

оксида железа (III), отличается простотой реализации. Все аппараты схемы стандартные и выпускаются отечественными производителями химической аппаратуры [11], что позволяет в короткие сроки и с высоким экономическим эффектом внедрить предложенную технологию в промышленность.

Выводы

1. Предложена технологическая реализация способа получения диоксида титана, основанного на взаимодействии ильменита с фторидом аммония с последующей отгонкой тетрафторида титана и его гидролизом.
2. Изучена термодинамика процесса, позволяющая предложить многоступенчатый механизм взаимодействия ильменита и фторида аммония через стадию образования дифторида железа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия и технология редких и рассеянных элементов / Под ред. К.А. Большакова. – М.: Высшая школа, 1976. – 360 с.
2. Лапгаш Н.М., Масленникова И.Г., Куриленко Л.Н., Мищенко Н.М. Фторирование ильменита гидрофторидом аммония // Журнал неорганической химии. – 2001. – Т. 46. – С. 33–39.
3. www.ilmenit.ru
4. Раков Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов. – М.: Изд-во МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1990. – 162 с.
5. Гузев В.В., Дьяченко А.Н. Фтороаммонийный способ разложения циркона // Известия Томского политехнического университета. – 2002. – Т. 305. – № 1. – С. 185–190.

На основании термодинамических расчётов определено, что при производительности процесса по исходному ильмениту 115 кг/ч энергопотребление на реакцию разложения составит около 75 кВтч.

3. Рассчитан материальный баланс процесса. Единственным расходуемым реагентом при реализации фтороаммонийной технологии является кислород воздуха. При разложении 100 кг ильменита образуется 52,63 кг оксида титана, 52,63 кг оксида железа (III) и расходуется 5,26 кг кислорода, что эквивалентно 37 м³ атмосферного воздуха.
4. Предложена аппаратная схема участка разложения ильменита и получения диоксида титана с использованием только стандартных химических машин и аппаратов.
6. Пат. 2211804 РФ. МПК⁷ C01G 25/00. Способ разложения циркона фторидом аммония / В.В. Гузев, А.Н. Дьяченко. Заявлено 01.04.2002; Публ. 09.10.2003, Бюл. № 34.
7. Буйновский А.С., Дьяченко А.Н. Исследование процесса фтороаммонийной переработки топазового концентрата // Известия вузов. Физика. – 2004. – Т. 47. – № 12. – С. 76–80.
8. Рыс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. – М.: Госхимиздат, 1956. – 625 с.
9. Киреев В.А. Методы практических расчётов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1970. – 520 с.
10. Основные свойства неорганических фторидов. Справочник / Под ред. Н.П. Галкина. – М.: Атомиздат, 1976. – 380 с.
11. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Госхимиздат, 1960. – 830 с.

УДК 544.032

РЕЛАКСАЦИЯ ТОКА В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА (VI)

С.В. Бин, Н.В. Борисова, Э.П. Суровой, И.В. Титов

ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»

E-mail: epsur@kemsu.ru

В диапазоне внешних напряжений ± 10 В независимо от толщины пленок WO_3 (20...100 нм), времени выдержки образцов в атмосферных условиях (2...180 ч), материала подложки (фторопласт 4, стекло ГОСТ 9284 – 59) на кинетических кривых тока релаксации систем $Cu - WO_3 - Cu$ проявляются три участка: резкое возрастание тока (начальный максимум), участок уменьшения тока и стационарный участок, а также отсутствует запасание энергии в системах $Cu - WO_3 - Cu$. Обнаружено аномальное увеличение стационарного тока при толщине пленок $WO_3 \approx 35$ нм. Установлено влияние материала подложки (стекло, фторопласт 4) на кинетические закономерности тока релаксации в системах $Cu - WO_3 - Cu$. В результате постпроцессов релаксация систем $Cu - WO_3 - Cu$ на стеклянных носителях завершается через ~48 ч, а на фторопластовых – через ~180 ч.

