

УДК 544.77

ФОРМИРОВАНИЕ МЕЗОПОРИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ ПЛЕНОК ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ

Серегин Д.С., к.т.н., НОЦ "Технологический центр", E-mail: d_seregin@mirea.ru

Воротилов К.А., д.т.н., НОЦ "Технологический центр", E-mail: vorotilov@mirea.ru

Сигов А.С., академик РАН, президент МИРЭА, E-mail: sigov@mirea.ru

МГТУ МИРЭА, Россия, Москва

Аннотация. Исследованы процессы формирования тонких мезопористых пленок метил-модифицированных силикатов золь-гель методом с использованием полиэтиленгликолей в качестве порогена. Определено влияние кислотности исходного раствора на размер пор в пленках. Впервые получены данные об оптических и электрофизических параметрах пленок, сформированных из растворов с различной концентрацией и молекулярной массой полиэтиленгликоля при температурах обработки от 200 до 1000 °С.

Ключевые слова: золь-гель метод; тонкие пленки; мезопористые силикаты; матричный синтез, полиэтиленгликоль.

THE FORMATION OF MESOPOROUS SILICATE FILMS THE SOL-GEL METHOD USING POLYETHYLENE GLYCOL

Seregin S. D., Ph. D., "Technological centre", E-mail: d_seregin@mirea.ru

Vorotilov K. A., DofSci., "Technological centre", E-mail: vorotilov@mirea.ru

Sigov A. S., academician of RAS, President of MIREA, E-mail: sigov@mirea.ru

MSTU MIREA, Moscow, Russia

Abstract. Formation of thin mesoporous methyl-modified silicate films by the sol-gel technique with polyethylene glycol as a porogen is studied. An effect of the initial solution acidity on the pore size is found. Optical and electrical parameters of the films formed from the solutions with different concentrations and molecular weight of the polyethylene glycol at different processing temperatures from 200 to 1000 °C are first obtained.

Keywords: sol-gel techniques; thin film; mesoporous silicates; template synthesis, polyethylene glycol.

Введение

Органически-модифицированные силикаты (ОРМОСИЛы) являются перспективными материалами для применений в оптике, электронике, механике, биологии и медицине в виде функциональных покрытий, мембран, катализаторов, сенсоров и пр. [1-3]. Для получения специфических свойств (низкое значение показателя преломления n или диэлектрической проницаемости k , увеличение скорости травления и пр.) в материалах формируют пористую структуру методом матричного синтеза (template method), который основан на добавлении в кремниевые золи

разлагающихся при отжиге органических соединений (т.н. порогенов). В качестве порогенов используют терморазлагаемые органические полимеры и олигомеры, высококипящие растворители и кислоты, а также биологические молекулы, имеющие различное строение и размер (напр. с линейной, звездообразной, лестничной, дендримерной и т.п. структурой), что позволяет управлять размером и формой образующихся при их термодеструкции пор [4].

В данной работе рассмотрены особенности влияния линейных полимеров – полиэтиленгликолей (ПЭГ) на процесс образования пористой структуры в силикатных пленках. ПЭГ являются производными окиси этилена с общей формулой $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ и представляют собой жидкие или воскообразные продукты с молекулярной массой до 40 тыс. ПЭГ широко используют для синтеза гибридных органически-неорганических нанокompозитных материалов в оптике (напр., антиотражающие покрытия [5]), ионэлектронике [6-8], биологии (ячейки [9], сита [10], адсорбенты [11]), электронике (диэлектрики с низкой диэлектрической проницаемостью – low k [12-14]).

