

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.284-546.87

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{—Bi}_2\text{O}_3$

© 2014 г. Л. П. Борило*, А. Г. Мальчик**, С. А. Кузнецова*, В. В. Козик***, А. В. Заболотская*

*Национальный исследовательский Томский государственный университет

**Юргинский технологический институт

(филиал Национального исследовательского Томского политехнического университета)

E-mail: onm@xf.tsu.ru, ale-malchik@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.03.2014 г.

Разработаны составы пленкообразующих растворов для синтеза пленок на основе системы $\text{SiO}_2\text{—Bi}_2\text{O}_3$ (содержание Bi_2O_3 10–90 мол. %). Полученные пленки характеризуются высокой диэлектрической проницаемостью (2.43–7.89). Показано влияние количественного соотношения SiO_2 и Bi_2O_3 в пленках и порошках на их фазовый состав, кислотно-основные свойства поверхности, показатель преломления и диэлектрическую проницаемость.

DOI: 10.7868/S0044457X14100031

Развитие современной электронной техники и оптической промышленности связано с широким использованием тонкопленочных материалов на основе оксида кремния(IV) [1–4]. Не ослабевает интерес исследователей и к изучению двойной оксидной системы $\text{SiO}_2\text{—Bi}_2\text{O}_3$ [5–7]. Это обусловлено уникальными оптическими, электрофизическими и теплофизическими свойствами материалов на основе $\text{SiO}_2\text{—Bi}_2\text{O}_3$. Благодаря высокой диэлектрической постоянной они используются при создании диэлектрических слоев, в качестве фоторефрактивного материала в устройствах записи и обработки информации, в тонкопленочных конденсаторах и т.д. [8, 9]. Среди многочисленных методов получения тонких пленок на основе системы $\text{SiO}_2\text{—Bi}_2\text{O}_3$ выделяется золь-гель метод [7], позволяющий получать тонкопленочные материалы с воспроизводимыми результатами и имеющий ряд преимуществ: высокую степень гомогенизации исходных компонентов, упрощенную технологическую схему синтеза, низкие энергозатраты [10]. Известно, что для формирования пленкообразующих коллоидных растворов, из которых можно получать пленки системы $\text{SiO}_2\text{—Bi}_2\text{O}_3$, обычно используют тетраэтоксисилан и гидролизующиеся соединения Bi^{3+} [11]. Недостатком таких растворов является их низкая стабильность во времени. Авторы работы [7] предлагают повышать стабильность золь-гелей введением в них в качестве стабилизатора ацетилацетона. Однако применение органического стабилизатора может приводить к зауглероживанию пленок $\text{SiO}_2\text{—Bi}_2\text{O}_3$ и снижать воспроизводимость их свойств.

Цель настоящей работы — разработка составов стабильных спиртовых пленкообразующих растворов на основе нитрата висмута(III), тетраэтоксисилана и соляной кислоты для получения тонких пленок $\text{SiO}_2\text{—Bi}_2\text{O}_3$ (содержание Bi_2O_3 10–90 мол. %) и установление взаимосвязи между составом пленок и их характеристиками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения пленок использовали пленкообразующие растворы (ПОР), которые готовили на основе этанола, тетраэтоксисилана (ТЭОС), пятиводного нитрата висмута(III) и соляной кислоты. Концентрация $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и ТЭОС составляла 0–0.3 моль/л, pH ПОР — 1. Анализ пленкообразующей способности ПОР и их стабильности во времени проводили на основании данных вискозиметрии. Вязкость исследуемых растворов измеряли при комнатной температуре на стеклянном вискозиметре типа ВПЖ-2 с диаметром капилляров 0.56–1.15 мм.

Изучение физико-химических процессов формирования пленок и определение температурных режимов их синтеза из ПОР проводили на основании данных термического анализа высушенных ПОР, который выполняли на дериватографе системы Паулик–Паулик–Эрдей на воздухе в интервале температур 298–1273 К. В качестве индифферентного вещества использовали оксид алюминия.