Получение перспективных материалов, создание на их основе многослойных гетерогенных систем, выяснение корреляции между составом, структурой и свойствами соединений в зависимости от условий их приготовления, изучение физико-химических свойств, а также природы и закономерностей процессов, протекающих под действием

различных энергетических факторов, представляют значительный интерес как для физики и химии твердого состояния и общей теории гетерогенного катализа, так и в связи с необходимостью разработки реальных систем с управляемым уровнем чувствительности к различным внешним воздействиям. Среди разнообразных неорганических матери-

алов особое место занимает оксид вольфрама (VI). Оксид вольфрама (VI) и системы на его основе привлекают внимание исследователей различного профиля [1–6]. Устройства на основе оксида вольфрама (VI) могут быть рекомендованы к использованию в качестве электро- и фотохромных дисплеев [1–3], электрохромных зеркал или светоперерабатывающих фильтров [4], сенсоров для контроля содержания оксидов азота в атмосфере [5, 6]. Основными регулирующими (регистрирующими) элементами в этих устройствах являются тонкие слои (пленки) оксида вольфрама (VI). Известно также, что оптические и электрофизические свойства тонких пленок различных материалов в значительной степени зависят от их толщины, условий получения, материала подложки [7]. Отмеченные практическая ценность, а также отсутствие к настоящему времени в отечественной и зарубежной литературе информации о систематических исследованиях влияния размерных эффектов на электрофизические свойства пленок оксида вольфрама (VI) ставят правомерной и своевременной задачу комплексного исследования указанных свойств систем на основе оксида вольфрама (VI).

В настоящей работе, которая является продолжением проводимых в нашей лаборатории исследований природы и закономерностей процессов в индивидуальных и гетеросистемах на основе оксида вольфрама (VI) до, в процессе и после индивидуального и комплексного воздействия различных энергетических факторов, представлены результаты систематических исследований кинетических закономерностей протекания тока в системах $\text{Cu} - \text{WO}_3 - \text{Cu}$ в зависимости от величины (в диапазоне ± 10 В) и полярности внешнего напряжения, толщины слоев WO_3 (в интервале 20...100 нм), времени выдержки с момента приготовления образцов до начала измерения (от 2 до 180 ч), материала подложки (фторопласт 4, стекло ГОСТ 9284 – 59).

Объекты и методы исследования

Объектами исследования служили пленки оксида вольфрама (VI). В качестве электродов была выбрана медь. Медь относится к группе полублагородных металлов, которые имеют положительное значение свободной энергии при протекании реакции ионизации только в отсутствие кислорода [8], а работа выхода Cu [9, 10] меньше работы выхода WO_3 (n -типа) [10], что является необходимым условием для создания омического контакта.

Для измерения тока в системе $\text{Cu} - \text{WO}_3 - \text{Cu}$ на стеклянную (либо фторопластовую) пластины (площадью $0,013 \times 0,03$ м, которые предварительно обрабатывали концентрированной азотной кислотой, раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в концентрированной серной кислоте, кипятили в дистиллированной воде, сушили) через маску с зазором 0,2 мм методом термического испарения при давлении $2 \cdot 10^{-3}$ Па на установке вакуумный универсальный пост «ВУП 5М» наносились медные электроды толщи-

ной ~100 нм. Размер зазора между электродами контролировался при помощи микроскопа. Через маску поверх электродов наносилась пленка WO_3 толщиной 20...90 нм. На рис. 1 представлена структура систем $\text{Cu} - \text{WO}_3 - \text{Cu}$. Исходными материалами служили мелкокристаллический порошок WO_3 марки «ч» и пластинка Cu марки «ч». В качестве материала испарителя использовали молибденовую пластинку толщиной 0,3 мм. Перед испарением лодочку протирали спиртом и подвергали прокаливанию при давлении $2 \cdot 10^{-3}$ Па. Лодочку-испаритель устанавливали строго горизонтально, закрепляя в зажимах токовводов. Исходная температура подложек в процессе нанесения пленок составляла 293 К.