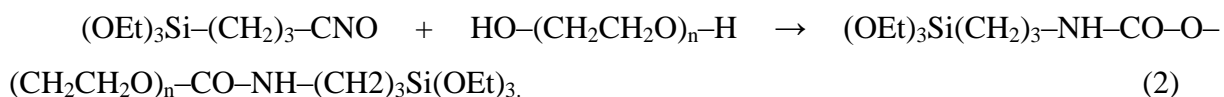
Свойства синтезируемых материалов определяются концентрацией, молекулярной массой ПЭГ, а также условиями протекания реакций гидролиза и поликонденсации алкоголятов кремния. Важную роль играет стадия введения ПЭГ в силикатный раствор: ПЭГ может вводиться после созревания золя, в процессе протекания реакций гидролиза и поликонденсации, или же совместно с исходными прекурсорами (согидролиз). В первом случае получают гибридные материалы, в которых органические цепочки ПЭГ связаны с силикатной матрицей слабыми связями (за счет сил Ван-дер-Ваальса, водородных связей или гидрофильно-гидрофобного равновесия) или ПЭГ выделяется в растворе в отдельную фазу [8, 15].

В случае согидролиза ПЭГ способны образовывать ковалентные связи с матричным полимером, например, в результате следующей реакции:



Однако, реакции гидролиза и поликонденсации превалируют над реакцией трансэстерификации (1) между ПЭГ и ТЭОС, вследствие чего, количество ковалентно присоединенного к кремнию ПЭГ составляет менее 10% от возможного [16].

Для увеличения числа ковалентных связей ПЭГ с кремнием при приготовлении золя используют прекурсоры, представляющие собой алкоголят кремния с общей формулой $(\text{RO})_3\text{Si}$ – ПЭГ - $\text{Si}(\text{OR})_3$, где R – алкильная группа. Такие прекурсоры могут быть получены, например, в результате реакции [7]:



С увеличением концентрации ПЭГ в силикатном растворе происходит увеличение вязкости золя и времени гелирования. При этом в случае добавления ПЭГ в золь после его созревания, вязкость раствора после некоторого увеличения становится неизменной [17]. В случае согидролиза ПЭГ вязкость золя непрерывно растет, что свидетельствует об участии ПЭГ в реакциях гидролиза и поликонденсации. При этом наблюдается увеличение времени гелирования, связанное с блокированием активных гидроксильных групп силикатных частиц молекулами ПЭГ [15, 18]. Увеличение молекулярной массы и концентрации ПЭГ приводит к укрупнению частиц золя и их агрегации в растворе. На основании данных малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (SAXS) предполагается, что на начальном этапе созревания золя ПЭГ не взаимодействует с силикатными частицами, пока те не достигнут определенного размера, который зависит от молекулярной массы и концентрации ПЭГ [19].

ПЭГ с большой молекулярной массой (10000 – 35000 г/моль) могут не полностью обволакивать частицы золя, что приводит к формированию нерастворимых комплексов, выпадающих в осадок. Если концентрация ПЭГ не велика или ПЭГ, адсорбируясь на поверхности силикатного полимера, препятствует его дальнейшему сшиванию (стерическая стабилизация), то золь остается стабильным и фазового разделения не наблюдается [15].

В случае фазового разделения при достаточно большой концентрации ПЭГ может происходить либо спиноподальный распад, либо зародышевый рост частиц золя [20]. В случае спиноподального распада наблюдаются взаимопроникающие непрерывные домены. По мере расслоения домены увеличиваются в размерах и их границы становятся более резкими. Зародышевый рост представляет собой процесс увеличения размеров отдельных силикатных частиц, которые образуют отдельную фазу в растворе. Инициировать зародышевый рост могут включения в растворе, примеси и изменение температуры. Фазовое разделение в силикатных системах, содержащих ПЭГ, происходит, когда масса молекул ПЭГ и силикатных частиц золя больше некоторой критической. Величина критической массы зависит от концентрации ПЭГ и уровня pH раствора.

В кислой среде скорость реакции гидролиза больше скорости реакции поликонденсации, в результате чего происходит формирование плотной структуры геля за счет соединения мономеров в разветвленные цепочки, что способствует увеличению активной поверхности между силикатными частицами и молекулами ПЭГ [21]. В присутствии щелочного катализатора скорость реакции поликонденсации выше скорости реакции гидролиза. Как только гидролизуются несколько молекул алкоголята

кремния, происходит их сшивание с образованием Si - O - Si связи, при этом наблюдается преимущественный рост отдельных кластеров.

