

透明莫来石陶瓷薄膜的光电子能谱研究

苏春辉 王 艳 端木庆铎

(长春光学精密机械学院材料系, 长春 130022)

郑大方

隋智通

(吉林大学分析测试中心, 130021) (东北大学有色系, 110006)

摘 要 采用溶胶-凝胶(Sol-Gel)工艺合成了莫来石透明陶瓷薄膜。用 X 射线光电子能谱(XPS)分析技术, 通过 O_{1s} 、 Al_{2p} 及 Si_{2p} 的 X 射线光电子能谱分析, 探讨了透明膜的结构、组成及阳离子的配位状态。研究表明, 干凝胶中铝以 AlO_6 八面体为主, 硅为 SiO_4 四面体, 随温度的升高 AlO_6 向 AlO_4 转化, 引起透明膜结构的相应变化。

关键词 莫来石, 透明陶瓷, 薄膜, X 射线光电子能谱研究。

通过溶胶-凝胶法合成 Al_2O_3 ^[1]、 ZnO ^[2] 及 TiO_2 ^[3] 等氧化物透明膜的研究, 已有报道。但 $Al_2O_3-SiO_2$ 复合氧化物透明陶瓷薄膜的研究尚未见报道。已有的研究采用溶胶-凝胶工艺合成了 $Al_2O_3-SiO_2$ 透明微晶玻璃^[4]、莫来石微粉^[5] 及莫来石瓷^[6]。为了扩展 $Al_2O_3-SiO_2$ 材料的应用范围, 使其应用于光学材料领域, 莫来石透明陶瓷薄膜的开发及其结构研究, 显得非常重要。本文由溶胶-凝胶法, 在远低于莫来石熔化温度的条件下合成了莫来石透明陶瓷薄膜, 并采用 X 射线光电子能谱技术, 研究了莫来石凝胶在不同温度下的热处理产物的结构与组成, 探究了透明膜结构随温度的变化规律。

1 实 验

按 $Si(OC_2H_5)_4 \cdot C_2H_5OH \cdot H_2O$ 摩尔比为 $1 \cdot 10 \cdot 16$ 投料, 再按 $HCl \cdot Si(OC_2H_5)_4 = 0.05 \text{ mol}/1 \text{ mol}$ 加入分析纯盐酸, 作为 $Si(OC_2H_5)_4$ 水解反应催化剂。在 60°C 的温度下加热搅拌 6 小时, 使之形成溶胶。再按摩尔比为 $Al(i-OC_3H_7)_3 \cdot i-C_3H_7OH \cdot H_2O = 1 \cdot 10 \cdot 20$ 配料, 滴加分析纯盐酸作为催化剂, 直至混合液 PH 值为 4。在 60°C 温度下加热搅拌 3 小时, 使之形成溶胶。

取 $Al^{3+} \cdot Si^{4+} = 1 \text{ mol}/1 \text{ mol}$, 将上述两种溶胶混合, 在 75°C 温度下加热老化, 待形成混合凝胶后, 均匀地涂敷在聚四氟乙烯基片上, 在真空干燥器中充分干燥。然后置于电阻炉中, 在 900°C 保温 1 小时, 制成 $SiO_2-Al_2O_3$ 透明膜。

采用英国 VG 公司产 ESCALAB Mark II 型光电子能谱仪, 使用 $AlK\alpha$ 射线作激发源

(1486.6 eV), 功率为 300 W, 分辨率为 0.2 eV, 操作真空度为 5×10^{-7} Pa。用 C_{1s} 电子结合能 (284.6 eV) 校正峰位, 由计算机自动控制录谱、分峰拟合。

将 900°C 热处理获得的 0.2 mm 厚的莫来石透明陶瓷薄膜, 用积分球法测定透光率。

2 结果与讨论

2.1 莫来石透明陶瓷薄膜的透光率

五个 0.2 mm 厚试样的透光率测定结果列于表 1。结果表明, 900°C 热处理获得的五个莫来石透明陶瓷薄膜试样, 积分球法测定的透光率平均值为 98%, 可见试样具有很高的透光率。

Table 1. Transmittance of mullite transparent ceramic film

sample	1	2	3	4	5
transmittance %	98.2	97.6	98.0	96.9	98.1

2.2 O_{1s} 电子结合能的变化与结构的关系

75°C 获得的凝胶及其不同温度下热处理产物 O_{1s} 的 X 射线光电子能谱示于图 1。将图 1 中各 O_{1s} 特征峰经计算机分峰拟合后发现, 它们均可分解为两个峰, 其中高能峰表征桥氧 O_b , 即 $=Al-O-Al=$ 、 $\equiv Si-O-Si \equiv$ 、 $=Al-O-Si \equiv$ 中的氧; 低能峰表征非桥氧 O_{nb} , 即 $-O-Al-O-$ 、 $-O-Si-O-$ 中的氧。用 C_{1s} (284.6 eV) 进行峰位校正后, O_b 与 O_{nb} 的电子结合能及其相对含量如表 2 所列。

