

А. Н. Мурашкевич, доцент; И. М. Жарский, профессор

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

The state of alkoxy silane precursor (degree of polycondensation of silicic anions, the molecular-mass change) in the film-forming compositions of different nature and their influence on the characteristics of the forming $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ and $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ films by the kinetic molybdate method were studied.

Введение

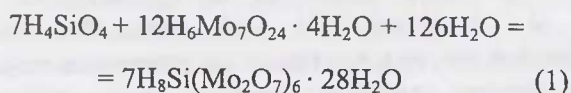
В настоящее время активно ведутся исследования, связанные с разработкой новых методов получения тонких оксидных пленок, так как развитие новых областей современной техники требует применения различных материалов в тонкопленочном состоянии [1–5]. При получении оксидных пленок методом химического осаждения из растворов важными химическими процессами являются реакции гидролиза и поликонденсации пленкообразователя. Известно [6–8], что процесс формирования пленок SiO_2 и их свойства зависят от многочисленных факторов: природы исходного сырья и соотношения компонентов, температурных, гидродинамических условий, наличия модификаторов. Варьируя условия созревания пленкообразователя, управляют структурой получаемых материалов [9–12].

Целью настоящей работы являлось изучение взаимосвязи условий получения и свойств титан- и алюминийсодержащих пленок SiO_2 .

Методика эксперимента

Исходными компонентами пленкообразующих композиций являлись: тетраэтоксисилан (ТЭОС), этиловый спирт, этилацетат. Алюминий и титан вводили в виде $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и раствора TiCl_3 в HCl соответственно.

В качестве метода исследования состояния кремнийсодержащего компонента пленкообразователя использован кинетический вариант спектрофотометрического определения слабоструктурированного кремнезема по скорости образования невосстановленной формы β кремнемолибденовой гетерополикислоты согласно реакции:



Поскольку в состав образующегося кремнемолибденового комплекса входит один атом кремния, то в реакцию с молибденовой кислотой может вступать только мономерный кремнезем. Поэтому кремнезем в полимерной форме, прежде чем вступит в реакцию, должен

быть деполимеризован [13]. Чем выше степень поликонденсации, тем больший промежуток времени требуется для деполимеризации и образования кремнемолибденового комплекса [14]. Следовательно, по времени образования и интенсивности желтой окраски комплекса можно судить о степени поликонденсации силикатного аниона.

Фотокolorиметрические измерения выполнены на спектрофотометре КФК-3 при длине волны 400 нм. Проверено, что наличие в пленкообразующих композициях азотно-кислого алюминия не влияет на оптическую плотность фотометрируемых растворов. Присутствие же титана приводит к изменению оптической плотности стандартного раствора диоксида кремния. Методика обработки кинетических молибдатных кривых аналогична работе [14].

Пленки получали методом химического осаждения. На стеклянные подложки методом окунания наносили исследуемые пленкообразующие композиции, и после термообработки при 200°C в течение 5 ч методом рефрактометрии с помощью эллипсометра ЛЭМ-3 определяли показатели преломления и толщины получаемых пленок ($\lambda = 632,8$ нм). Промежуток времени между приготовлением пленкообразующих композиций и нанесением пленок составлял около суток.

Изучение микрорельефа пленок выполнено методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе «Фемтоскан-001», работающем в контактном режиме и оснащенном пьезосканером с максимальным полем сканирования 6,0 мкм. В качестве зонда использовали стандартный кремниевый кантиливер с жесткостью 0,8 Н/м.

Химический состав пленок оценивали на растровом электронном микроскопе марки JEOL JSM-5610 LV. Пленкообразующие растворы наносили на кремниевые пластины многократно, чтобы толщина пленок была не менее 1 мкм с промежуточной термообработкой каждого слоя.

Поверхностное сопротивление пленок измеряли двухзондовым методом на пикоамперметре А2-1. Статистическую обработку полученных величин сопротивлений проводили согласно [15].