ПЭГ адсорбируется на силикатных частицах через гидроксильные группы, образующиеся в процессе гидролиза. В результате силикатные частицы могут соединяться между собой цепочками ПЭГ, образуя нерастворимые комплексы. Соответственно с уменьшением длины цепочек ПЭГ растворимость агрегатов выше и фазовое разделение не наблюдается [21, 22].

Таким образом, в зависимости от перечисленных выше факторов структура формируемого геля может быть однородной (прозрачный гель с порами в несколько десятков нм), связанной (разветвленная структура, поры субмикронных размеров), может представлять собой совокупность частиц (связанные «перешейками» частицы в несколько нм), быть двухфазной (структура жидкость – жидкость). Далее производится термообработка гелей и формирование различных материалов в виде пленок, керамических таблеток, нитей и пр. с заданной структурой.

Несмотря на обширные исследования процессов формирования гелей с использованием ПЭГ, возможности данного метода для формирования пористых органосиликатных пленок изучены недостаточно. В данной работе проведены исследования оптических, усадочных и электрических характеристик органосиликатных пленок, полученных из пленкообразующих растворов с различной концентрацией и молекулярной массой ПЭГ при различных температурах отжига.

Экспериментальная часть

Исследованы тонкие (менее 500 нм) метил-модифицированные силикатные пленки, нанесенные на кремниевые подложки КЭФ 50, КДБ 12, КДБ 0,005. Формирование пленок осуществляли из золь, различающихся кислотностью, а также концентрацией и молекулярной массой ПЭГ. Анализ поверхности пленок проводили с помощью оптического и электронного микроскопов BX51 и QUANTA 3D соответственно. Толщину d и показатель преломления n пленок в зависимости от температуры отжига $T_a = 250 - 1000^\circ\text{C}$ определяли с помощью спектрального эллипсометра Sentech 850. Измерения проводили в диапазоне длин волн 350 - 850 нм при угле падения излучения 70° , расчет n и d на основе измеренных эллипсометрических параметров ψ и Δ проводили в рамках модели Коши для трехслойной структуры воздух-пленка-подложка. Усадка пленок в процессе термообработки от температуры T_1 до T_2 рассчитывалась из выражения: $\Delta d = 100 \cdot (d_1 - d_2)/d_1$, где d_1 – толщина пленки при температуре T_1 , d_2 – толщина пленки при

температуре T_2 . Вольт-фарадные характеристики (ВФХ) измеряли с помощью специализированной установки MDC на основе моста Agilent 4284A, контакт осуществляли ртутным зондом MDC 802-150. Методика измерения диэлектрической проницаемости изолирующих слоев описана в работе [23].

Приготовление пленкообразующих растворов

Пленкообразующие растворы готовили путем гидролиза в смеси растворителей (изопропанол 70%, этанол 30%) тетраэтоксисилана и метилтриэтоксисилана (МТЭОС) в кислой среде. Эквивалентное содержание кремния в растворе составляло от 1 до 4%, молярное соотношение компонентов: $[\text{Si}(\text{OEt})_4 + \text{MeSi}(\text{OEt})_3] / \text{H}_2\text{O} / \text{HCl} = 1 / 4 / 0,04 - 0,002$. Отношение числа метильных групп к числу атомов кремния составляло 0,6. Созревание золь проводили при температуре 60°C в течение 3 часов. В готовый золь добавляли предварительно растворенный в 2- метоксиэтаноле ПЭГ (от 10 до 90 вес.% к массе силиката) с различной молекулярной массой 200, 400 и 600. Полученный раствор использовали для нанесения пленок.

Нанесение пленок

Пленки формировали методом центрифугирования (скорость вращения около 2700 об/мин) на кремниевых подложках. После нанесения пленки сушили импульсной ИК лампой при температуре ~170°C и отжигали в печи в воздушной среде при температурах от 200 до 1000°C.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены результаты измерения d и n пленок, полученных из растворов с различным содержанием катализатора. Здесь же приведены значения pH растворов до и после созревания, а также после добавления ПЭГ 400 30 вес.%. Исходные растворы имеют pH от 1,5 до 2,5 при содержании катализатора HCl /TEOS+MTЭОС от 0,04 до 0,002. После термостатирования эта величина несколько увеличивается. При добавлении ПЭГ наблюдается заметное уменьшение величины pH от 1,0 до 2,3.

