

06;11;12

Фазообразование в кремнийоксидной наноразмерной пленке на поверхности оксида алюминия

© В.В. Гусаров, А.А. Малков, Ж.Н. Ишутина, А.А. Малыгин

С.-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет)

Поступило в Редакцию 9 июня 1997 г.

Исследовано фазообразование в наноразмерной композиции на основе системы оксид алюминия–диоксид кремния. Определены температурные диапазоны интенсивного протекания твердофазной реакции. Предложен механизм процесса фазообразования в наноразмерных пленочных композициях.

Многие механические, электромагнитные, физико-химические и другие свойства веществ претерпевают значительные изменения при уменьшении характеристических размеров объектов до нанометровых значений [1]. В связи с этим представляет интерес изучение процессов синтеза и особенностей фазовых трансформаций в наноразмерных пленочных композициях.

В данной работе рассматривается взаимодействие оксида алюминия (γ -модификация) с диоксидом кремния. Последний был нанесен на поверхность частиц оксида алюминия методом молекулярного наслаивания, впервые предложенным в работе [2] и подробно описанным в [3,4]. Отметим, что в зарубежной литературе данный метод получил широкое распространение после работ Санталы и его группы [5,6] под названием ALE (атомно-слоевая эпитаксия). Причем, как отмечали авторы данной терминологии, понятие "эпитаксия" трактуется не в принятом в научной

литературе смысле, т. е. не как термин, введенный Ройтером (L. Royter, 1928 г.): "для обозначения совместной ориентировки кристаллов разных видов, когда один кристалл ориентирован в зависимости от другого кристалла, на который он нарастает" [7], а исходя из буквального значения слова эпитаксия: от греческих $\epsilon\pi\iota$ — "на" и $\tau\alpha\chi\iota\varsigma$ — "расположение". В этом смысле использование термина "молекулярное наслаивание" имеет несомненные преимущества, связанные с его однозначностью.

В качестве исходных компонентов в работе использовались оксид алюминия в форме γ -модификации с удельной поверхностью $200 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$ и содержанием примесей по катионам не выше 0.005 мас.% и аморфный диоксид кремния с удельной поверхностью $155 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$. Значения толщины синтезированных на поверхности оксида алюминия методом молекулярного наслаивания кремнийоксидных слоев составляли $\sim 2 \text{ nm}$ (оценка толщины слоев проводилась по известным из литературы сведениям о зависимости толщины элементоксидного слоя от числа циклов молекулярного наслаивания, см., например, работы [8,9]). Средний эффективный размер частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ составлял $\sim 5 \text{ nm}$ (расчет по данным об удельной поверхности оксида алюминия).

Фазообразование в описанных композициях исследовали в режиме "изотермический отжиг-закалка" (высокая точность регулирования температуры — колебания в процессе отжига не выходили за пределы $\pm 5 \text{ K}$ — обеспечивалась расположением образца непосредственно на термопаре ПР30/6, малой толщиной образца — $\sim 1 \text{ mm}$ и использованием высокоточного регулятора температуры ВРТ-2) и в условиях подъема температуры с постоянной скоростью (7.5 K/min). В первом случае фазовые трансформации в системе регистрировали методом количественного рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0, во втором — на основании данных дифференциально-термического анализа (дериватограф Q-1500D, Венгрия) с рентгенофазовым контролем состояния системы в точках, отвечающих началу и концу теплового эффекта превращения. Результаты представлены на рис. 1, 2.