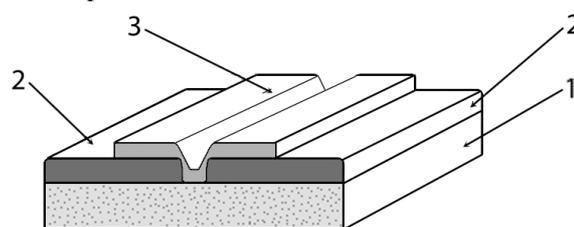


Рис. 1. Структура системы $\text{Cu} - \text{WO}_3 - \text{Cu}$ на подложке: 1) подложка (стекло, фторопласт); 2) пленочные электроды (медь); 3) пленка WO_3

Толщину пленок WO_3 определяли гравиметрическим [8, 11], спектрофотометрическим (используя двухлучевой спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») и микроскопическим методами [8]. Взвешивание производили на весах ВЛР-200 с точностью до $5 \cdot 10^{-3}$ г. Толщину пленок рассчитывали по формуле [11]:

$$d_n = \Delta m / F_n \cdot \rho_m,$$

Δm – приращение массы подложки после нанесения на нее пленки, F_n – площадь пленки на подложке, ρ_m – удельная масса нанесенного вещества.

Измерения тока релаксации оксида вольфрама (VI) проводили в атмосферных условиях на экспериментальном комплексе «Электрофизика» [12]. По функциональному назначению в комплекс входит: вакуумная, оптическая и электроизмерительная системы. Оптическая система обеспечивает необходимый по спектральному составу (200...1300 нм) и мощности световой поток. Электроизмерительная система предназначена для регистрации и записи на ПЭВМ кинетических кривых фото-ЭДС, темнового- и фототока. Основные характеристики электроизмерительной системы: минимально фиксируемый ток – 10^{-15} А, динамический диапазон – 81,5 дБ, квант времени – 55 мс, максимальная величина подаваемого напряжения 600 В, управление и регистрация – программные.

Результаты и обсуждение

В результате анализа результатов исследований закономерностей релаксации тока в системах $\text{Cu} - \text{WO}_3 - \text{Cu}$ было установлено, что независимо от величины и полярности внешнего напряжения, толщины пленок WO_3 , времени выдержки образцов в

атмосферных условиях с момента их приготовления до момента измерения тока, материала подложки, на кинетических кривых при подаче внешнего напряжения наблюдаются три участка: резкое увеличение тока до определенного значения (начальный максимум), участок уменьшения тока до постоянного значения и стационарный участок. На рис. 2 в качестве примера представлены кинетические кривые релаксации темного тока системы $\text{Cu} - \text{WO}_3 - \text{Cu}$, нанесенной на стеклянную подложку, при включении и выключении внешнего напряжения. Видно, что в результате воздействия внешнего напряжения запасания энергии электрического поля в образце не наблюдается (после выключения внешнего напряжения ток релаксирует до нулевого значения). Необходимо отметить, что для систем $\text{Cu} - \text{WO}_3 - \text{Cu}$, полученных в одних и тех же контролируемых условиях с одинаковыми по толщине пленками WO_3 , кинетические кривые релаксации тока совпадают.

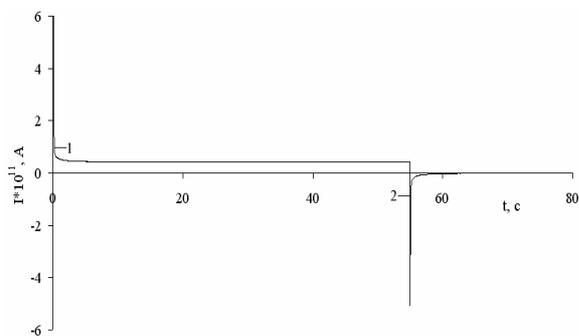


Рис. 2. Кинетические кривые релаксации темного тока системы $\text{Cu} - \text{WO}_3 - \text{Cu}$, нанесенной на стеклянную подложку, при включении (1) и выключении (2) внешнего напряжения ($U=2 \text{ В}$), $d_{\text{WO}_3}=20 \text{ нм}$

По стационарным значениям тока для каждого из исследованных образцов строились вольтамперные характеристики (ВАХ). Установлено, что ВАХ независимо от толщины пленок WO_3 и времени хранения их после приготовления систем $\text{Cu} - \text{WO}_3 - \text{Cu}$ в используемом диапазоне внешних напряжений линейны. На рис. 3 представлены ВАХ систем $\text{Cu} - \text{WO}_3 - \text{Cu}$ с пленками WO_3 различной толщины. Видно, что стационарные значения тока в значительной степени зависят от толщины пленок WO_3 . Причем, при изменении толщины пленок WO_3 наблюдается как увеличение, так и уменьшение значений стационарного тока.