Пленки из ПОР получали на подложках из монокристаллического кремния методом центрифугирования со скоростью вращения центрифуги 2000–4000 об/мин. Термическую обработку полу-

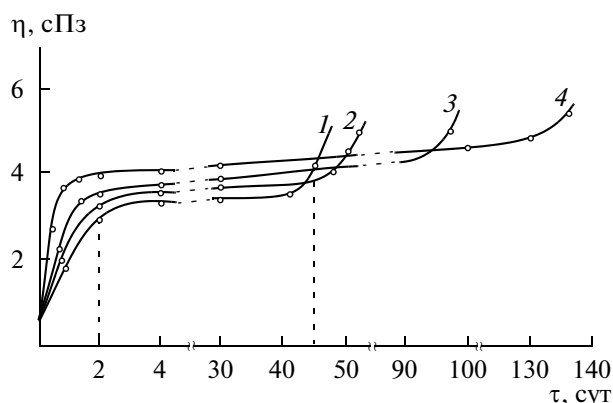


Рис. 1. Зависимость вязкости ПОР ТЭОС с нитратом висмута(III) от времени:

1 – без нитрата висмута(III), 2 – 10, 3 – 50, 4 – 90 мол. % Bi_2O_3 .

ченных пленок проводили в сушильном шкафу при 333 К и в муфельной печи при 1273 К.

Фазовый состав пленок системы $\text{SiO}_2\text{--Bi}_2\text{O}_3$ изучали с помощью дифрактометра ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $2\theta = 2$ град/мин). Оптические свойства пленок исследовали на эллипсометре ЛЭФ-3. Электрофизические свойства определяли с помощью измерительной установки Е7-8. Адгезию пленок измеряли с использованием микротвердомера ПМТ-3. Кислотно-основные свойства образцов изучали рН-метрическим методом, позволяющим оценить интегральную кислотность поверхности по изменению значений рН водной суспензии образцов во времени [12, 13]. Эксперимент выполняли с использованием мультитеста типа 673М с комбинированным электродом ЭСК-10601/7.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование подкисленных этанольных растворов $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в диапазоне концентраций соли 0.03–0.30 моль/л и соляной кислоты 0.44 моль/л показало, что они не обладают пленкообразующей способностью. Вязкость данных растворов не достигает необходимого значения для пленкообразования из-за низких концентраций соли в растворе, а при высоких концентрациях соли – из-за протекания гидролиза до выпадения осадка. Однако при введении $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в подкисленный этанольный раствор ТЭОС гидролиз замедляется, выпадения осадка не наблюдается, что указывает на участие ионов висмута(III) в процессах гидролиза и поликонденсации ТЭОС. Как видно из рис. 1, добавка $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ расширяет временную область пригодности ПОР для получения пленок до 130 сут (срок годности ПОР на основе ТЭОС составляет 45 сут [14]). Добавление $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в ПОР на основе ТЭОС и увеличение содержания соли приводят и к повышению вязкости раствора. Процессы формирования в ПОР при этом не изменяются, о чем свидетельствует характер изменения их вязкости во времени (рис. 1, кривые 1–4). Известно [14, 15], что этанольный раствор ТЭОС обладает пленкообразующей способностью за счет образования мицелл из макромолекул полисилоксанов, для которых характерен электростатический фактор устойчивости. Введение в раствор $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, видимо, ведет к повышению агрегативной устойчивости мицеллы. Увеличение кислотности ($C_{\text{HCl}} > 0.44$ моль/л) ПОР на основе ТЭОС– $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ повышает скорость процесса поликонденсации и снижает временную область пригодности ПОР для получения оксидных пленок.

