

ионной силы) раствора, а также от природы фонового электролита. Поэтому представляло интерес определение значения термодинамической константы устойчивости  $\beta_0$ , отнесенной к раствору при  $I=0$  [6] и выраженной через активности ионов, которые участвуют в реакции комплексообразования. Для определения  $\beta_0$  можно воспользоваться известным уравнением, полученным на основе теории Дебая-Хюккеля и связывающим концентрационную константу  $\beta$  (см. таблицу) с  $\beta_0$  [5]:

$$\lg \beta = \lg \beta_0 + \Delta z_i^2 A_\gamma \frac{I^{1/2}}{1 + 4.9BI^{1/2}} + bI, \quad (5)$$

где  $\Delta z_i^2$  – алгебраическая сумма квадратов зарядов ионов, участвующих в реакции образования комплекса;  $A_\gamma$  и  $B$  – константы теории Дебая-Хюккеля [5];  $b$  – эмпирическая константа.

Графический анализ уравнения (5) в случае комплекса  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ , преобладающего в растворе, в координатах  $y=f(I)=\lg \beta - \Delta z_i^2 A_\gamma \frac{I^{1/2}}{1 + 4.9BI^{1/2}}$  с учетом полученных данных (см. таблицу) представлен на рис. 5. Наблюдается линейная зависимость, которая в случае перхлората, нитрата и хлорида натрия описывается соответственно уравнениями

$$y = 14.3 + 0.68I, \quad R^2 = 0.99;$$

$$y = 14.1 + 0.11I, \quad R^2 = 0.91;$$

$$y = 13.1 + 0.33I, \quad R^2 = 0.99,$$

где  $R^2$  – коэффициент корреляции.

Полученные значения  $\beta_0$  для растворов перхлората и нитрата натрия удовлетворительно совпадают. По нашим данным,  $\lg \beta_0$  составляет  $14.2 \pm 0.1$ . В случае хлорида натрия при концентрациях щелочи  $C_{\text{NaOH}} \leq 0.4$  моль·л<sup>-1</sup> образуются смешанные хлоридно-гидроксидные комплексы, поэтому экстраполяцию кривой 3 (рис. 5) не проводили. В этом случае полученная эмпирическая зависимость справедлива в области концентраций щелочи  $C_{\text{NaOH}} \geq 0.5$  моль·л<sup>-1</sup>.

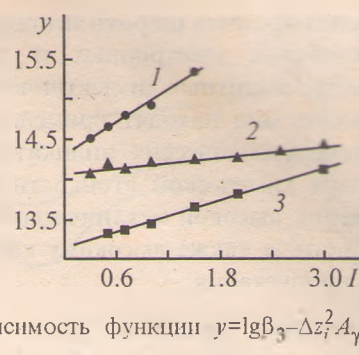


Рис. 5. Зависимость функции  $y = \lg \beta - \Delta z_i^2 A_\gamma \frac{I^{1/2}}{1 + 4.9BI^{1/2}}$  от ионной силы электролита  $I$ .

## Выводы

1. Исследование комплексообразования ионов свинца(II) в растворах перхлората, нитрата и хлорида натрия показало существенное влияние природы фонового электролита на значения констант устойчивости.

2. В случае хлорида натрия в области низких концентраций щелочи ( $\leq 0.4$  моль·л<sup>-1</sup>) в растворе присутствуют смешанные хлоридно-гидроксидные комплексы, а при более высоких концентрациях гидроксида натрия – гидроксидные комплексы свинца(II).

## Список литературы

- [1] Морачевский А.Г., Вайсгант З.И., Демидов А.И. Переработка вторичного свинцового сырья. СПб: Химия, 1993. 174 с.
- [2] Carell B., Olin A. // Acta chem. scand. 1960. V. 14. N 9. P. 1999–2008.
- [3] Schorsch G., Ingri N. // Acta chem. scand. 1967. V. 21. N 10. P. 2727–2735.
- [4] Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. Л.: Химия, 1985. 208 с.
- [5] Справочник химика. Т. 3 / Под ред. Б.П.Никольского. М.: Л.: Химия, 1964. 1005 с.
- [6] Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. шк., 1982. 320 с.

