

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНИЯ

П. С. Яночкин, А. С. Русыкин, М. И. Москвичев

Учреждение образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины», Республика Беларусь

Научный руководитель В. Е. Гайшун

Введение. Золь-гель процесс является базисом для перспективной и развивающейся технологии изготовления различных функциональных материалов: порошков, покрытий, керамики, стекол – которые могут быть использованы в различных областях производственной и научной деятельности. Оптика, оптоэлектроника, наноэлектроника, металлургия, медицина – это лишь некоторые направления возможного применения материалов, полученных золь-гель методом.

В ходе работы была отработана золь-гель методика приготовления пленкообразующих растворов на основе органических соединений кремния, исследована зависимость времени созревания золя от исходного состава, влияние типа катализатора на созревание и стабильность золя, а также исследована поверхность полученных тонкопленочных покрытий с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47.

Методика эксперимента и его результаты. В очищенном мерном стакане смешивали тетраэтилоортосиликат (ТЭОС) и абсолютный этиловый спирт (99,5 %). Полученную смесь перемешивали до полного растворения ТЭОС в этиловом спирте. В другом мерном стакане смешивали дистиллированную воду и катализатор – кислоту до полного растворения. Затем содержимое стаканов смешивали. В результате экзотермической реакции гидролиза содержимое стакана нагревается до 50–60 °С. Через 40–60 мин смесь остывала до комнатной температуры. Полученный золь выдерживали при комнатной температуре для созревания последнего в течение 1–3 недель.

Как известно, пленкообразующий раствор обладает способностью формировать прочные и однородные покрытия только после определенного времени выдержки. Это время зависит непосредственно от состава и соотношения компонент. Во время «созревания» золя в нем протекают одновременно (при кислотном катализаторе) процессы гидролиза и поликонденсации [1]. Скорость протекания этих реакций существенно зависит от состава золя. Поэтому влияние мольного отношения анализировалось на основании изучения поведения зольей различного состава после их выдержки при комнатной температуре. При увеличении времени созревания золя толщина пленок увеличивается и составляет величину в диапазоне 0,1–0,2 мкм.

Вязкость раствора, подвергающегося гидролизу и поликонденсации, зависит от времени и связана с размером частиц. Чем больше молекулы, тем выше вязкость. Таким образом, любое изменение параметров переработки, которое вызывает рост видимого размера частиц, повышает вязкость [2]. Например, золь-гельные образцы

кремнезема с катализатором-кислотой имеют более высокую вязкость растворов, чем нейтральные или с катализатором-основанием. В табл. 1 представлена зависимость времени созревания раствора от исходного состава золя.

Свежеприготовленный раствор, совершенно свободный от следов кислоты, при нанесении его на поверхность стекла испаряется без всякого осадка. Только после созревания растворы становятся годными для образования пленок.

Таблица 1

**Зависимость времени созревания раствора
от исходного состава золя**

Моль H ₂ O/Моль ТЕОС	Время созревания раствора
10,8	менее 3 ч
6,2	12 ч
4,0	24 ч
2,7	5 дней
2,0	15 дней
1,6	20 дней

Процесс созревания этих растворов может длиться от нескольких часов до нескольких месяцев. Время созревания раствора может быть сокращено введением в растворы катализаторов – незначительных добавок кислот, аммиака или органических аминов (пиридина, анилина и т. д.). Наличие кислоты в растворе определяет не только скорость процесса созревания, но и качество получаемых пленок (табл. 2).

Таблица 2

**Зависимость качества поверхности пленки
от содержания кислоты в растворе**

Содержание HNO ₃ , мл/100 мл раствора	Качество пленки через 24 ч созревания раствора
0,01	Неравномерная
0,05	Неравномерная
0,1–0,5	Равномерная
0,8	Неравномерная
1,00	Отдельные включения

На длительность созревания растворов оказывают влияние катализаторы – различные виды кислот (табл. 3). При одинаковом значении рН скорость созревания и их свойства в присутствии различных кислот различны. Например, введение растворов HF ускоряет созревание пленкообразующих растворов, но при этом они становятся нестабильными: наблюдается опалесценция, изменение вязкости раствора и гелеобразование. Замечено также, что добавки раствора HCl увеличивают адгезию кремнеземных пленок к поверхности стекла.

