ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК Ta_2O_5 ИЗ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ

Лисеенко О.В., Мишенина Л.Н.
Томский государственный университет, Томск

Развитие современной электронной техники, электротехнической и оптической промышленности требует создания новых тонкопленочных материалов с заданными свойствами. Сущность образования оксидных пленок состоит в том, что химический состав исходных пленкообразующих соединений претерпевает ряд изменений: сначала в растворе, затем в момент формирования пленки на поверхности подложки и, наконец, при термической обработке [1]. Следовательно, получение пленок с заданными свойствами, прежде всего, требует знания тех преобразований, которые претерпевает пленкообразующий компонент в растворе и на поверхности подложки. В соответствии с этим целью настоящей работы являлось получение тонких пленок на основе оксида тантала (V), изучение процессов формирования пленкообразующих растворов (ПОР) во времени и установление стадий образования пленки при термообработке.

Исходным веществом для приготовления ПОР являются кристаллы соли тантала, выделенные из водного раствора гептафторотанталата калия. Рентгенофазовый анализ этого соединения показывает, что основной фазой выделенных кристаллов является - K_2TaF_7. Пленкообразующие растворы готовили на основе 96 %-ого этилового спирта и фторидного комплекса тантала. После приготовления ПОР химический состав его компонентов претерпевает ряд изменений, обусловленных сольволизом анион TaF_7^{2-} с последующей поликонденсацией. Такие преобразования приводят к изменению вязкости системы и постепенному переходу раствора из золя в гель. Методом рентгенофазового анализа установлен состав высушенного при 333 К ПОР: основная фаза - Ta_3O_7F, примесные фазы - K_3TaOF_6.

С целью установления пленкообразующей способности растворов и возможностью получения из них пленок исследована взаимосвязь между вязкостью растворов и временем. Созревание раствора происходит на вторые сутки. В это время вязкость системы меняется в результате слабого сольволиза. Начиная с пятого и до 55-го дня, процессы в ПОР замедляются, поэтому уменьшается скорость изменения вязкости, значение вязкости в эти дни остается постоянным. Через 55 дней после приготовления ПОР из золя переходит в гель, вследствие образования полимерных частиц.

Процессы, протекающие в ПОР, исследовали ИК-спектрометрически для ПОР 1, 10 и 20 суток со дня приготовления раствора. Анализ спектров поглощения раствора позволяет сделать вывод о характере строения частиц пленкообразующего раствора ИК-спектры пленкообразующих растворов снятые в первый, десятый и двадцатый дни существенно отличаются друг от друга. В области валентных колебаний Та – F – в ИК-спектре ПОР первого дня наблюдаются две полосы характеризующие колебания базальных F – лигандов (620 $см^{-1}$) и аксиального атома фтора (500 $см^{-1}$). В ИК-спектрах 10 и 20 дней наблюдается только по одной полосе поглощения при 450 $см^{-1}$. Это может свидетельствовать об одинаковом пространственном положении атомов фтора относительно связи Та – О. Понижение частоты колебания связей Та – F по мере старения ПОР, видимо, связано с уменьшением прочности Та – F связей. Широкая полоса при 950 $см^{-1}$ в ИК-спектре свежеприготовленного ПОР позволяет полагать, что атом кислорода связан с атомом тантала двойной связью. Эта полоса не проявляется в спектрах последующих дней. Уширение полос в области 1085 – 1050 $см^{-1}$на 10 и 20 дни, свидетельствует о появлении в системе мостиковых связей – Та – О – Та – [2]. В спектрах этих дней присутствует широкая полоса с максимумом вблизи 720 $см^{-1}$ подтверждающая, что атомы тантала соединены друг с другом через атомы кислорода.

Исследование показывает, что в водно-спиртовой смеси анион TaF_7^{2-} подвергается сольволизу с образованием изолированных полиэдров TaO_n, которые в результате процесса оляции-оксоляции, протекающего в кислой среде через образование оловых мостиков, объединяются в систему октаэдров связанных через атомы кислорода.

Формирование пленок при проведении термообработки протекает ступенчато. В таблице 1 приведены температуры основных стадий формирования пленок Ta_2O_5 и рассчитанные по методу Горовица – Метцгера энергии активации каждых стадий [3]. При нагревании порошка, полученного путем высушиваниея при 333 К спиртового раствора K_2TaF_7, по данным термического анализа, протекают следующие процессы: 1) испарение воды с поверхности пленкообразующего порошка; 2) испарение воды, входящей в структуру порошка и удаление растворителя; 3) происходит образование аморфного оксида тантала.

Таблица 1. Кинетические характеристики формирования пленок по данным термического анализа

Стадия формирования	Температурный интервал, К	Энергия активации, кДж·моль$^{-1}$	Степень превращения, %
I	410 – 463	55	29
II	463 – 533	116	17
III	563 – 650	234	54

В работе получены пленки на кремниевых подложках, исследованы их оптические и электрофизические свойства, адгезия (табл. 2). Полученные оксидные пленки тантала равномерные, не содержат макропор, обладают хорошей адгезией к подложкам, устойчивы к агрессивным средам (минеральным кислотам, щелочам).