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА ПЛЕНОК SiO<sub>2</sub>, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА

© Е.А.Казаченок, Н.В.Богомазова, И.М.Жарский

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Поступило в Редакцию 8 апреля 1998 г.; после исправления в июле 1999 г.

С использованием методов ИК спектроскопии, оптической и растровой электронной микроскопии, а также электрохимических измерений проведены исследования и выявлены некоторые закономерности влияния температуры и продолжительности стадий термообработки на состав и дефектность пленок SiO<sub>2</sub>, полученных из растворов на основе тетраэтоксисилана.

Пленки диоксида кремния широко используются при создании различных электронных и других устройств в качестве защитных диэлектрических покрытий. В частности, они находят применение при создании жидкокристаллических индикаторов и дисплеев благодаря химической стойкости и стабильности во времени, высокой механической и электрической прочности, а также высокому коэффициенту оптического пропускания.

Технологии создания защитных покрытий на поверхности стеклопластин должны быть низкотемпературными ввиду невысокой температуры размягчения стекла. В настоящее время разработан ряд современных методов получения пленок  $\text{SiO}_2$ , включая плазмохимические [1], чисто химические [2]. Вместе с тем достаточно широко при формировании пленок  $\text{SiO}_2$ , в частности, на поверхности стеклопластин используется традиционное получение их из растворов гидролизующихся соединений, например тетраэтоксисилана (ТЭОС) [3]. Указанный метод включает три основные стадии: созревание кремнийорганического раствора, его нанесение на поверхность пластины и последующий ступенчатый отжиг при температурах 100–500°C. Параметры проведения последней стадии (в первую очередь температура) во многом определяют качество получаемой пленки, а именно количество и природу образующихся дефектов.

Цель настоящих исследований – изучение особенностей формирования пленок  $\text{SiO}_2$  толщиной порядка 100 нм на поверхности стеклопластин из растворов ТЭОС, в частности влияния температуры термообработки пластин на физико-химические свойства защитных пленок  $\text{SiO}_2$ , используемых в производстве жидкокристаллических устройств.

### Экспериментальная часть

В экспериментах пленки  $\text{SiO}_2$  формировали на поверхности стеклопластин (в некоторых случаях использовались другие подложки) по технологии, применяемой в производстве жидкокристаллических индикаторов в заводских условиях. Пленкообразующий раствор включал кроме ТЭОС и воды соляную кислоту и органические растворители (этиловый спирт и этилацетат). Кремнийорганический раствор наносили на стеклопластины методом окунания после предварительного созревания в течение 24 ч. Отжиг пластин проводили по технологии, близкой к практически реализуемой на одном из предприятий, выпускающем электронные устройства с жидкокристаллическими индикаторами, в две стадии: первая – 2 ч при 110°C, вторая – 1 ч в интервале температур 200–450°C (на базовом предприятии эта температура составляет 350°C). В некоторых экспериментах время термообработки варьировали с целью оценки возможности его уменьшения.

Исследования состава пленок  $\text{SiO}_2$  в зависимости от условия их формирования осуществляли методом ИК спектроскопии на подложках из монокристалла КВг на спектрометре Specord 75-IR. Время записи интервала 4000–400  $\text{см}^{-1}$  составляло 33 мин.