Таблица 1. Результаты рентгенофазового анализа исследуемых составов системы $\text{SiO}_2\text{--Bi}_2\text{O}_3$

$\text{SiO}_2\text{--Bi}_2\text{O}_3$ (10 мол. %)			$\text{SiO}_2\text{--Bi}_2\text{O}_3$ (90 мол. %)	
образец <i>d</i> , нм	база данных SiO_2 <i>d</i> , нм (<i>I</i> , %)	база данных Bi_2O_3 <i>d</i> , нм (<i>I</i> , %)	образец <i>d</i> , нм (<i>I</i> , %)	база данных $\text{Bi}_{12}\text{Si}_{20}$ <i>d</i> , нм (<i>I</i> , %)
4.1975	4.2734 (100.0)		4.2003 (70.1)	4.2422 (59.7)
4.1123	4.1103 (100.0)		4.0975 (34.5)	4.1329 (36.7)
3.7901	4.0586 (60.3)		3.1890 (89.2)	3.2008 (88.0)
3.8244	3.8245 (100.0)		2.6958 (100.0)	2.7549 (100.0)
2.7508		2.7631 (100.0)	2.5117 (11.4)	2.5122 (12.8)
2.6183		2.6901 (71.4)	1.5231 (26.7)	1.5229 (24.5)
1.6341		1.6656 (33.6)	1.3887 (81.3)	1.2161 (78.69)
1.5673	1.8211 (75.4)			
1.4561		1.4613 (27.0)		
1.2348		1.2348 (10.2)		
1.2161		1.2161 (23.5)		
1.0372		1.0497 (10.7)		
1.0118	1.0119 (20.1)			

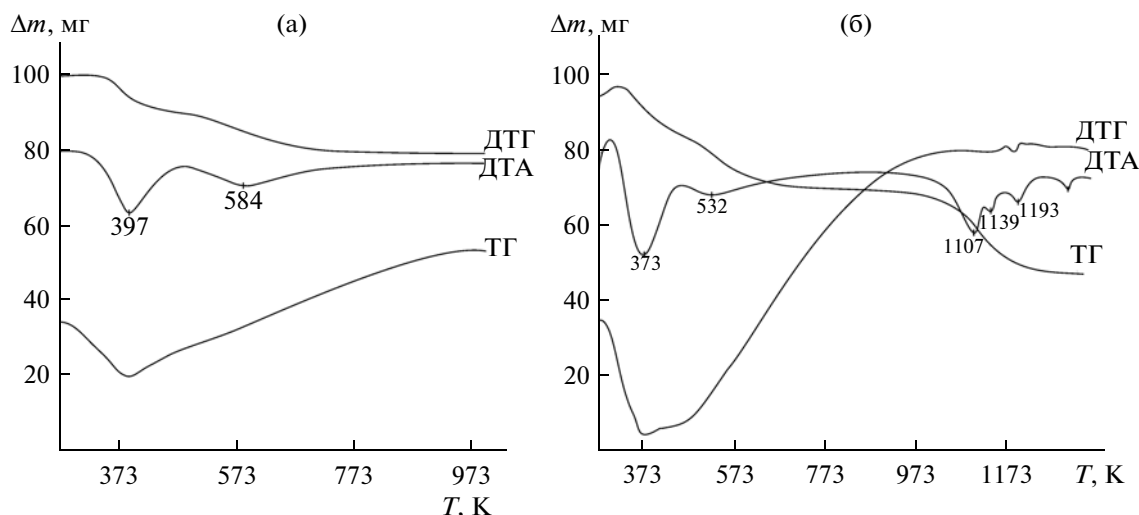


Рис. 2. Термограммы разложения ПОР ТЭОС с нитратом висмута(III): а – 10 мол. % Bi_2O_3 ; б – 85 мол. % Bi_2O_3 .