Морфология поверхности полученной пленки изучена с использованием растрового электронного микроскопа SEM – 515. Микроскопические исследования пленок на основе оксида тантала (V), полученные кремниевых подложках при температуре отжига 923 К в течение 60 минут показывают, что пленки в основном однородные. В некоторых местах на поверхности пленки наблюдаются отдельные кристаллы размером от 500 до 750 нм. Исследование образца в характеристическом рентгеновском излучении калия показало, что калий сосредоточен в этих кристаллах. Вероятно, на поверхности пленки остается фторид калия.

Таблица 2. Физико – химические свойства пленок на основе Ta_2O_5

Температура Т, К	923
Толщина d, нм	11,14
Показатель преломления n	2,27
Поверхностное сопротивление ρ, Ом	10^6
Адгезия F, кг/мм^2	0,5061

Таким образом в работе получены тонкие пленки на основе оксида тантала (V). Методами ИК-спектроскопии, термогравиметрии изучены процессы протекающие в ПОР, установлена последовательность основных стадий формирования Ta_2O_5 из пленкообразующих растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Точицкий Э. И. Кристаллизация и термообработка тонких пленок. – Минск: Наука и техника. 1976. 314 с.

2. Харитонов Ю.Я., Буслаев Ю.К.« ИК-спектры поглощения оксофторидов некоторых металлов» // Известия АН СССР. Серия химическая , 1964, № 5, С. 808 – 814.

3. Фиалко М.Б. Неизотермическая кинетика в термическом анализе. – Томск: Изд-во ТГУ, 1981. – 108 с.

Геолого-минералогические науки

АНАЛИЗ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ СВЯЗЕЙ ЗОЛОТА И ЭЛЕМЕНТОВ СПУТНИКОВ ДЛЯ ПРОСЛЕЖИВАНИЯ РУДНЫХ ЗОН

Соловьев Е. С.

1. Проблема повышения эффективности поисков золоторудных объектов весьма актуальна на сегодняшний день. На данный момент имеются методики экспрессного геохимического картирования и трассирования рудных зон, которые могут снизить экономические и трудовые затраты при поисках золота. Одной из таких методик является методика с использованием рентгенофлюоресцентного анализа (РФА), которая может использоваться в полевых условиях. Она позволяет определять такой круг элементов, как мышьяк, кобальт, медь, марганец, никель, свинец, вольфрам, цинк, стронций, рубидий, золото и др. Основное преимущество РФА, перед полуколичественным эмиссионным спектральным анализом (ПЭСА), традиционно используемым в поисковой геохимии, что это количественное определение содержаний элементов.

2. При трассировании рудных зон в основе метода лежит корреляционный анализ золота и элементов спутников. Объектом опробации методики послужило Ведугинское месторождение золота, представленное золото-сульфидными рудами в метаморфизованных отложениях удерейской свиты. Здесь были отобраны пробы по первичным, вторичным и биогеохимическим ореолам. По первичным ореолам пробы, отобранны в Центральной части Ведугинского месторождения из квершлага №3 по западной стенке, с шагом опробования в 5 метров. Литогеохимические и биогеохимические пробы, отбирались с поисковых профилей №№ 34,36 и 38, с шагом опробования 40 метров, с поискового участка “Центральный”, находящегося в километре от месторождения.

3. При геохимическом исследовании золоторудных объектов важнейшими выявляемыми типами связи является генетическая и парагенетическая связи золота и элементов спутников. Наиболее мощным методом математической статистики, позволяющим дать ответ на этот вопрос, является факторный анализ, который был применен при данных исследованиях. Факторный анализ способствует генерации новых гипотез о структуре взаимной связи, с одной стороны, реально измеряемых признаков и, с другой, - вычисляемых факторов. Он способствует сокращению числа содержательно интерпретируемых величин, упорядочивая кажущуюся хаотичность связей между наблюдаемыми признаками и объясняя эту хаотичность небольшим числом факторов-причин.

4. В результате проведения исследований по поисковой линии VIII-VIII, квершлага №3 было выявлено шесть факторов, наиболее значимыми из которых являются три. Само золото связано с фактором, в котором в качестве элементов спутников присутствуют, с положительным вкладом мышьяк, медь, стронций, свинец и с отрицательным вкладом железо. В целом данный фактор отражает центральную рудную зону в квершлаге №3, протяженностью порядка 50,8 метров и не отражает левую рудную зону мощностью 2 метра, которая не выделилась из-за шага и вида опробования. Вторым значимым фактором был выделен фактор К-метасоматоза, который отражает обе рудные зоны положительными значениями, и в состав его входят рубидий и медь. Третьим наиболее значимым фактором является фактор железа, состоящий из железа и меди с положительным вкладом и марганца с отрицательным, который имеет отрицательные значения в рудных зонах. Остальные три фактора имеют подчиненное значение, так стронциевый фактор связан с повышением трещиноватости пород и руд. Никель-кобальтовый фактор выявил тренд по квершлагу неизвестной природы, а свинцово-цинковый фактор