Дефектность полученных пленок изучали с использованием оптической и электронной микроскопии, а также электрохимическим методом. С целью визуализации дефектов при наблюдении поверхности пленки в микроскоп на образцы (стеклопластины с пленкой  $\text{SiO}_2$ ) напыляли слой электропроводящего покрытия  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ . Для микроскопических исследований использовали биологический оптический микроскоп марки МБИ-15 при увеличении 10–400. Эксперименты по изучению поверхности при увеличении 1000–2000 проводили на растровом электронном микроскопе РЭМ 100 У при ускоряющем напряжении 30 кВ. Электрохимические исследования дефектности пленок осуществлялись по методике [4] на подложках из монокристаллического кремния *n*-типа. В качестве вспомогательного использовали платиновый электрод. Электролит – растворы КСl различной концентрации. Отметим, что использование различных подложек обусловлено особенностями и разнообразием применяемых методов исследований пленок. Это не вносит значительных различий в свойства получаемых пленок, наносимых из растворов ТЭОС [5]. Кроме того, практический интерес представляли пленки на стеклопластинах, которые являются наиболее «неблагоприятными» (по сравнению с кремнием и бромидом калия) с точки зрения преобладания дефектов. Данные, полученные на монокристаллических полированных химически инертных подложках (Si, КВг), могут быть несколько идеализированы по абсолютным значениям, но, безусловно, достоверны для сравнительных оценок влияния параметров термообработки в рамках каждой серии на одной подложке.

Установлено, что плотность пленок  $\text{SiO}_2$ , отожженных при температуре 900°C, увеличивалась на 30% по сравнению с пленками, высушенными при 20°C. При этом плотность пленок достигала теоретической плотности аморфного  $\text{SiO}_2$  при температуре отжига около 450°C [6]. Плотность и дефектность пленок существенно зависят от их состава, в частности от наличия в них промежуточных продуктов химических превращений. Анализ ИК спектров сформированных пленок [7, 8] позволяет констатировать, что в тонких слоях (порядка 100 нм) на твердофазной подложке после недлительного подсушивания на воздухе пленки кремнийорганического раствора характеризуются практически полным протеканием гидролиза ТЭОС, о чем свидетельствует отсутствие в спектрах полосы поглощения в области частот валентных колебаний связей С–Н (см. таблицу, рис. 1).

Проведение первой стадии отжига (2 ч, 110°C) приводит к удалению остатков растворителей, входящих

в состав исходного раствора, а также процессу частичной поликонденсации. Это обуславливает значительное уменьшение интенсивности поглощения, соответствующего колебаниям связей Н-ОН и Si-ОН (рис. 1). Данные спектров пленок, подвергнутых двухступенчатому отжигу при различной температуре второй стадии (см. таблицу, рис. 2), позволяют констатировать, что при пониженных температурах (около  $200^\circ\text{C}$ ) пленки содержат большое количество молекул воды и характеризуются невысокой степенью протекания реакции поликонденсации. Увеличение температуры заключительной стадии отжига до  $300\text{--}350^\circ\text{C}$  приводит к исчезновению полосы поглощения в области валентных колебаний гидроксидных групп и появлению узкой полосы поглощения, характерной для молекул воды, координационно связанных с атомами кремния [9]. Основным же процессом на данной стадии является, по всей видимости, поликонденсация с образованием цепочек Si-O-Si. Кроме того, видоизменение полосы поглощения  $1150\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о процессах старения и совершенствования структуры пленок  $\text{SiO}_2$  [10]. При дальнейшем повышении температуры второй стадии термообработки до  $400^\circ\text{C}$  происходит практически полное протекание процессов поликонденсации и удаления молекул воды из пленки (см. таблицу, рис. 2), а также в большей мере совершенствуется структура пленки по сравнению с более низкотемпературными режимами отжига. Такие данные согласуются с исследованиями аналогичных систем [11]. При этом было отмечено исчезновение полос поглощения, обусловленных колебаниями связей Н-ОН и Si-ОН при температурах отжига пленок выше  $300^\circ\text{C}$ . Это может быть связано с интенсивным протеканием процессов гидролиза и поликонденсации в тонких слоях на твердофазной подложке при ограниченном содержании воды в пленкообразующем растворе. Аналогичные результаты описаны [12] для тонких пленок  $\text{SiO}_2$ , полученных плазмохимическим методом, в которых полоса поглощения, соответствующая связи Si-ОН ( $3600\text{ см}^{-1}$ ), исчезала уже при температурах подложки около  $100^\circ\text{C}$ .