Анализ полученных данных показывает следующие отличительные особенности процесса фазообразования в наноразмерных слоях. При температурах ниже определенного критического значения $T_k \approx 1523 \text{ K}$ фазовые изменения в системе практически не наблюдаются. При $T > T_k$ в системе регистрируется химическая реакция между оксидами алю-

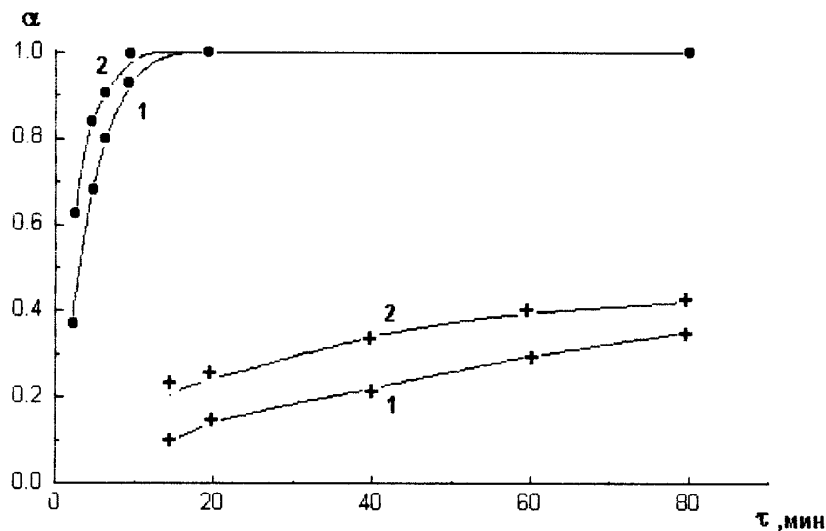


Рис. 1. Кинетика образования муллита. Обозначения: α — степень превращения, τ — время, min, 1 — $T = 1573$ К; 2 — $T = 1623$ К; при $T = 1523$ К отсутствуют даже следовые количества муллита; ● — фазообразование в наноразмерной пленочной композиции (описание в тексте); + — фазообразование в смеси оксидов — приводится для сравнения.

миния и кремния с образованием муллита ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$). Реакция протекает со скоростью, в десятки и сотни раз превышающей значения скорости, характерные для твердофазных химических реакций (рис. 1), хотя область исследуемых температур лежит существенно ниже температуры плавления контактирующих фаз и температуры эвтектики. Вместе с тем следует отметить, что величина T_k хорошо коррелирует со значением температуры плавления двумерной неавтономной фазы ($T_{m2n} \approx 1500\text{--}1550$ К [10]). В работе используется терминология, принятая в ставших классическими термодинамических работах Дефэя, Пригожина, Русанова [11–13], согласно которой под автономными понимаются объемные фазы, а под неавтономными — фазы, образовавшиеся в зоне контакта телесных областей объемных фаз, в частности поверхностные фазы.

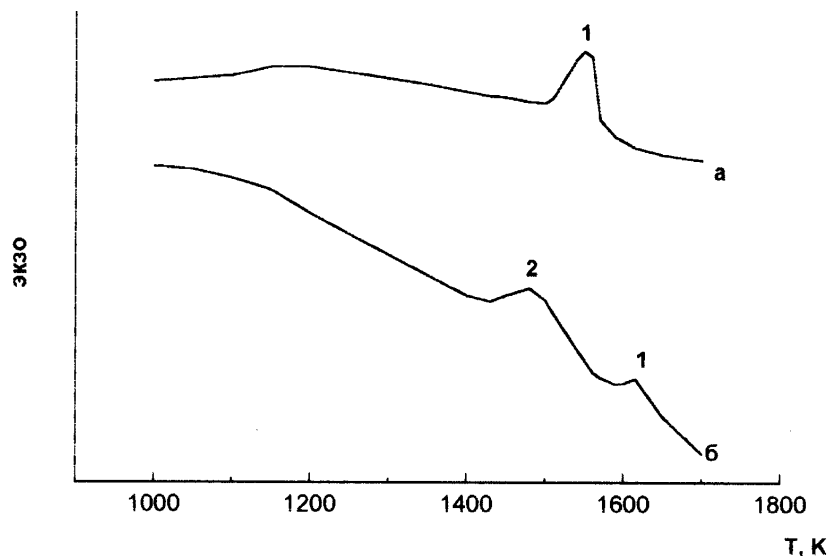


Рис. 2. Термограммы образцов. Обозначения: 1 — $3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$; 2 — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; a — наноразмерная пленочная композиция (описание в тексте); b — смесь оксидов алюминия и кремния, приводится для сравнения.

