:Sn и SnO₂:Sb. Методами ИК-, УФ-спектроскопии и вискозиметрии установлено строение комплексных частиц в ацетилацетоновом растворе. Изучены оптические, электрофизические свойства и морфология оксидных пленок. Показано влияние строения пленкообразующих растворов комплексных соединений на морфологию и свойства пленок In₂O₃:Sn и SnO₂:Sb.

Работы по изучению и внедрению комплексных соединений в технологию тонких оксидных пленок, а также по исследованию процессов, протекающих в пленкообразующих растворах комплексных соединений (ПОРКС), представляют большой практический интерес. Среди перспективных комплексных соединений исследователи выделяют β-дикетонаты [1, 2]. Данная работа посвящена изучению влияния состава и строения ацетилацетонового ПОРКС на морфологию и свойства оксидных пленок In₂O₃:Sn и SnO₂:Sb. Такие пленки обладают электронной проводимостью и характеризуются хорошей прозрачностью при высокой проводимости и находят широкое применение в производстве прозрачных, электропроводящих, теплоотражающих, а также газочувствительных материалов [3].

Экспериментальная часть

Пленки In₂O₃:Sn и SnO₂:Sb получали вытягиванием из пленкообразующего раствора (метод "*dip-coat*- *ing*") индия (III), олова (IV) и сурьмы (III) с ацетилацетоном (Насас). В качестве подложек использовали полированный поликристаллический кварц. Скорость вытягивания составляла 2 мм/с. Термическую обработку образцов, после предварительной сушки, проводили в муфельной печи при температуре 873 К со скоростью нагрева 2 град/мин. Содержание олова и сурьмы в оксидных пленках составляло 13 ат. %.

ПОРКС готовили путем растворения хлоридов In³⁺ и Sn⁴⁺ (ПОРКС-1), а также Sn⁴⁺ и Sb³⁺ (ПОРКС-2) в Насас. Концентрация солей InCl₃, SnCl₄ составляла 0,12 моль/л. Процесс растворения проводили при 333 К в термостате с обратным холодильником до глубокого потемнения растворов. В этих условиях Насас по отношению к катионам ведет себя не только как растворитель, но и как лиганд.

Состав ПОРКС исследовали методами ИК-, УФ-спектроскопии. ИК-спектры снимали на спектрофотометре ИКС-29 в области волновых чисел от 400 до 4200 см⁻¹, УФ-спектры – на спектро-