Ранее [7, 11, 13] было установлено, что тонкие пленки различных материалов в зависимости от их толщины в значительной степени изменяют свои оптические и электрические свойства, а при определении, например, толщины металлических пленок используется зависимость электрического сопротивления металлов от толщины. В настоящей работе были предприняты исследования влияния толщины наноразмерных пленок WO_3 на кинетические закономерности изменения темного тока и величину стационарного тока в зависимости от величины и полярности внешнего поля для систем

$\text{Cu} - \text{WO}_3 - \text{Cu}$, нанесенных на стеклянные подложки в атмосферных условиях при температуре 293 К. Было установлено, что форма кинетических кривых релаксации тока систем $\text{Cu} - \text{WO}_3 - \text{Cu}$ на стеклянных подложках с изменением толщины пленок WO_3 практически не меняется, а значения стационарного тока зависят от толщины пленок WO_3 аномальным образом [13]. На рис. 4 представлены кривые зависимости стационарного тока систем $\text{Cu} - \text{WO}_3 - \text{Cu}$ от толщины пленок WO_3 при разных величинах внешнего напряжения. Видно, что кривые имеют максимум тока при толщине пленок $\text{WO}_3 \approx 35 \text{ нм}$, который становится более выраженным с увеличением внешнего напряжения. При этом, значения стационарного тока систем $\text{Cu} - \text{WO}_3 - \text{Cu}$ с пленками WO_3 меньшей толщины оказались выше значений стационарного тока систем с более толстыми пленками WO_3 .

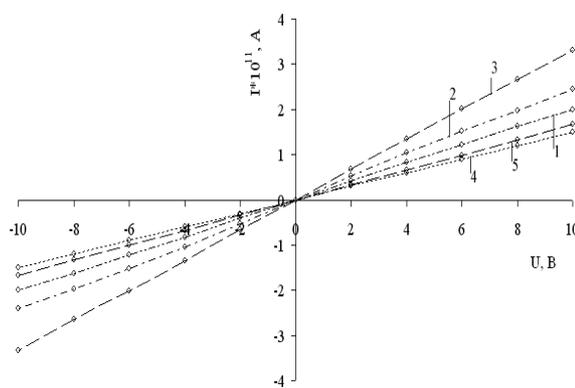


Рис. 3. ВАХ систем $\text{Cu} - \text{WO}_3 - \text{Cu}$ на стеклянных подложках с разными по толщине пленками WO_3 : 1) 20; 2) 30; 3) 40; 4) 60; 5) 90 нм (время хранения образцов 2 ч после приготовления)

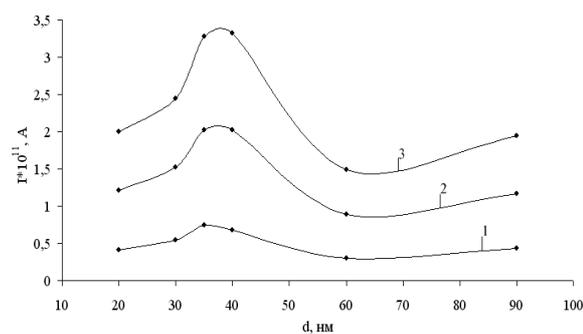


Рис. 4. Зависимость значений стационарного тока для систем $\text{Cu} - \text{WO}_3 - \text{Cu}$ от толщины пленок WO_3 при различных внешних напряжениях: 1) 2; 2) 6; 3) 10 В (время хранения систем 2 ч)

Ранее [3, 14] было установлено, что хранение в атмосферных условиях систем « $\text{Cu} - \text{WO}_3$ » и « $\text{WO}_3 - \text{Cu}$ », приготовленных на стеклянных подложках, приводит к частичному изменению их оптических свойств. В настоящей работе были предприняты исследования влияния времени хранения исследуемых систем на стеклянных подложках с пленками WO_3 разной толщины в атмосферных условиях при температуре 293 К на закономерности релаксации