Исследования влияния продолжительности стадий термообработки на состав пленок  $\text{SiO}_2$  показали, что длительность первой ( $100^\circ\text{C}$ ) и второй ( $400^\circ\text{C}$ ) стадий отжига можно уменьшить вдвое без значительных изменений в составе получаемой пленки.

Одним из видов технологического брака, существенно снижающего выход годных изделий и увеличивающего потребляемую мощность при эксплуатации приборов, в производстве жидкокристаллических индикаторов является дефектность защитной диэлектрической пленки  $\text{SiO}_2$ . Она может проявляться в нарушении сплошности пленки, ее неровности, а также в образовании ряда макро- и микродефектов (пор, трещин, включений, выпуклостей и др.). Осо-

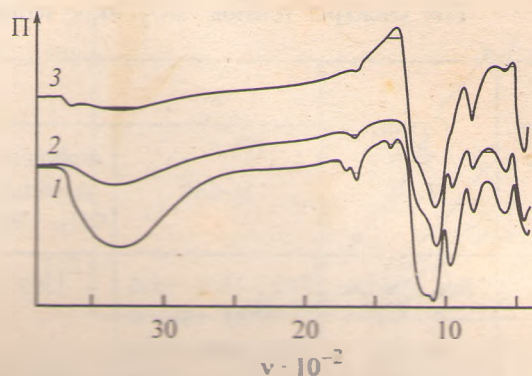


Рис. 1. ИК спектры пленок  $\text{SiO}_2$  на различных стадиях термообработки.

П – пропускание,  $\nu$  – волновое число ( $\text{см}^{-1}$ ); то же для рис. 2.

1 – без термообработки; отжиг: 2 – 1 ч,  $110^\circ\text{C}$ ; 3 – 1 ч,  $110^\circ\text{C}$  + 1 ч,  $350^\circ\text{C}$ .

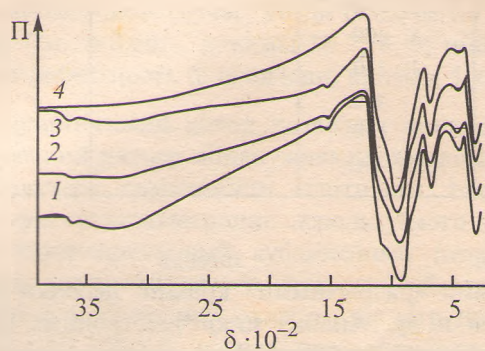



Рис. 2. ИК спектры пленок  $\text{SiO}_2$ , термообработанных в две стадии.

Первая стадия – 2 ч,  $110^\circ\text{C}$ ; вторая стадия – 1 ч, температура ( $^\circ\text{C}$ ): 1 – 200, 2 – 300, 3 – 350, 4 – 400.

бую опасность представляют не одиночные дефекты, а их локализованные ассоциаты. Для обнаружения тенденций в изменении плотности и вида дефектов при варьировании параметров термообработки пленки были проведены микроскопические исследования поверхности сформированных пленок. Методом оптической микроскопии обнаружено, что поверхностная плотность оптически наблюдаемых (увеличение  $150\text{--}200$ ) дефектов уменьшается почти на порядок (от  $0.98$  до  $0.1\%$ ) при повышении температуры второй стадии термообработки от  $200$  до  $450^\circ\text{C}$ . При этом средний размер таких образований уменьшается от  $33$  до  $15\text{ мкм}$ . Однако исследования поверхности пленок методом растровой электронной микроскопии показали, что выявленные образования, регистрируемые в оптическом микроскопе как однородные светопоглощающие участки, представляют собой неоднородные дефектонасыщенные области. Эти области включают отдельные дефекты различного вида и топологии: выпуклые «наросты», очерченные рельефной поверхностью, впадины и трещины различной

ИК спектры пленок SiO<sub>2</sub>, полученных при различных параметрах термообработки

