

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПЛЕНКЕ SiO_x , ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТЕКЛА

Федоров В.А., Березнер А.Д., Бескровный А.И., Фурсова Т.Н., Плужникова Т.Н., Яковлев А.В.

*Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, г. Тамбов, Россия,
E-mail: feodorov@tsu.tmb.ru*

Исследованию свойств пленок посвящено множество работ, относящихся к вопросам материаловедения, механики, квантовой оптики и электроники. Различные по химическому составу и геометрической конфигурации образцы используются для создания коррозионностойких и упрочняющих покрытий, размещаются в оптических преобразователях и фильтрах, а также применяются для создания полупроводниковых и диэлектрических элементов микросхем. Пленки состава SiO_x находят широкое применение наряду с другими образцами и их свойства продолжают активно исследоваться. При этом образцы одинакового состава, изготовленные по различным методикам, могут существенно различаться по свойствам. Это в свою очередь приводит к поиску различных способов изготовления пленок. В связи с этим, целью работы является исследование структуры и свойств пленок SiO_x , полученных методом химического травления аморфного ленточного сплава.

В качестве образцов использовали визуально прозрачные пленки размером $80 \times 5 \times 0,02$ мм, с элементным составом (at.%) – Si (34.84%), O (60.31%), Nb (4.03%), Al (0.82%). Для оценки структурного состояния пленок проводили нейтронографические исследования на дифрактометре ДН-2 (ОИЯИ, Дубна). Фрактографические исследования поверхности образцов выполняли на сканирующем электронном микроскопе Merlin. Оптические свойства исследовали на ИК-спектрометре Vertex 80v а также на рамановском спектрометре Horiba HR-800 (He-Ne, $\lambda=633$ нм). Отжиг проводили в воздушной среде, при температуре 1273 К. Для калориметрической оценки использовали анализатор SDT-Q600.

Известно, что синтез кристаллической пленки на основе SiO_2 возможен при окислении чистого кремния кислородом. При этом также может быть образована пленка состава SiO_x . Травление структуры аморфного металлического сплава до соединения SiO_x может протекать по различным каналам промежуточных химических реакций. Однако образование соединения SiO_x завершает цепочку реакций, что подтверждается появлением связанных атомов кислорода в конечном элементном составе образца.

Для определения структурного состояния пленки проводили нейтронографические исследования, результат которых представлен на рисунке 1.

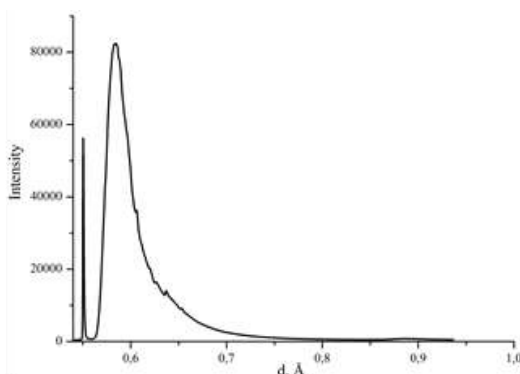
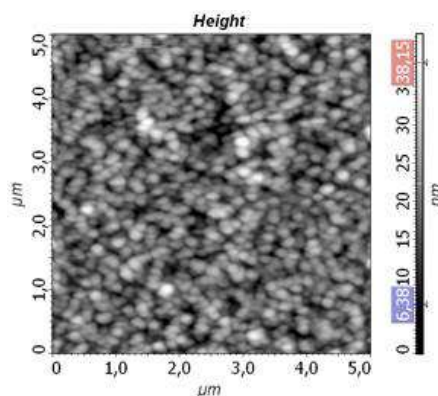


Рисунок 1 – Нейтронограмма пленки SiO_x

Поскольку подобные картины рассеяния нейтронов наблюдаются в аморфных материалах, то можно сделать вывод о наличии ближнего межатомного порядка в структуре исследуемого образца. Для исследования поверхности пленки SiO_x проводили съемку на атомно-силовом микроскопе (рис.2).

Рисунок 2 – Изображение поверхности пленки SiO_x

Представленная иллюстрация демонстрирует наличие пор, а также глобулярной структуры с характерным размером зерна 200-300 нм. Аналогичную рисунке 2 картину наблюдали в работе [1], посвященной исследованию свойств покрытия TiO₂-SiO₂-SnO_x. Внешнее сходство образцов и содержание в их структуре оксида кремния позволяют предположить наличие у пленки SiO_x ряда электрических и оптических свойств, аналогичных свойствам тонких пленок и покрытий на основе кремния. Результаты сканирующей электронной микроскопии косвенно указывают на способность пленки к накоплению заряда при облучении ее поверхности электронами, что свидетельствует о наличии диэлектрических свойств у пленки. Исследование диэлектрических характеристик четырехточечным методом при постоянном и переменном токе также указывает на наличие у пленки высокого электрического сопротивления.