Следует отметить, что срок годности более кислых растворов существенно ниже даже при хранении при пониженной температуре (3-8°C) – 1-2 недели при HCl/TEOS+MTЭОС=0,04 против 6-8 месяцев при HCl/TEOS+MTЭОС=0,002. При низких pH в растворах после нескольких недель хранения появляется белый осадок и при нанесении пленок наблюдаются расходящиеся от центра подложки дефекты (т.н. «кометы»), свидетельствующие о неоднородности толщины пленки, как это показано

на рис.1. Очевидно, что в данном случае идет процесс фазового разделения в результате образования малорастворимых комплексов [21, 22].

На рис. 2 представлены микрофотографии поверхности метил-модифицированных пленок толщиной около 300 нм, сформированных из растворов с различным содержанием катализатора: 0,002; 0,006; 0,01 и 0,04 моля на 1 моль силиката (рис. 2 а, б, в и г соответственно). На рис. 2 а увеличение составляет 1000 крат (оптический микроскоп), 2 б, в и г увеличение составляет 40000 крат (электронный микроскоп). Как видно из микрофотографий поверхность пленок покрыта «кратерами» округлой формы, размер которых уменьшается с увеличением содержания катализатора.

Ширина таких углублений варьируется от 90 до 700 нм. Как видно из графиков распределения размеров пор (рис. 3 а - г) пленка с наименьшим содержанием катализатора покрыта углублениями шириной 400 – 500 нм, проникающими, вероятно, на всю толщину. Размеры «кратеров» следующих двух образцов ~250 нм. На рис. 2 г видно, как с увеличением содержания катализатора форма углублений становится менее округлой и размеры «кратеров» уменьшаются до 120 – 160 нм (см. рис.3 г).

Таким образом, с увеличением содержания катализатора (уменьшении рН) происходит уменьшение размера пор и увеличение величины n (см. табл.1). Данные результаты предположительно связаны с тем, что с уменьшением рН происходит ускорение процессов гидролиза в результате чего формируется более плотный органосиликатный каркас, который меньше взаимодействует с ПЭГ [16].

Зависимости d и n органосиликатных пленок, отожженных при $T_a = 250$ и $T_a = 400^\circ\text{C}$, от концентрации ПЭГ 400 V показаны на рис. 4. В табл. 2 представлены d и n пленок, сформированных из растворов с концентрацией ПЭГ $V = 15 - 63 \%$ и отожженных при $T_a = 200 - 1000^\circ\text{C}$.

Таблица 1.

Параметры органосиликатных растворов с различным содержанием катализатора

НСІ /ТЕОС+МТЭОС (моль/моль)	d , нм	n	Средний размер «кратеров», нм	Силикатный раствор		рН после добавлени я ПЭГ 400
				рН до созревания	рН после созревания	
0,04	273	1,321	141	1,5	1,6	1,0
0,01	283	1,310	219	1,9	2,1	1,5
0,006	262	1,314	256	2,0	2,4	1,7
0,002	283	1,299	450	2,5	2,7	2,3