№ режима	Отжиг: τ, ч; T, °C	Максимум полосы поглощения, см <sup>-1</sup>					
		H-OH	деформационные CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub>	Si-O-Si (плечо)	Si-OH	Si-O-Si	деформационные 
1	Без отжига	3330, 1700, 1630	1393	1143	952	1074, 800, 570	474
2	2; 110	3330, 1630	-	1160	950	1070, 800, 580	436
3	2; 110	3310, 3650, 1624	-	1160	956	1060, 796, 567	454
4	1; 200				(плечо)		
4	2; 110	3640, 1614	-	1160	950	1060, 798, 565	430
4	1; 300				(плечо)		
5	1; 110	3640, 1625	-	1180	960	1076, 800, 570	430
5	1; 300				(плечо)		
6	2; 110	3650, 1630	-	1143	952	1074, 800, 570	470
6	1; 350				(плечо)		
7	2; 110	-	-	1170	-	1070, 800, 554	445
7	1; 400						
8	1; 110	-	-	1200	-	1075, 802, 565	446
8	1; 400						
9	2; 110	-	-	1170	-	1075, 800, 560	445
9	0.5; 400						

глубины, иногда с неровными «разрывными» краями, цепочки мелких кратеров и др. Анализ микроэлектронных изображений поверхности пленок, а также формы видеосигналов, полученных в режиме топологического контраста, показывает, что с увеличением температуры второй стадии отжига рельефность дефектов уменьшается (рис. 3). При этом уменьшаются не только горизонтальные размеры дефектов, но и вертикальные, а именно глубина трещин, впадин и выпуклостей, что в большей степени определяет защитные свойства исследуемых пленок. Наиболее опасными являются сквозные дефекты, протяженность которых превышает или приближается к толщине пленок. В то же время чрезмерные выпуклости могут обуславливать растрескивание и отслоение электропроводящего покрытия, наносимого на SiO<sub>2</sub>, что ухудшает работу индикатора. Пленки, термообработанные при 450°C, по нашим данным, содержат незначительное количество дефектонасыщенных областей, которые практически не включают элементов с отрицательным градиентом вертикального размера (трещины, впадины и т.п.). Следует отметить, что вид дефектонасыщенных областей при варьировании параметров термообработки сохраняется: в большинстве случаев они представляют собой отдельные микродефекты на куполообразных наростах и отслоениях пленки, что согласуется с предполагаемым характером поля упругих напряжений, которые могут возникать в исследуемых пленках в результате на-

личия примесей и загрязнений на поверхности стекла, а также возможного присутствия ассоциатов фазы диоксида кремния, образующихся в объеме кремнийорганического раствора при его созревании и нанесении [13].

Отрицательно на защитных свойствах пленок SiO<sub>2</sub> сказывается наличие в них сквозных пор, создающих каналы ионной проводимости при попадании влаги в индикатор. Подобные дефекты в диэлектрических пленках выявляли достаточно надежным электрохимическим методом [4]. Полученные вольт-амперные характеристики (ВАХ) электрохимической системы, включающей исследуемую пленку в структуре полупроводник-диэлектрик-электролит (ПДЭ-структура), имеют асимметричный характер, т.е. токи при обратных смещениях имеют значения на несколько порядков ниже, чем при прямых. Это указывает на отсутствие в сформированных пленках пор диаметром более 1 мкм. Сравнение ВАХ для различных образцов свидетельствует о существенном уменьшении плотности тока ПДЭ структуры при увеличении температуры второй стадии отжига пленок (рис. 4). Это может быть связано с повышением степени протекания целевых физико-химических процессов: гидролиза, конденсации, полимеризации, удаления побочных продуктов и растворителей, уплотнения и совершенствования структуры пленки. Эти результаты хорошо согласуются с данными ИК спектроскопии и сведениями других исследователей [14]. Обращает на себя внимание тот факт, что двукратное умень-



Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения (1а, 1б) в форма видеосигнала (2а, 2б) поверхности пленок SiO<sub>2</sub>. Температура второй стадии обработки (°C): 1а, 2а – 350; 1б, 2б – 450.

шение времени первой стадии увеличивает дефектность пленок, а подобное сокращение второй стадии – несколько уменьшает, хотя ИК спектры имели аналогичный вид.