Физико-химические процессы формирования пленок $\text{SiO}_2\text{--Bi}_2\text{O}_3$ (10–90 мол. % Bi_2O_3) при термической деструкции высушенных ПОР отличаются от процессов формирования пленок SiO_2 [15]. Изменение концентрации нитрата висмута(III) в ПОР оказывает влияние на стадийность разложения, что может быть связано с образованием пленок различных составов. Например, при содержании в пленке 10 мол. % Bi_2O_3 , согласно результатам рентгенофазового анализа (табл. 1), после термической обработки высушенных ПОР образуется смесь двух оксидов, а на термограмме наблюдаются две стадии разложения высушенного ПОР (рис. 2а). Первый этап разложения в области температур 333–473 К характеризуется эндотермическим эффектом с низкой энергией активации в 45.5 кДж/моль, которая была рассчитана по методу Горовица–Метцгера [16]. В этой области температур удаляются молекулы кристаллизационной и адсорбированной воды. Значение энергии активации второго этапа разложения (103.1 кДж/моль) указывает на химическую деструкцию ПОР, протекающую с эндотермическим эффектом (рис. 2а). Ход кривой ТГ свидетельствует об окончании разложения ПОР при температуре 673 К.

Увеличение содержания Bi_2O_3 в системе $\text{SiO}_2\text{--Bi}_2\text{O}_3$ до 90 мол. % приводит к росту количества стадий термического разложения ПОР и к изменению фазового состава пленок от смеси двух оксидов до силиката состава $\text{Bi}_{12}\text{Si}_{20}$. Как видно из рис. 2б, разложение высушенного ПОР, содержащего 85 мол. % Bi_2O_3 , протекает в три стадии, сопровождающиеся эндотермическими эффектами. На первой стадии ($T = 295\text{--}423$ К) удаляются молекулы кристаллизационной и адсорбированной воды с энергией активации 43.3 кДж/моль.

Дальнейшее нагревание приводит к деструкции химически связанных молекул этилового спирта и нитрат-ионов. Энергии активации этих процессов составляют от 110.8 до 410.0 кДж/моль. Результаты РФА (табл. 1) указывают на образование при $T = 1173$ К силиката висмута(III).

Исследование кислотности поверхности образцов показало, что в зависимости от содержания оксида висмута(III) возможно получение сложных оксидов и силикатов с рН водной суспензии в момент адсорбционно-электрохимического равновесия 5–8 (рис. 3, а). Уменьшение кислотности при

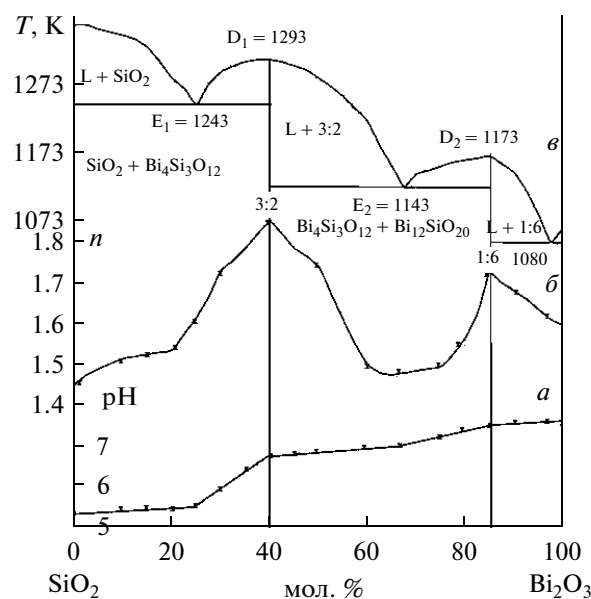


Рис. 3. Диаграмма состав–свойство для системы $\text{SiO}_2\text{--Bi}_2\text{O}_3$: а – кислотность (рН); б – показатель преломления; в – фазовая диаграмма состояния.

Таблица 2. Свойства пленок системы $\text{SiO}_2\text{--Bi}_2\text{O}_3$

Свойство	Содержание Bi_2O_3 в пленке, мол. %								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Диэлектрическая проницаемость, ϵ	2.43	3.98	4.21	4.62	5.61	4.02	5.83	6.51	7.89
Сила адгезии, F , кг/мм ²	0.99	0.99	0.99	0.98	0.99	0.99	0.98	0.99	0.99

введении в SiO_2 менее кислотного Bi_2O_3 протекает скачкообразно. При сравнении фазовой диаграммы состояния $\text{SiO}_2\text{--Bi}_2\text{O}_3$ (рис. 3, в) с ходом кривой зависимости $\text{pH}_{\text{суспензии}}$ —состав (рис. 3, а) видно, что точкам излома кислотности системы соответствуют экстремальные точки фазовой диаграммы, характеризующие эвтектики E_1 и E_2 , а также химические соединения D_1 ($\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$) и D_2 ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$). На образование химических соединений указывают и экстремальные значения показателя преломления тонких пленок (рис. 3, б), содержащих 40 и 85 мол. % Bi_2O_3 .