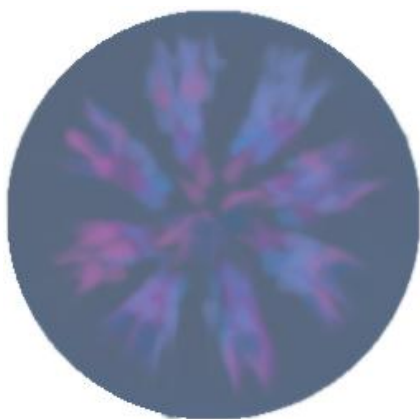
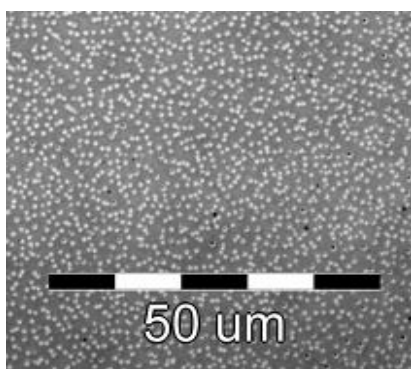
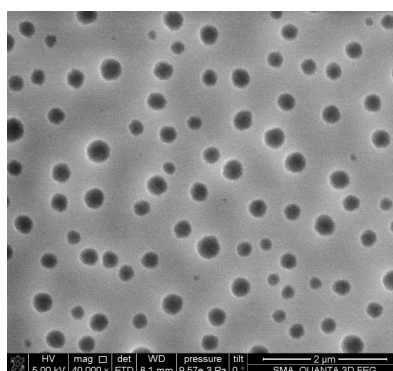


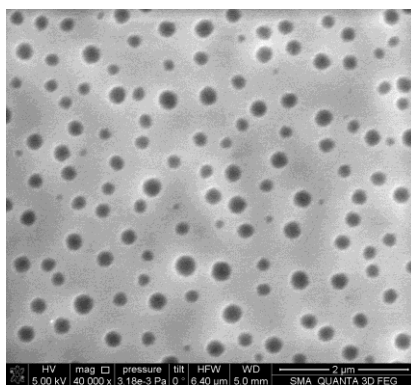
Рис.1. Типичные дефекты пленок, сформированных из растворов с низким значением pH после 2 недель хранения



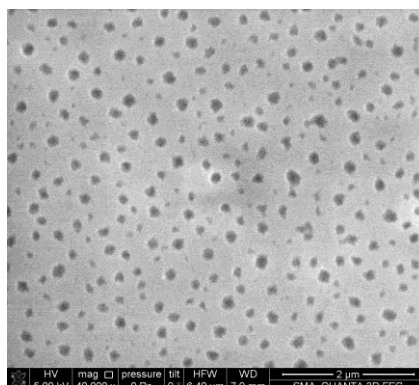
а)



б)



в)



г)

Рис. 2. Микрофотографии поверхности органосиликатных пленок, сформированных из растворов с различным содержанием HCl: 0,002 (а); 0,006 (б); 0,01 (в) и 0,04 (г) моля на 1 моль силиката