Table 2. The percentage of bridge-oxygen in the samples

temperature (°C)	binding energy (ev)		O_b (%)
	O_b	O_{nb}	
75	532.54	531.20	98.84
300	532.45	531.64	93.53
600	532.70	531.23	70.55
900	532.57	531.25	66.67
1200	532.52	531.26	61.97

表 2 中所列 O_b % 为计算机处理结果, 计算表明, 75°C 获得的干凝胶中, 氧离子绝大部分为桥氧, Si^{4+} 与 Al^{3+} 由 O_b 联接而成三维网状聚合物, 构成莫来石凝胶的主体结构。随着热处理温度的升高, 桥氧的含量下降, 非桥氧的含量上升, 表明 $Al-O$ 键或 $Si-O$ 键发生断裂, 三维网状聚合物聚合度降低, 低分子量产物增加。

2.3 Al^{3+} 配位状态的变化与结构的关系

莫来石凝胶及其热处理产物 Al_{2p} 的 X 射线光电子能谱如图 2 所示。各试样 Al_{2p} 特征峰的计算机分峰拟合表明, 它们均包含两个峰, 低能峰代表 AlO_4 四面体, 高能峰代表 AlO_6 八面体, 经峰位校正后, 该两种配位的 Al_{2p} 电子结合能及相对含量的计算机处理结果如表 3 所列。

由表 3 中数据可见, 莫来石凝胶中六配位 AlO_6 八面体含量高于 90%, 故凝胶中 Al^{3+} 离子大部分与氧离子呈六配位状态。随着热处理温度的升高, AlO_6 八面体含量呈下降趋势, 说明部分 AlO_6 八面体向 AlO_4 四面体转化, Al^{3+} 在加热过程中由六配位状态逐渐转化为四配位状态, Al^{3+} 平均配位数降低。四配位的铝可进入硅氧四面体网络, 形成 AlO_4 与 SiO_4 桥联而成的三维网状聚合物。

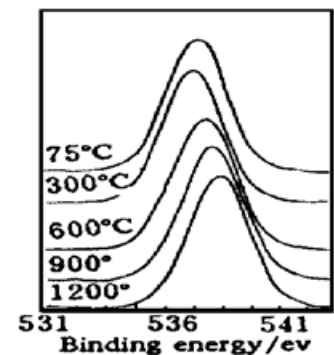
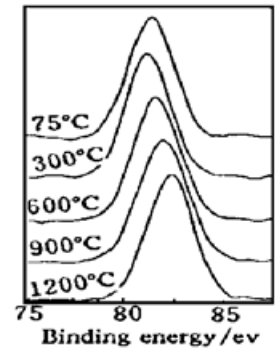


Fig. 1 O_{1s} XPS of sample

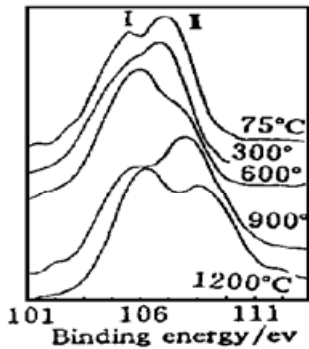
Table 3. The content of AlO_6 octahedron

temperature (°C)	binding energy (eV)		AlO_6 (%)
	AlO_6	AlO_4	
75	75.19	73.56	90.63
300	74.92	73.65	87.61
600	75.15	73.89	82.03
900	75.02	73.53	80.41
1200	74.96	73.60	70.99

Fig. 2 Al_{2p} XPS of sample

2.4 Si_{2p} 特征峰的变化与结构的关系

Si_{2p} 的 X 射线光电子能谱特征峰示于图 3。图中各试样的 Si_{2p} 特征峰为明显的双峰，干凝胶中低能峰强度较小，升温至 900°C 以前，低能峰强度随温度的升高而增加，而 900°C 的热处理产物中低能峰强度降低，1200°C 热处理产物中低能峰强度再次回升。900°C 热处理产物低能峰的异常变化表征了结构的明显变化。经特征峰的分拟合与峰位校正， Si_{2p} 低能峰 I 与高能峰 II 的电子结合能 E_B 及两峰间的电子结合能差 ΔE_B 如表 4 所列。

Fig. 3 Si_{2p} XPS of sampleTable 4. The electronic binding energy of Si_{2p} characteristic peaks

temperature (°C)	peak I E_B (eV)	peak II E_B (eV)	ΔE_B (eV)
75	100.40	102.05	1.65
300	99.85	101.70	1.85
600	100.00	102.50	2.50
900	100.05	102.55	2.50
1200	99.60	102.00	2.40