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены условия приготовления пленкообразующих композиций и некоторые свойства пленок (толщина S , показатель преломления n , содержание кремнийсодержащего пленкообразующего компонента в пересчете на $\text{SiO}_2 - A$), полученных золь-гель методом. Композиции II–IV предназначены для получения титансодержащих, а композиции V–VI – алюминийсодержащих пленок. Металлсодержащие компоненты композиций создавали благоприятные условия для кислотнокатализируемого гидролиза ТЭОС. Продукты их собственного гидролиза в виде моно- и полимерных гидратированных комплексных соединений выступали в качестве структурообразующей фазы формируемых из данных композиций пленок.

На рис. 1 приведена динамика изменения во времени состояния кремнийсодержащего компонента пленкообразователя, а в табл. 2 – содержание полимерной фракции кремнекислородного аниона (ККА), не способной реагировать с гептамолибденовой кислотой в течение 60 мин.

Все пленкообразующие композиции уже через день с момента приготовления представляют собой гетерогенные дисперсные

системы, в которых размер коллоидных частиц составляет от 5 до 6 нм [16]. Присутствие в композициях II–IV раствора TiCl_3 в HCl приводит к существенному изменению кинетики, а возможно, и механизма процессов гидролиза и поликонденсации кремнийсодержащего компонента пленкообразователя. Это проявляется в заметном уменьшении времени пребывания их в пленкообразующем состоянии. Композиции аналогичного состава с катализатором гидролиза

ТЭОС – HCl существуют в состоянии метастабильного равновесия несколько лет, и динамика изменения молекулярных масс ККА такова, что через 1 день $M = 1500\text{--}2500$ г/моль, а через 180 дней хранения – $M = 10\ 000\text{--}15\ 000$ г/моль [10]. Через один день с момента приготовления композиции II молекулярная масса ККА = $7000\text{--}8000$ г/моль, а через 25 дней, когда композиция начинает терять подвижность и превращается в гель, $M = 35\ 000\text{--}47\ 000$ г/моль. Результаты анализа элементного состава пленок свидетельствуют о том, что формируется титансилоксановая структура (табл. 1). Подтверждением этому является более высокий показатель преломления пленок из композиций II–IV, по сравнению с наиболее плотными пленками SiO_2 или пленкой из композиции I.

Таблица 1

Условия получения и свойства оксидных пленок

Молярное отношение компонентов в пленкообразующих композициях	A, %	Катализатор гидролиза	Химический состав пленок, %			S, нм	n
			SiO_2	TiO_2	Al_2O_3		
$\text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 6$	3,0	HCl	100	–	–	170	1,46
$\text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{TiO}_2 = 1 : 5,5 : 0,06$	2,88	TiCl_3	97,4*	2,56*	–	161	1,51
$\text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{TiO}_2 = 1 : 6,8 : 0,14$	2,45	TiCl_3	90,5*	9,55*	–	–	–
$\text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{TiO}_2 = 1 : 10 : 0,24$	2,10	TiCl_3	93,3*	6,69*	–	169	1,61
$\text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 6,1 : 0,65$	2,16	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	64,32	–	35,67**	117	1,50
$\text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 6,1 : 0,18$	3,46	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ HCl	86,41	–	13,58**	317	1,49

* Данные JEOL JSM-5610LV.

** Расчетные данные.

Таблица 2

Изменение содержания полимерной фракции (P) кремнекислородного аниона в пленкообразующих композициях II–VI в зависимости от времени

Композиция II		Композиция III		Композиция IV		Композиция V		Композиция VI	
t, дни	P, %	t, дни	P, %	t, дни	P, %	t, дни	P, %	t, дни	P, %
1	57	1	56	1	61	0	8	0	39
7	76	2	39	2	61	1	30	5	46
15	79	3	63	7	76	26	67	22	65
25	88	7	73	8	88	41	72	41	72
–	–	8	86	–	–	–	–	–	–

Увеличение количества $TiCl_3$ в композиции III по сравнению с II в 2 раза сокращает время пребывания ее в пленкообразующем состоянии с 25 до 8 дней. Содержание титана в пересчете на TiO_2 в пленках увеличивается, однако соотношение оксидов в пленке не соответствует таковому в пленкообразующей композиции. Содержание оксида титана в пленке меньше, чем в соответствующей пленкообразующей композиции. Композиция IV с еще более высоким содержанием $TiCl_3$ по сравнению с III ведет себя во времени аналогично, как с точки зрения устойчивости, так и изменения молекулярных масс ККА (рис. 1, IV). Показатели преломления полученных из нее пленок выше, вероятно из-за более высокого содержания TiO_2 , хотя это пока не подтверждается результатами анализа состава пленок (табл. 1).