Возможно, эти данные могут указывать на равнозначное влияние химических (полнота протекания гидролиза и конденсации) и физических (уплотнение структуры, образование и «залечивание» дефектов) факторов на разных стадиях термообработки на защитные свойства пленок. Низкотемпературная стадия термообработки пленки ответственна как за полное протекание всех химических процессов, приводящих к образованию пленки SiO<sub>2</sub> в оптимальном кинетическом режиме (продолжительный отжиг при невысокой температуре), так и за образование структуры с наименьшим количеством дефектов.

Вторая стадия отжига способствует совершенствованию, уплотнению уже практически сформированной структуры, что требует недлительного, но достаточно интенсивного термостимулирующего воздействия.

Таким образом, данные анализа химического состава пленки не являются достаточными для выводов о защитных свойствах (плотности, дефектности),

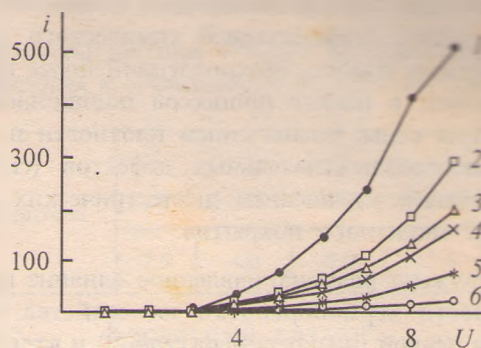


Рис. 4. ВАХ ПДЭ структуры, включающей пленки SiO<sub>2</sub>, термообработанные в различных режимах.

$i$  – плотность тока (мкА·мм<sup>-2</sup>),  $U$  – напряжение (В). Первая стадия – 2 ч, 110°C; вторая стадия – время (ч), температура (°C): 1 – 1, 200; 2 – 1, 300; 3 – 1, 350; 4 – 1, 400; 5 – 1, 450; 6 – 0.5, 450.

как в исследуемом случае, когда близкие по составу пленки (см. таблицу, режимы № 7, 8, 9) имеют различную дефектность (аналогично кривым 5, 6 рис. 4).

Электрохимический метод позволяет конкретизировать средний размер обнаруживаемых сквозных пор по характеру зависимости плотности тока ПДЭ структуры от концентрации используемого электролита. Зафиксированный сублинейный (несильный) характер этой зависимости, приведенный для одного из образцов, позволяет отнести диаметр пор к интервалу 100–1000 Å (пленка термообработана в режиме 2 ч, 110°C + 0.5 ч, 450°C; прямое смещение 6 В):

Концентрация KCl, мас%	1.27	2.54	12.7	25.4
Плотность тока	12.2	14.0	17.1	18.4
ПДЭ структуры, мкА·см <sup>-2</sup>				

В случае таких незначительных размеров пор плотность тока слабо зависит от концентрации электролита, поскольку электрическая проводимость раствора в капилляре определяется высокой электрической проводимостью тонких слоев, примыкающих к стенкам и обогащенных ионами в результате образования двойного электрического слоя на границе раздела диэлектрик–электролит [4].

### Выводы

1. Исследования пленок SiO<sub>2</sub>, полученных из растворов тетраэтоксисилана, с использованием ИК спектроскопии, оптической и растровой микроскопии, а также электрохимических измерений позволили зафиксировать тенденцию к улучшению защитных свойств и совершенствованию структуры пленок SiO<sub>2</sub> толщиной порядка 100 нм, нанесенных на стеклопластину, при увеличении температуры второй стадии термообработки пленки кремнийорганического раствора от 200 до 450°C.

2. Отмеченное совершенствование пленок SiO<sub>2</sub> характеризуется: стабилизацией химического состава формируемых пленок, обусловленной более полным протеканием в пленке процессов поликонденсации и удаления воды; уменьшением плотности и размеров наиболее нежелательных дефектов (сквозных пор, трещин); улучшением диэлектрических характеристик защитного покрытия.