光电子能谱手册上推荐的纯 SiO_2 的 Si_{2p} 电子结合能为 103.40 eV，表 4 中各试样的高能峰所对应的结合能均小于此值，即与纯 SiO_2 相比产生了负的化学位移，这是由于 Al^{3+} 的影响所致，处于 AlO_4 四面体中的 Al^{3+} 可与部分 SiO_4 四面体中的 Si^{4+} ，形成 $=\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}=\text{}$ 形式的硅铝氧基团，或者由 Al 取代部分 Si 形成类似的硅铝氧基团，而 Al 的电负性低于 Si，使硅铝氧基团的共价键成分增加，导致 Si_{2p} 电子结合能向低能端位移。

表 4 中第 I 峰相对第 II 峰的结合能又有相对位移 ΔE_B ，而且， ΔE_B 随热处理温度的上升呈增加的趋势。该相对位移的产生可认为是非桥氧的影响，若 Si 与非桥氧 O_{nb} 键合成 $\equiv\text{Si}-\text{O}$ 键，因 O_{nb} 价壳层电子云密度较大，成键原子的电子是离域的，故 Si 价壳层电子云密度亦相对较大，对内壳层电子的屏蔽效应也大，使内壳层电子的结合能降低，可造成与 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}=\text{}$ 键中 Si_{2p} 能级的相对结合能位移。随着温度的升高， O_{nb} 含量增加，而且部分 AlO_6 八面体向 AlO_4 四面体转化，这两种效应均促使第 I 峰向低能端的位移加剧，这恰好解释了 ΔE_B 随产物热处理温度的上升呈增加趋势的现象。

2.5 产物组成变化与结构的关系

通过 X 射线光电子能谱定量分析，测算了干凝胶及其热处理产物的化学组成，不同加热温度下所得产物的 Al/Si 原子比的计算结果，如表 5 所列。

Table 5. The ratio of Al/Si at different temperature

T (°C)	75	300	600	900	1200
Al·Si	1·0.97	1·0.89	1·0.89	1·0.55	1·0.36

比较表中数据发现，Al/Si 比随热处理温度的升高而增大，说明在高温状态下发生了明

显的固态化学反应。凝胶状态的 Al/Si 比接近 1·1, 与原料中 Al/Si 比几乎相等。900°C 热处理产物中 Al/Si 比接近 2·1, 与 Al₂O₃·SiO₂ 莫来石中 Al/Si 比相近, 可推测产物中出现了结晶态 Al₂O₃·SiO₂。1200°C 热处理产物中 Al/Si 比约为 3·1, 接近 3Al₂O₃·2SiO₂ 莫来石中 Al/Si 比, 可推测有结晶 3Al₂O₃·SiO₂ 莫来石产生。上述对结晶态产物的推测, 与 X 射线衍射分析和核磁共振测定结果一致^[7]。随着温度升高, Al/Si 比上升, 可能是因气态 SiO(g) 产生(挥发)所致。

前述关于低能峰强度与热处理温度的关系, 900°C 热处理产物出现反常的现象, 亦可由 Al/Si 比的变化来解释。900°C 热处理产物与 1200°C 热处理产物同为结晶态, 但前者的 Al/Si 比低于后者, 较低的 Al/Si 比使结构中 Al 取代 Si 的几率降低, 硅铝氧基团中共价成分下降, 与之对应的低结合能状态的 Si 含量低于高结合能的 Si。

结 论 由上述分析讨论, 可得出下述结论:

- 1) 可通过溶胶-凝胶法制备莫来石透明陶瓷薄膜;
- 2) 莫来石凝胶在 900°C 热处理可生成 Al/Si 比为 2·1 的结晶态莫来石 Al₂O₃·SiO₂, 在 1200°C 热处理可生成 Al/Si 比为 3·1 的结晶莫来石 3Al₂O₃·2SiO₂;
- 3) AlO₄ 四面体与 SiO₄ 四面体桥联而成三维网状聚合物, 构成莫来石透明膜结构的主体;
- 4) 莫来石凝胶在加热过程中非桥氧百分数增加, 聚合体的聚合度下降;
- 5) 在莫来石凝胶的加热过程中, Al³⁺ 配位数呈下降规律, 部分 AlO₆ 八面体向 AlO₄ 四面体转化, 产物结构随之而变。

参 考 文 献

- [1] 尾崎义治, ズルーゲル法による電子セラミックスの製造. 粉体と工業, 1987, 19(12): 32~ 44
- [2] Redmond G. Preparation of ZnO transparent film by Sol-Gel. *Chem. Mater.*, 1994, 6(5): 686~ 690
- [3] 田中义身, 金属アルコキシド溶液を用いる透光性 TiO₂ 多結晶体の作製. 日本セラミックス協会論
文 集 6(1994) 101-106