Оценка оптических свойств является классической методикой исследования пленок. Этот вид исследований позволяет провести анализ молекулярного отклика структуры образца на внешнее воздействие. На рисунке 3 представлен спектр отражения пленки, снятый в инфракрасном диапазоне для исходного и отожженного образца.

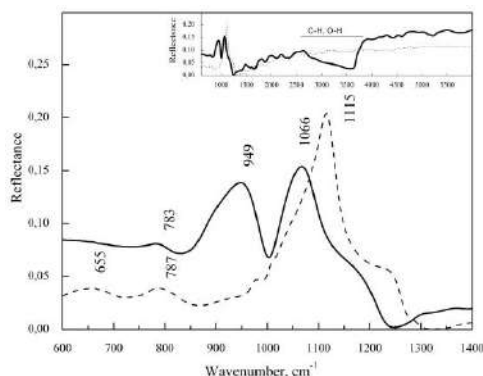


Рисунок 3 – ИК-спектрограммы исходной (сплошная кривая) и отожженной (пунктирная кривая) пленки. Температура отжига 1273 К. На вставке спектры показаны в широком спектральном диапазоне

В спектре исходной пленки присутствуют линии отражения 1066 и 783 см⁻¹, наблюдаемые в аморфных пленках SiO_x. Проявление указанных линий обусловлено валентными и деформационными колебаниями мостикового кислорода в связи Si-O-Si. Поскольку пленка SiO_x получена методом химического травления с участием различных химических реакций в травителе, содержащем ионы OH⁻, то полоса отражения с максимумом 949 см⁻¹, по-видимому, связана с колебаниями связи Si-(OH). В спектре отражения исходной пленки в области ее прозрачности ($\nu > 1300$ см⁻¹) наблюдается минимум в области 2800-3850 см⁻¹, характерный для спектра пропускания (вставка на рисунке). Минимум возникает в результате прохождения света через пленку или отражения сигнала от обратной стороны пленки. Данный эффект может быть также обусловлен колебаниями связей C-H и O-H. Наиболее вероятной

причиной появления указанных соединений в спектре отражения является присутствие в образце физически адсорбированных воды и спирта, внесенных в структуру при изготовлении пленки.

В результате отжига полоса 949 см^{-1} исчезает, что свидетельствует о дегидратации образца, результатом которой является удаление воды с образованием дополнительных мостиковых связей Si-O-Si, пространственно сшивающих цепочки -Si-O-Si-O в более жесткие объемные структуры. Результаты ДСК косвенно указывают на удаление воды из образца. Частота валентных колебаний мостикового кислорода 1066 см^{-1} соответствует $x \approx 1,9$ в исходной структуре SiO_x и смещается в область высоких энергий к частоте 1115 см^{-1} , характерной для структуры SiO_2 . Спектр отражения пленки после отжига становится подобным спектру плавленого кварца. При этом после отжига в спектре отражения появляется линия 655 см^{-1} , которая может быть связана с появлением в пленке включений фазы кристобалита. Рамановские спектры исходной и отожженной пленок указывают на отсутствие кристаллизации чистой фазы Si в образце (рис.4).

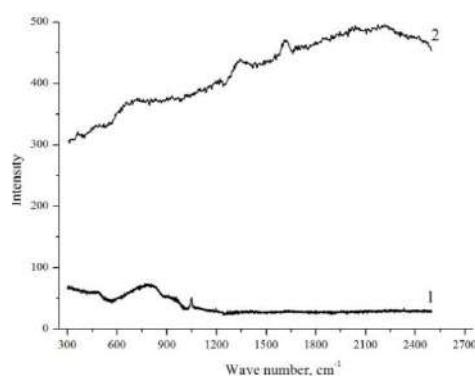


Рисунок 4 – Спектры исходной и отожженной пленок: 1) – не отожженная пленка SiO_x ; 2) – отожженная пленка SiO_2

При кристаллизации фазы кремния на спектрах должен проявляться максимум, соответствующий значению волнового числа 520 см^{-1} . Рентгенограммы выявляют наличие кристаллизации в матрице образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-01-04553-а) и гос. задания 3.8515.2017/БЧ.

Список литературы:

1. Z. Zhang, X. Li, Effect of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_x$ sol-gel coating on the bonding strength of titanium-porcelain, Mater. Lett. 180 (2016) 288-290.