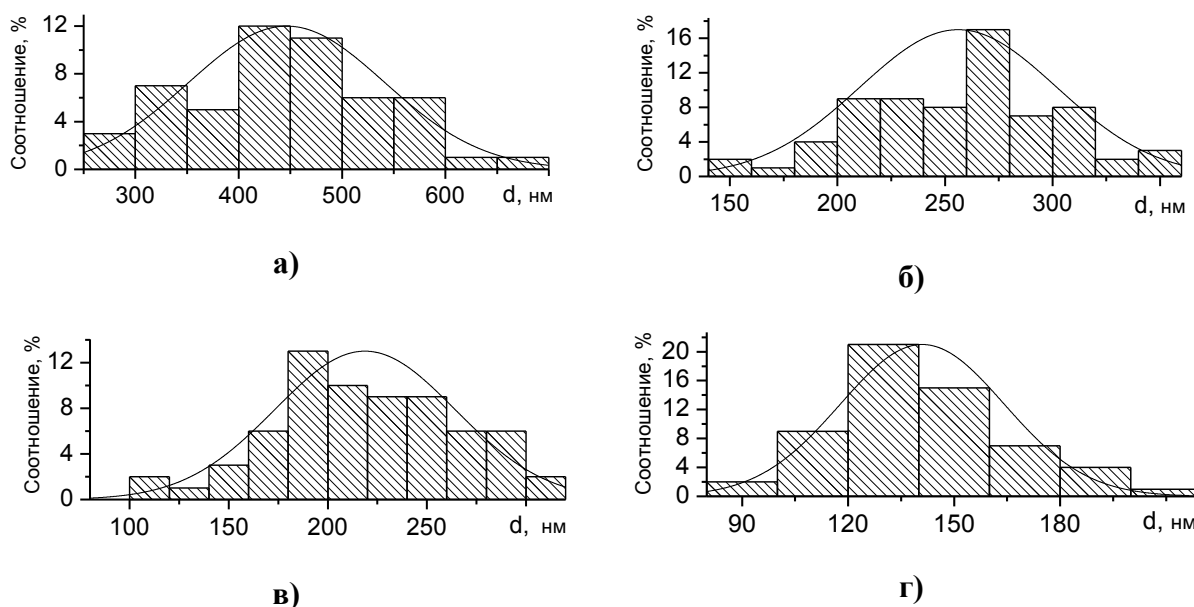


Рис. 3. Графики распределения размеров пор на поверхности органосиликатных пленок, сформированных из растворов с различным содержанием HCl: 0,002 (а); 0,006 (б); 0,01 (в) и 0,04 (г) моля на 1 моль силиката

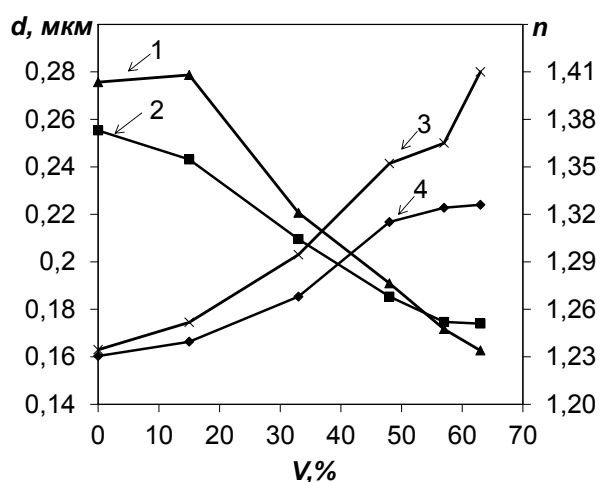


Рис. 4. Зависимость показателя преломления n при $T_a = 250^\circ\text{C}$ (кривая 1), при $T_a = 400^\circ\text{C}$ (кривая 2) и толщины d при $T_a = 250^\circ\text{C}$ (кривая 3), при $T_a = 400^\circ\text{C}$ (кривая 4) органосиликатных пленок от концентрации V ПЭГ 400 в исходном растворе

Увеличение V приводит к нелинейному увеличению d и снижению n . При использовании ПЭГ с другими молекулярными массами характер зависимостей остается неизменным. Однако, при $V > 60-80$ вес.% и $d > 500$ нм, пленки имеют тенденцию к растрескиванию при сушке.

Резкое уменьшение n при $T_a = 200 - 300^\circ\text{C}$ свидетельствует о процессе термодеструкции ПЭГ. При $T_a \geq 600^\circ\text{C}$ происходит сильная усадка пленок (до 80 %) за счет термодеструкции метильных групп и уплотнения структуры матрицы.

Таблица 2.

Результаты эллипсометрических измерений пленок, сформированных из растворов с различной концентрацией ПЭГ 400 и температурой отжига T_a .

T_a	Концентрация ПЭГ в пленкообразующем растворе											
	0		15		33		48		57		63	
	n	d , нм	n	d , нм	n	d , нм	n	d , нм	n	d , нм	n	d , нм
200	1,398	155	-	-	1,320	206	1,180	279	1,180	286	1,121	310
250	1,404	163	1,408	175	1,321	203	1,248	241	1,248	250	1,234	280
300	1,393	163	1,383	171	1,307	201	1,249	229	1,249	240	1,238	249
350	1,387	161	1,353	170	1,286	199	1,244	221	1,244	233	1,219	241
400	1,373	160	1,355	166	1,304	185	1,252	217	1,252	223	1,251	224
450	1,367	157	1,341	165	1,305	181	1,255	208	1,255	220	1,249	224
500	1,361	140	-	-	1,325	168	1,248	205	1,248	220	1,245	224
600	1,399	100	-	-	1,362	139	1,254	175	1,254	189	1,249	190
700	1,436	90	-	-	1,417	111	1,309	136	1,309	148	1,299	150
800	1,451	80	-	-	1,441	104	1,347	124	1,347	129	1,342	130
900	1,467	70	-	-	1,465	96	1,385	111	1,385	110	1,385	110
1000	1,470	38	-	-	1,470	43	1,448	67	1,448	69	1,445	74

При $T_a = 1000^\circ\text{C}$ вне зависимости от исходного содержания ПЭГ $n \sim 1,46$, что свидетельствует об окончании всех структурных изменений, т.к. образуется близкая к SiO_2 структура.