3. Обнаружено разнонаправленное влияние продолжительности термообработки на свойства пленок SiO<sub>2</sub> для первой (низкотемпературной) и второй стадий. Полученный результат, по нашим данным, обусловлен микродефектностью пленки, усиливающейся при недостаточной продолжительности низкотемпературной стадии термообработки, и не связан с различиями в химическом составе пленок.

#### Список литературы

- [1] Рубцов Н.М., Зарарьин В.И., Спектор В.Н. Диэлектрические материалы в электронике. М.: Изд-во АН СССР, 1991. 57 с.
- [2] Ратнов А.Г., Рубцов Н.М., Темчин С.М. и др. // Микроэлектроника. 1996. Т. 25. № 1. С. 32–40.
- [3] Просветление оптики / Под ред. Н.В.Гребенщикова. М.: Гостехиздат, 1946. 213 с.
- [4] Фогель В.А. // Электрон. техника. Полупроводниковые приборы. 1971. Вып. 1(58). С. 87–93.
- [5] Прихидько Н.Е., Борисенко А.И., Ченюк Л.Ф. и др. // Вопросы радиоэлектроники. Технология производства и оборудование. 1970. Вып. 1. С. 20–25.
- [6] Keddie J.L., Giannelis E.P. // J. Am. Ceram. Soc. 1990. V. 73. N 10. P. 3106–3110.
- [7] Панасюк Г.П., Амбарцумян С.Г., Будова Г.П. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1988. Т. 24. № 5. С. 775–779.
- [8] Беллами Г. ИК спектры молекул. М.: ИЛ, 1957. 444 с.
- [9] Mackens V., Merkt V. // Thin Solid Films. 1982. V. 97. N 2. P. 53–61.
- [10] Золотарев В. // ЖПС. 1972. Т. 16. № 2. С. 331–338.
- [11] Мальчик А.Г., Борило Л.П., Козик В.В. // ЖПХ. 1996. Т. 69. № 2. С. 224–227.
- [12] Домашевская Э.П., Макеева Н.Н., Терехов В.А. и др. // Неорган. материалы. 1995. Т. 31. № 3. С. 333–336.
- [13] Козлитин А.И., Колобов Н.А., Масловский В.М. и др. // Электрон. техника. Микроэлектроника. 1989. Вып. 5 (134). С. 14–17.
- [14] Bourrie D.B. // Chem. Mater. 1990. V. 2. N 5. P. 576–581.

Журнал прикладной химии. 1999. Т. 72. Вып. 10

УДК 546.287

## СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ В РАЗЛИЧНЫХ РЕАКЦИОННЫХ СРЕДАХ, ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© В.А.Свидерский, М.Г.Воронков, С.В.Клименко, В.С.Клименко

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»  
Институт органической химии СО РАН, Иркутск

Поступило в Редакцию 26 января 1998 г.; после исправления в июле 1999 г.

*Изучены термозволюция истинной плотности и полиморфные превращения аморфного диоксида кремния, полученного методом золь-гель процесса из тетраэтоксисилана, в зависимости от природы реакционной среды и отношения реагентов H<sub>2</sub>O–Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>. Природа реакционной среды (органического растворителя) на стадии получения SiO<sub>2</sub> относится к числу важнейших параметров для управления полиморфными превращениями и эволюцией плотности SiO<sub>2</sub> при термообработке до 1573 К.*

Основой золь-гель метода получения оксидов металлов и неметаллов из соответствующих алкоксидов являются реакции гидролиза и конденсации. Направленное регулирование свойств образующихся оксидов обусловлено именно этими процессами [1]. К параметрам, определяющим протекание указанных реакций, относятся: тип алкоксида, количество и природа катализатора, отношение вода/алкоксид η, концентрация реагентов в системе. Влияние природы

органического растворителя и температуры реакции, по мнению некоторых авторов, имеет «вторичный эффект» [2]. Тем не менее влияние всех этих условий золь-гель процесса (особенно природы реакционной среды) на свойства образующихся оксидов изучено недостаточно. Известно, что поведение порошкообразных оксидов при термообработке и сопутствующих ей полиморфных превращениях зависит в основном от структурных и текстурных особенностей,