Полученные из ПОР пленки системы $\text{SiO}_2\text{--Bi}_2\text{O}_3$ различного состава обладают высокой адгезией к кремниевым подложкам и высокой диэлектрической проницаемостью (табл. 2). Показатель преломления пленок зависит от их фазового состава (рис. 3, б, в). Максимальным значением показателя преломления при одинаковой толщине характеризуются пленки состава $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (1.85) и $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (1.73). Показатели преломления пленок, представляющих собой смесь оксидов $\text{SiO}_2\text{--Bi}_2\text{O}_3$, принимают значения от 1.53 до 1.64.

Таким образом, в настоящей работе определены составы ПОР на основе ТЭОС— $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ с добавлением соляной кислоты, позволяющие увеличить временную область пригодности ПОР и получать золь-гель методом оксидные пленки. Получены диэлектрические тонкопленочные материалы на основе системы $\text{SiO}_2\text{--Bi}_2\text{O}_3$ и показана взаимосвязь между составом и свойствами пленок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaur S., Singh K.O., Kaundal R.S. et al. // *As. J. Appl. Sci.* 2013. V. 1. I. 3. P. 99.
2. Kozik V.V., Khalipova O.S., Kuznetsova S.A. et al. // *Doklady Chemistry*. 2012. V. 444. Pt. 1. P. 120.
3. Петровская Т.С., Борило Л.П. // *Стекло и керамика*. 2012. № 1. С. 25.
4. Kozik V.V., Brichkov A.S., Brichkova V.Yu. et al. // *Doklady Chemistry*. 2012. V. 445. Pt. 2. P. 155.
5. Wong-Ng W., Roth R.S., Vanderah T.A., Mcmurdie H.F. // *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 2001. V. 106. № 6. P. 1097.
6. Денисов В.М., Иртыго Л.А., Денисова Л.Т. // *Физика тв. тела*. 2011. Т. 53. № 10. С. 2069.
7. Клебанский Е.О., Кудзин А.Ю., Пасальский В.М. и др. // *Физика тв. тела*. 1999. Т. 41. № 6. С. 1003.
8. Верещагин В.И., Козик В.В., Сырямкин В.И. и др. *Полифункциональные неорганические материалы на основе природных и искусственных соединений*. Томск: Изд-во Томск. гос. ун-та, 2002. С. 159–185.
9. Kobozev O.V., Mandel A.E., Shandarov S.M. et al. // *QUANTUM ELECTRON*. 2000. V. 30 (6). P. 514.
10. Андрианов Н.Т. // *Стекло и керамика*. 2003. № 10. С. 17.
11. Slizhov Yu.G., Matveeva T.N., Minakova T.S. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2012. V. 86. № 3. P. 463.
12. Минакова Т.С. *Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел: Уч. пособие*. Томск: Изд-во Томск. гос. ун-та, 2007. 284 с.
13. Суйковская А.В. *Химические методы получения тонких прозрачных пленок*. Л.: Химия, 1971. 200 с.
14. Борило Л.П. *Тонкопленочные неорганические наносистемы*. Томск: Изд-во Томск. гос. ун-та, 2003. С. 91.
15. Mal'chik A.G., Borilo L.P., Kozik V.V. // *Russ. J. Appl. Chem.* 1996. V. 69. № 2. P. 198.
16. Филалко М.Б. *Неизотермическая кинетика в термическом анализе*. Томск: Изд-во Томск. гос. ун-та, 1981. 110 с.