Влияние типа катализатора на созревание и годность раствора

Вводимая кислота	Созревание раствора, ч	Годность раствора
HCl	6	Стабильный в течение месяца
H ₂ SO ₄	120	Стабильный в течение месяца
HNO ₃	48	Стабильный в течение месяца
CH ₃ COOH	120	Через месяц – опалесценция

Введение в пленкообразующий раствор вместо кислоты аммиака или органических аминов приводит к изменению структуры пленок. Добавление аммиака позволяет получить пленки кремнезема с повышенной пористостью и меньшим показателем преломления ($n = 1,36-1,38$ вместо обычного $n = 1,44$ в присутствии кислоты). Это способствует уменьшению отражения света от поверхности стекла.

Готовые золи наносили на заранее подготовленные подложки из кремния и кварцевого стекла методом центрифугирования. После нанесения полученные образцы помещали в муфельную печь для пошаговой термообработки на воздухе от 100 до 450–500 °С. Процесс высыхания начинается на поверхности покрытия. Для обеспечения свободного удаления паров растворителей из нижележащих слоев процесс сушки ведется поэтапно.

В рамках проведенной работы методом атомно-силовой микроскопии были исследованы поверхности золь-гель пленок, приготовленных из золь на основе тетраэтилортосиликата и винилтриэтоксисилана. Изображения были получены с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47.

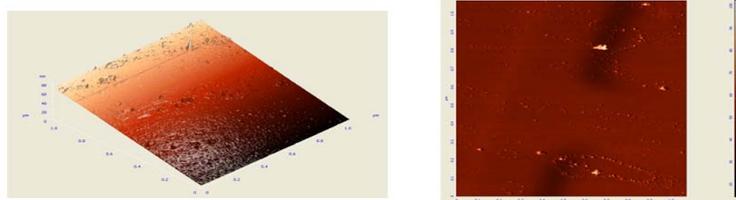


Рис. 1. АСМ-изображение и распределение фаз поверхности пленки, приготовленной на основе тетраэтилортосиликата

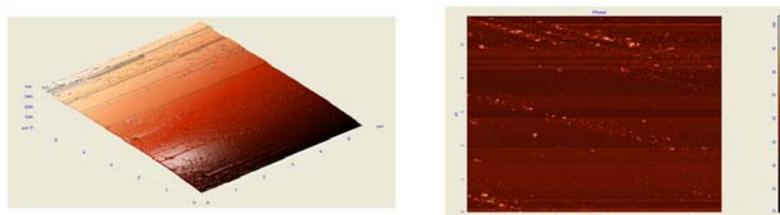


Рис. 2. АСМ-изображение и распределение фаз поверхности пленки, приготовленной на основе винилтриэтоксисилана

Покрyтия являются сплошными на ровной поверхности кремния и на поверхности со сложным профилем (рис. 1 и 2). Фазовый анализ показывает, что покрyтия являются однородными по всей сканируемой поверхности пленки (рис. 1 и 2).

Заклyчение. Отработана методика приготовления стабильных пленкообразующих растворов и получения тонкопленочных композиций на основе органических соединений кремния. Исследованы поверхности покрyтий, приготовленных из зольей на основе тетраэтилортосиликата.

Полученные в результате работы данные положены в основу дальнейшего изучения методики формирования тонкопленочных золь-гель покрyтий. Полученные SiO₂ золь-гель покрyтия могут найти свое применение в оптике и оптоэлектронике.

Л и т е р а т у р а

1. Шабанова, Н. А. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем / Н. А. Шабанова, П. Д. Саркисов. – М. : Бином. Лаб. знаний, 2012. – 238 с.
2. Гапоненко, Н. В. Пленки, сформированные золь-гель методом на полупроводниках и мезопористых матрицах / Н. В. Гапоненко. – Минск : Беларус. наука, 2003. – 136 с.