Другой особенностью фазообразования в данной композиции является отсутствие какой-либо заметной зависимости кинетики протекания процесса от температуры при $T > T_k$ (рис. 1). Такое положение свидетельствует о крайне низких значениях энергии активации, что также не характерно для твердофазных реакций [14] и обычно наблюдается при взаимодействии реагентов в жидкой фазе в случае наличия в системе зародышеобразующих центров [15].

Полученные результаты позволяют предложить следующий механизм фазообразования в наноразмерной пленочной композиции. Взаимодействие компонентов в системе активируется только после плавления двумерной неавтономной фазы — $T > T_{m2n}$, образованной контактом автономных фаз реагентов. Вследствие того что равновесная толщина жидкой двумерной неавтономной фазы при $T \approx T_{m2n}$ сопоставима с толщиной слоя реагента в наноразмерной пленочной композиции

(см., например, [10,16]), в системе существенно облегчен транспорт реагентов в зону реакции (коэффициент диффузии в жидкой фазе, как правило, на четыре порядка выше коэффициента диффузии в твердой фазе того же состава [17]). Заметим, что в этом смысле, являясь твердофазным процессом по классификационным признакам [14]: реагенты и продукты — твердые вещества, такая химическая реакция в системе, находящейся в наноразмерном состоянии, может в определенной степени рассматриваться как жидкофазная.

Выводы. Наличие зародышеобразующих центров ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ является ближайшим структурным аналогом муллита [7]), относительно высокая скорость транспорта ($T > T_{m2n}$) и малая длина пути реагентов в зону реакции (~ 1 nm) приводят к тому, что скорость релаксационного процесса в такой наноразмерной композиции на один-два порядка выше, чем для твердофазной реакции в аналогичной смесевой композиции.

Работа выполнена при поддержке РФФИ. Грант № 96–01–00074.

Список литературы

- [1] *Birringer R., Gleiter H.* // Encyclopedia of Mater. Sci. and Eng. Oxford, 1988. V. 1. P. 3339.
- [2] *Кольцов С.И.* // Тез. докл. научно-техн. конф. Л.: Госхимиздат, 1963. С. 27.
- [3] *Кольцов С.И.* // Журн. прикл. химии. 1969. Т. 42. № 5. С. 1023.
- [4] *Malygin A.A., Malkov A.A., Dubrovenskii S.D.* // Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents. V. 99 / Eds. A. Dabrowski, V.A. Tertykh. Amsterdam: Elsevier, 1996. P. 213.
- [5] *Suntola T., Antson J.* U. S. Pat. 4, 058, 430. 1977.
- [6] *Atomic Layer Epitaxy* / Eds. T. Suntola, M. Simpson. Glasgow: Blackie and Son Ltd. 1990.
- [7] *Encyclopedia of Earth Sci. V. IV B. The Encyclopedia of Mineralogy* / Ed. K. Frye. Stroudsburg, Pennsylvania: Hutchinson Ross Publishing Company, 1981.
- [8] *Громов В.В.* Введение в эллипсомерию. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1986. С. 163.
- [9] *Desu S.B.* // Mater. Sci. Eng. 1992. B. 13. P. 299.
- [10] *Gusarov V.V., Popov I.Yu.* // Nuovo Cimento. D. 1996. V. 18D. N 7. P. 799.
- [11] *Defay R.* Etude Thermodynamique de la Tension Superficielle. Paris: Gauntier-Vellarg & C^{ie}. 1934. 372 s.

- [12] *Defay R., Prigogine I.* Tension Superficielle et Adsorption. Liege: Edition Desoer, 1951. 295 s.
- [13] *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
- [14] *Третьяков Ю.Д.* Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
- [15] *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. 208 с.
- [16] *Dash J.G.* // *Contemp. Phys.* 1989. V. 30. N 2. P. 89.
- [17] *Kaur I., Gust W.* Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion. Ziegler Press: Stuttgart, 1989. P. 324.