Можно предположить, что присутствие в титаносодержащих пленкообразующих композициях по сравнению с композицией I высокой концентрации H^+ и Cl^- способствует более интенсивному протеканию процесса гидролиза ТЭОС и последующей поликонденсации монокремневой кислоты, скорость которой в области $pH \leq 2$ возрастает с увеличением концентрации H^+ [17]. Влияние собственно $TiCl_3$ и продуктов его гидролиза на процесс поликонденсации ККА можно представить как неизоморфную адсорбцию полиядерных гидроксоаквакомплексов титана активными центрами поверхности частиц золя SiO_2 . Результатом ионообменной адсорбции катионов в слое Штерна поверхности частиц золя является разрушение сольватного слоя частиц и потеря агрегативной устойчивости дисперсной системой, особенно в присутствии электролитов [18].

Как видно из рис. 1, V, VI, алюминийсодержащие композиции характеризуются заметной динамикой роста молекулярных масс ККА во времени, однако пленкообразующую способность сохраняют длительное время аналогично композиции I. Наличие в композиции VI наряду с азотнокислым алюминием HCl приводит к более полному гидролизу ТЭОС по сравнению с I и более интенсивному протеканию процесса поликонденсации ККА (рис. 1, VI). Подтверждением этому является формирование пленки большей толщины и с более высоким показателем преломления, чем у пленок SiO_2 (табл. 1). Более высокое содержание азотнокис-

лого алюминия в составе композиции V по сравнению с VI позволяет формировать пленки с $n = 1,503$, что свидетельствует об образовании алюмосиликатной структуры с более высоким содержанием алюминия. Большая стабильность алюминийсодержащих композиций во времени по сравнению с титаносодержащими может быть связана с адсорбцией поверхностью коллоидных частиц SiO_2 катионов алюминия, увеличением в этой связи их поверхностного потенциала и соответственно возрастанием агрегативной устойчивости системы.

Как показано нами ранее [11] и видно на рис. 2, а, микрорельеф пленок SiO_2 , сформированных методом окунания из композиции I, характеризуется шероховатостью 0,47–1,38 нм и наличием узких выпуклостей с размерами по высоте 2,5–3,0 нм. Пленки $SiO_2 - TiO_2$ (рис. 2, б, в) отличаются от вышеприведенных более низким значением шероховатости – 0,19–0,5 нм, наличием небольшого количества углублений округлой формы с размером по глубине 3–6 нм. Пленка из композиции IV (рис. 2, в) согласно данным атомно-силовой микроскопии гетерофазна, что обусловлено, вероятно, присутствием в аморфной кремнеземной матрице кластеров TiO_2 упорядоченной структуры, хотя пока не удалось подтвердить их существование методом сканирующей электронной микроскопии, возможно, из-за недостаточной разрешающей способности микроскопа. Пленки $SiO_2 - Al_2O_3$ (рис. 2, г) отличаются плотной структурой и отсутствием выпуклостей и пор с размерами более 1 нм. Плотная структура титаносодержащих пленок подтверждается результатами измерения величины поверхностного сопротивления (табл. 3), которое соответствует интервалу $R = 2,2 \cdot 10^{11} - 7,2 \cdot 10^{12}$ Ом и увеличивается с возрастанием температуры отжига от 200 до 400°C.

Таким образом, из алюминий- и титаносодержащих композиций, в которых пленкообразователем преимущественно является гидролизованый ТЭОС, возможно формирование пленок $SiO_2 - TiO_2$ и $SiO_2 - Al_2O_3$. Введение добавок можно рассматривать как фактор целенаправленного изменения агрегативной устойчивости пленкообразующих композиций, так и существенного изменения структурно-механических и оптических свойств получаемых материалов.