В результате измерений ВФХ МДП - структур установлено, что увеличение молекулярного веса и концентрации ПЭГ в исходном растворе приводит к снижению диэлектрической проницаемости с $k = 3,2$ (при $T_a = 400^\circ\text{C}$, органосиликатный раствор без ПЭГ) до $k = 2,0$ при концентрации ПЭГ 600 $V = 63$ вес.%. При проведении измерений ВФХ структур, сформированных непосредственно на кремниевых

подложках, наблюдался гистерезис ВФХ, связанный с наличием подвижных зарядов в пленке (рис. 5 а). Для стабилизации границы раздела пленка-полупроводник нанесение пленки проводили на пластины кремния с термическим окислом толщиной 15-25 нм (см. рис. 5 б).

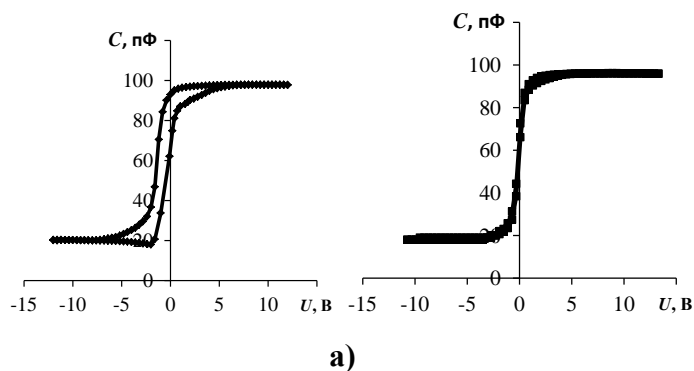


Рис. 5. Экспериментальные ВФХ силикатных пленок на кремниевых подложках (а) и с подслоем термического окисла 15-20 нм (б)

Выводы

Содержание катализатора HCl в исходном пленкообразующем растворе оказывает существенное влияние на стабильность растворов и характеристики их пористой структуры. С увеличением содержания катализатора (уменьшением pH) происходит уменьшение размера пор и увеличение показателя преломления n , связанное с формированием плотного силикатного каркаса вследствие повышения скорости гидролиза алкоксидов кремния и меньшего взаимодействия образованного полимера с ПЭГ.

Процесс термодеструкции ПЭГ происходит при температуре отжига $T_a = 200 - 300^\circ\text{C}$ и сопровождается резким уменьшением показателя преломления n . При $T_a \geq 600^\circ\text{C}$ происходит сильная усадка пленок (до 80 %) за счет термодеструкции метильных групп и уплотнения структуры матрицы.

Увеличение в растворе концентрации ПЭГ и молекулярной массы приводят к росту толщины d и пористости формируемых органосиликатных слоев. Величина диэлектрической проницаемости пленок снижается с $k = 3,2$ (при $T_a = 400^\circ\text{C}$, органосиликатный раствор без ПЭГ) до $k = 2,0$ при концентрации ПЭГ 600 $V = 63$ вес. %.

Работа выполнена в МИРЭА при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, проектная часть Государственного Задания № 11.28.2014 К.