Таблица 3

Зависимость поверхностного сопротивления пленок от температуры

Т, °С	Поверхностное сопротивление пленок R, Ом			
	а	б	в	г
200	$(3,46 \pm 0,54) \cdot 10^{11}$	$(2,16 \pm 0,12) \cdot 10^{11}$	$(2,36 \pm 0,36) \cdot 10^{11}$	$(7,22 \pm 0,31) \cdot 10^{11}$
300	–	$(1,62 \pm 0,07) \cdot 10^{12}$	$(2,04 \pm 0,02) \cdot 10^{12}$	$(3,47 \pm 0,13) \cdot 10^{12}$
400	–	$(5,88 \pm 0,36) \cdot 10^{12}$	$(6,05 \pm 0,31) \cdot 10^{12}$	$(6,28 \pm 0,35) \cdot 10^{12}$

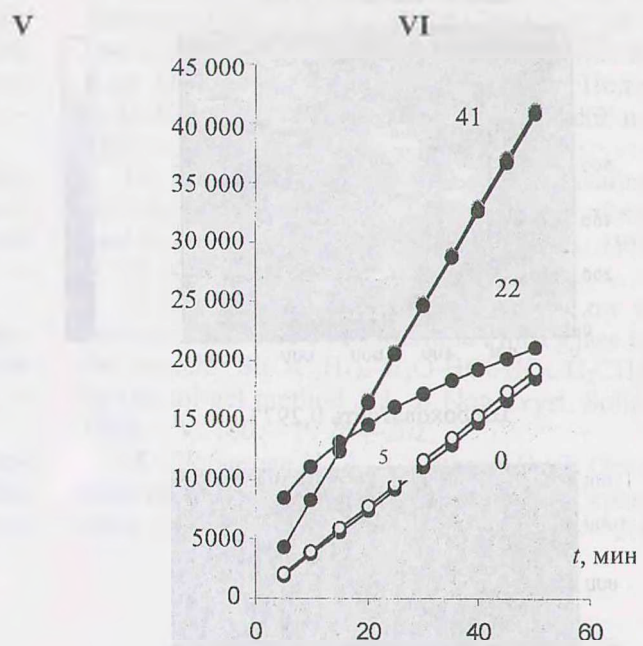
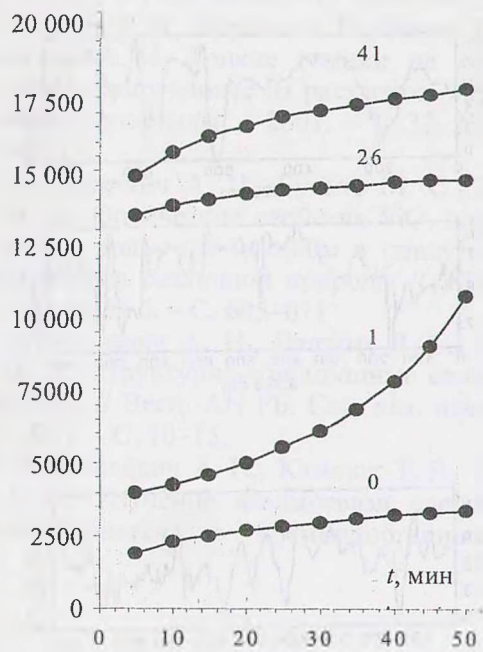
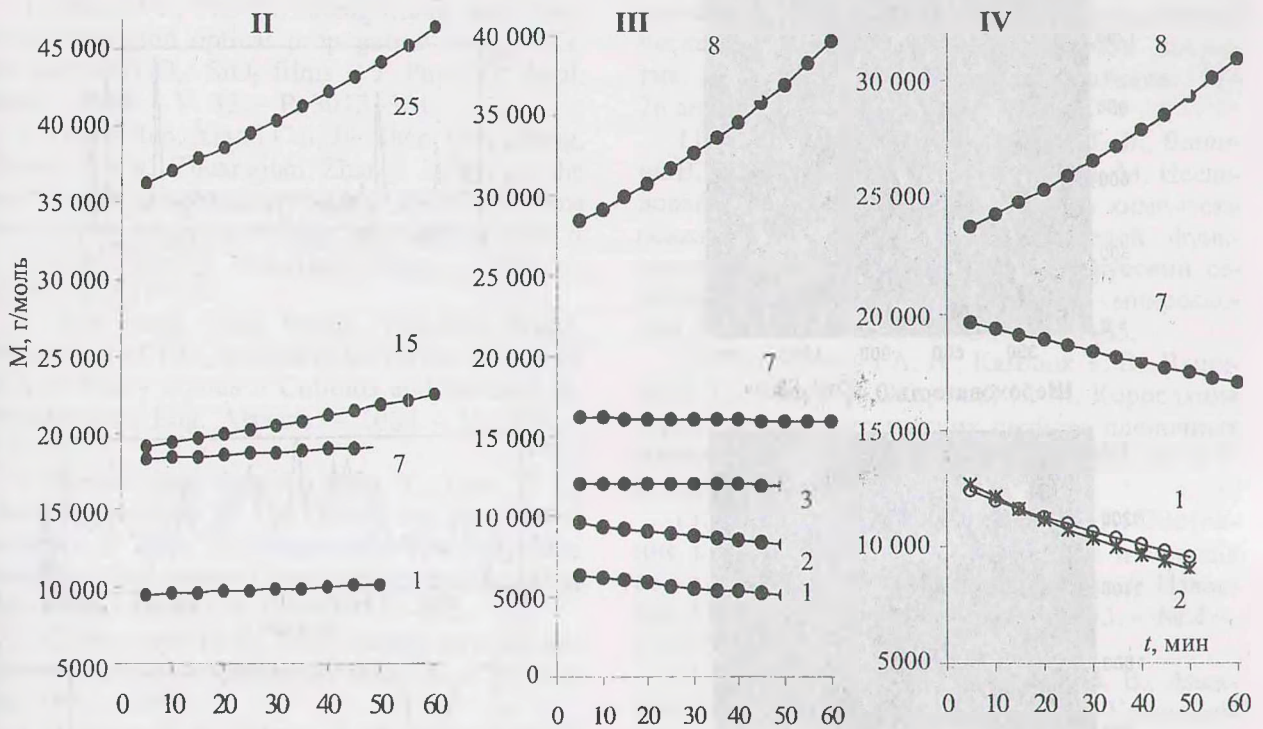


Рис. 1. Изменение во времени молекулярных масс кремнекислородных анионов слабоструктурированного кремнезема композиций II–VI. Номера кривых соответствуют продолжительности созревания композиций в днях

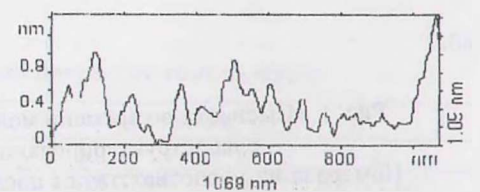
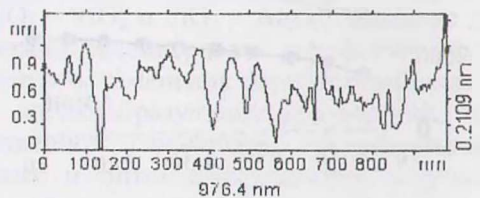
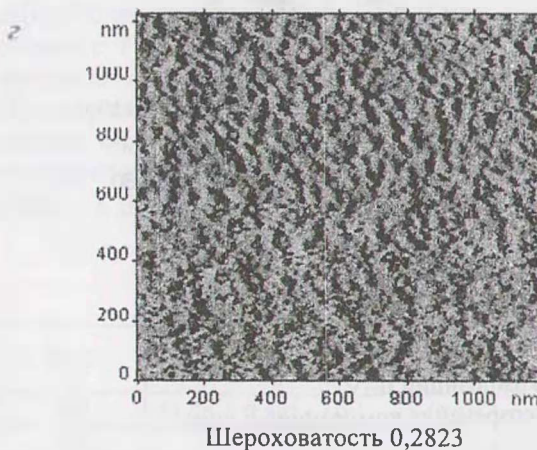
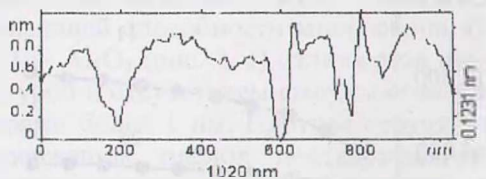
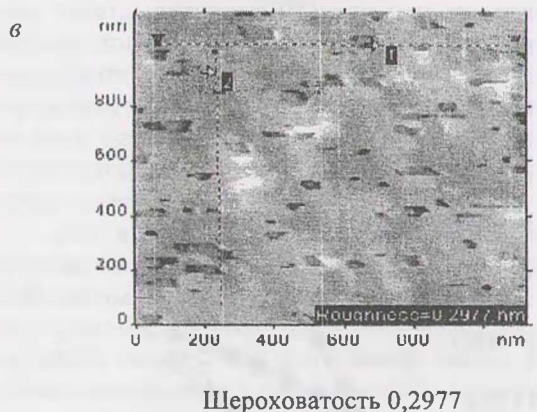
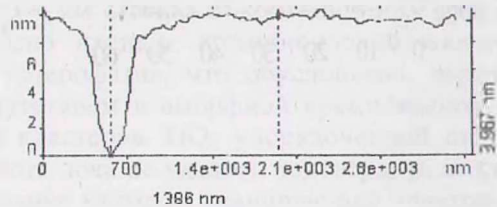
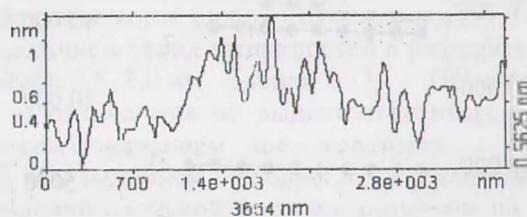
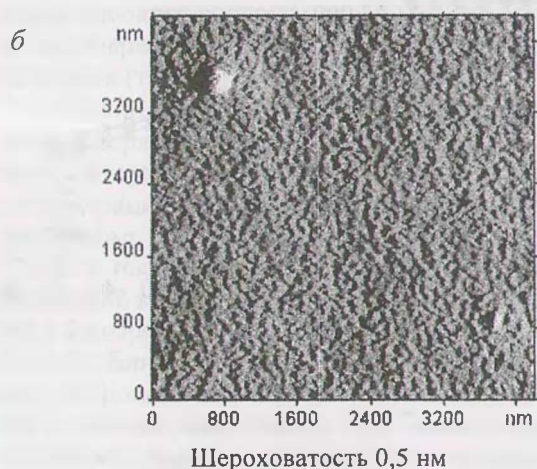
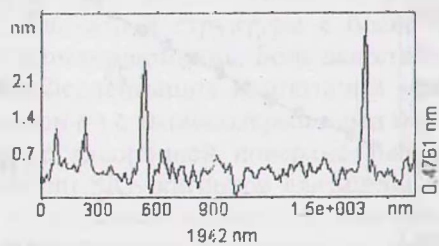
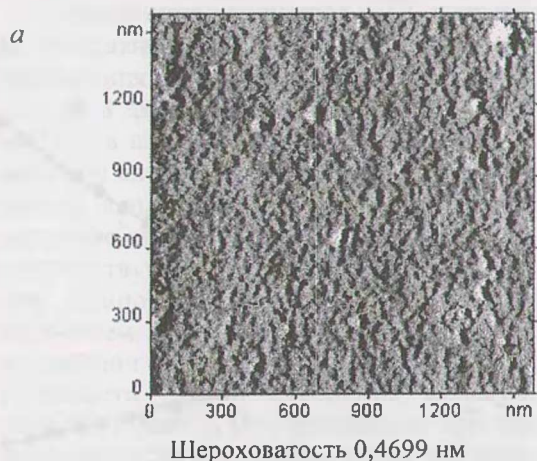