Список литературы

1. <http://www.sigmaaldrich.com> (дата обращения: 20.04.2015).
2. Sanchez C., Julian B., Belleville P. et al. Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites // *J. Mater. Chem.* – 2005. – V. 15. – P. 3559–3592.
3. Васильев В.А., Серегин Д.С., Воротилов К.А. Гибридные пористые силикатные пленки с управляемой наноструктурой // *Нано- и микросистемная техника.* – 2007. – № 12. – С. 23–28.
4. Ree M., Yoon J., Heo K. Imprinting well-controlled closed-nanopores in spin-on polymeric dielectric thin films // *J. Mater. Chem.* – 2006. – V. 16. – P. 685–697.
5. Wongcharee K., Brungs M., Chaplin R. et al. Sol-gel processing by aging and pore creator addition for porous silica antireflective coatings//*Journal of Sol-Gel Science and Technology.* –2002. – V. 25. – P. 215–221.
6. Dahmouche K, Atik M., Mello N.C. et al. Investigation of new ion-conducting ORMOLYTES: structure and properties // *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* – 1997. – V.8. – P.711 – 715.
7. Grandi S., Magistris A., Mustarelli P. et al. Synthesis and characterization of SiO₂–PEG hybrid materials // *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 2006. – V. 352. – P. 273 – 280.
8. Nishio K., Okubo K., Watanabe Y. et al. Structural analysis and properties of organic-inorganic hybrid ionic conductor prepared by sol-gel process // *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* – 2000. – V.19. – P.187 – 191.
9. Conroy J., Power M., Martin J. et al. Cells in sol-gels I: a cytocompatible route for the production of macroporous silica gels // *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* – 2000. – V. 18. – P. 269–283.
10. Courtois J., Bystrom E., Irgum K. Novel monolithic materials using poly(ethylene glycol) as porogen for protein separation // *Polymer.* – 2006. – V. 47. – P. 2603–2611.
11. Lee S.W., Shang H., Haasch R.T. et al. Transport and functional behavior of poly(ethylene glycol)-modified nanoporous alumina membranes // *Nanotechnology.* –2005. – V. 16. – P. 1335–1340.
12. Vorotilov K.A., Vasiljev V.A., Sobolevsky M.V., Sigov A.S. Thin ORMOSIL films with different organics // *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* – 1998. – V.13. – № 1-3. P. 467 – 472.
13. Jain A., Rogojevic S., Ponotha S. et al. Porous silica materials as low-k dielectrics for electronic and optical interconnects // *Thin Solid Films.* – 2001. – V. 398 –399. – P. 513–522.

14. Leung R. Y.-K., Case S. Low dielectric constant porous films // Патент США № 6,204,202 B1. 2001.
15. Agren P., Counter J., Laggner P. A light and X-ray scattering study of the acid catalyzed silica synthesis in the presence of polyethylene glycol // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2000. – V. 261. – P.195 -203.
16. Lesot P., Chapuis S., Bayle J.P. et al. Structural–dynamical relationship in silica PEG hybrid gels // *Journal of Materials chemistry*. – 1998. – V.8. – №1. – P. 147 – 151.
17. Vong M.S.W., Bazin N., Sermon P.A. Chemical modification of silica gels // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 1997. – V.8. – P. 499 – 505.
18. Tohge N., Matsuda A., Minami T et al. Fine – patterning on glass substrates by the sol – gel method // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1988. – V. 100. – P. 501 – 505.
19. Takahashi R., Nakanishi K., Soga N. Aggregation behavior of alkoxide-derived silica in sol-gel process in presence of poly(ethylene oxide) // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2000. – V.17. – P. 7 – 18.
20. Kaji H., Nakanishi K., Soga N. Polymerization-induced phase separation in silica sol-gel systems containing formamide // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 1993. – V.1. – P.35 – 46.
21. Wonorahardjo S., Ball G.E., Hook J. et al. ²H NMR relaxation monitoring of gelation in tetramethoxysilane sol-gels // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2000. – V.271. – P.137 – 146.
22. Nakanishi K. Pore Structure control of silica gels based on phase separation // *Journal of Porous Materials*. – 1997. – V.4. – P. 67 – 112.
23. Подгорный Ю.В., Серегин Д.С., Воротилов К.А. Точные измерения диэлектрической проницаемости тонких изолирующих пленок на полупроводниковых подложках // *Приборы*. – 2011. – № 7. – С. 30–39.