Рис. 2. Микрорельеф пленок: *a* – SiO₂; *б, в* – SiO₂ – TiO₂; *г* – SiO₂ – Al₂O₃

Литература

1. Zhai Jiwei, Yao Xi, Zhang Liangying. Characterization and optical propagation loss of sol-gel derived $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ films // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2000. – V. 33. – P. 3013–3017.
2. Dasen Ren, Xiaoli Cui, Jie Shen, Qun Zhang, Xiliang Yang, Zhuangjian Zhang. Study on the superhydrophilicity of the $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ thin films prepared by sol-gel method at room temperature // *J. Sol-Gel Science and Technology.* – 2004. – V. 29. – P. 131–136.
3. Xin Jiang, Ting Wang, You-wen Wang. Preparation of TiO_2 nanoparticles on the surface of SiO_2 in binary liquids // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2004. – V. 234. – P. 9–15.
4. Wenxiu Que, Sun Z., Zhou Y., Lam Y. L., Chan Y. C., Kam C. H. Optical and mechanical properties of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ /organically modified silane composite films prepared by sol-gel processing // *Thin Solid Films.* – 2000. – V. 359. – P. 177–183.
5. Суйковская Н. В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок. – Л.: Химия, 1971. – 199 с.
6. Шилова А. А., Чепик Л. Ф., Бубнов Ю. З. Свойства пленок, получаемых из растворов на основе тетраэтоксисилана в зависимости от технологических аспектов их формирования // *ЖПХ.* – 1998. – Т. 68, № 10. – С. 1608–1612.
7. Грязнов Р. В., Борило Л. П., Козик В. В., Шульпеков А. М. Тонкие пленки на основе SiO_2 и ZrO_2 , полученные из растворов // *Неорганические материалы.* – 2001. – Т. 37, № 7. – С. 828–831.
8. Мурашкевич А. Н., Бутько М. С., Жарский И. М. Оптические свойства SiO_2 -пленок, полученных золь-гель методом в присутствии модификаторов различной природы // *ЖПС.* – 2001. – Т. 68, № 5. – С. 605–611.
9. Мурашкевич А. Н., Вашина В. Г., Жарский И. М. Структурно-сорбционные свойства пленок SiO_2 // *Весті АН РБ. Сер. хім. навук.* – 2002. – № 1. – С. 10–15.
10. Мурашкевич А. Н., Камлюк Т. В., Жарский И. М. Изучение взаимосвязи состояния пленкообразователя в кремнийорганических композициях со структурными свойствами формируемых пленок // *Харьковская научная ассамблея, Международный научно-технический симпозиум «Функциональные покрытия на стеклах»*, Украина, г. Харьков, 21–26 апр., 2003.
11. Мурашкевич А. Н., Камлюк Т. В., Вашина В. Г., Сергеева О. Н., Жарский И. М. Исследование микрорельефа поверхности химически осажденных матриц SiO_2 – носителей функциональных элементов // 5-й Белорусский семинар по сканирующей зондовой микроскопии, Минск, 7–8 окт., 2002. – С. 80–85.
12. Мурашкевич А. Н., Камлюк Т. В., Вашина В. Г., Ялг А. Г., Жарский И. М. Корреляция структурных и оптических свойств пленочных матриц SiO_2 // *ЖПС.* – 2002. – Т. 69, № 4. – С. 523–528.
13. Пирютко М. М., Шмидт Ю. А. Состояние кремневой кислоты в растворе и методы ее колориметрического определения // *Известия АН БССР. Сер. хим. наук.* – 1953. – № 4. – С. 607–614.
14. Малявский Н. И., Чекунова Э. В., Александрова Г. К., Мартынычева Е. И. Комплексный метод анализа фазового состава высокополимеризованных силикатов / Московский инженерно-строительный институт им. В. В. Куйбышева. – М., 1985. – 27 с. – Деп. в ОНИИТЭхим. – г. Черкассы. 17.09.85. – № 1136хп // *РЖ: 19М. Химия.* – 1986. – № 8. – 8М261ДЕП. – С. 32.
15. Крутов В. И., Грушко И. М., Попов В. В. и др. Основы научных исследований / Под ред. В. И. Крутова, В. В. Попова. – М.: Высш. шк. – 1989. – 400 с.
16. Iler R. K. Isolation and characterization of particle nuclei during the polymerization of silicic acid to colloidal silica // *J. Colloid. Sci.* – 1980. – V. 75, №1. – P. 138–148.
17. Luo Siqiang and Tian Kairong. Low temperature synthesis of monolithic silica glass from the system $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl} - \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ by the sol-gel method // *J. of Non-Cryst. Solids.* – 1988. – V. 100. – P. 254–262.
18. Шабанова Н. А., Саркисов П. Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. – М.: ИКЦ Академкнига. – 2004. – 208 с.