тока при различных внешних напряжениях. Было установлено, что независимо от толщины пленок WO_3 системы на стеклянных подложках релаксируют в течение ~ 48 ч после их приготовления. При этом значения стационарного тока уменьшаются до некоторой постоянной величины и не зависят от времени дальнейшего хранения, а максимум на кривых зависимости «стационарный ток – толщина» (рис. 4) для пленок WO_3 толщиной 35 нм сохраняется и становится еще более ярко выраженным.

В качестве основных причин, вызывающих наблюдаемые изменения стационарных значений тока в процессе хранения систем $Cu - WO_3 - Cu$ были выделены следующие [3, 13, 14]:

- стабилизация наноразмерных пленок WO_3 ;
- взаимодействие наноразмерных пленок WO_3 с медными электродами;
- взаимодействие поверхности пленок WO_3 и пленок меди (электродов) с компонентами окружающей среды;
- участие стеклянной подложки в процессе переноса носителей заряда в системах $Cu - WO_3 - Cu$.

Для выяснения влияния материала подложки, используемой для приготовления образцов, на закономерности релаксации темнового тока в наноразмерных пленках WO_3 разной толщины провели параллельные измерения кинетических кривых тока релаксации двух групп систем $Cu - WO_3 - Cu$ и $Cu - \text{стекло} - Cu$ непосредственно после их приготовления, а также через фиксированные значения времени.

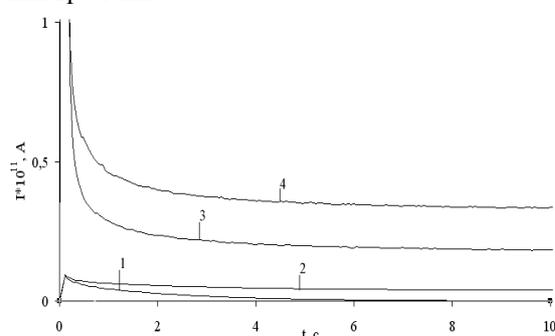


Рис. 5. Кинетические кривые релаксации тока систем $Cu - \text{фторопласт} - Cu$ (1), $Cu - WO_3 - Cu$ на фторопластовой подложке $d_{WO_3}=40$ нм (2), $Cu - \text{стекло} - Cu$ (3), $Cu - WO_3 - Cu$ на стеклянной подложке $d_{WO_3}=60$ нм (4). Внешнее напряжение $U=2$ В. Время хранения систем 2 ч после приготовления

В результате были установлены следующие экспериментальные факты: во-первых, значения стационарного тока для систем $Cu - \text{стекло} - Cu$ с течением времени не меняются (рис. 5, кривая 3); во-вторых, значения тока релаксации и стационарного тока для систем $Cu - WO_3 - Cu$ выше, чем для систем $Cu - \text{стекло} - Cu$ при времени хранения их до двух часов (рис. 5, кривая 4); в-третьих, значения стационарного тока в процессе хранения систем $Cu - WO_3 - Cu$ в течение 48 ч уменьшаются до величины, незначительно превышающей значения

тока в системах $Cu - \text{стекло} - Cu$ за исключением аномального максимума тока для систем $Cu - WO_3 - Cu$ при толщине пленок $WO_3 \approx 35$ нм.

Одновременно для сравнения и исключения влияния подложки из стекла были приготовлены системы $Cu - \text{фторопласт} - Cu$ и $Cu - WO_3 - Cu$ (на подложках из фторопласта 4), а также проведены измерения кинетических кривых релаксации тока непосредственно после их приготовления и через заданные промежутки времени. Было установлено, что релаксация тока до нулевого значения (на пределе чувствительности измерительной системы) в системах $Cu - \text{фторопласт} - Cu$ завершается в течение 10 с (рис. 5, кривая 1).

Для систем $Cu - WO_3 - Cu$, нанесенных на фторопластовые подложки и измеренных непосредственно после их приготовления (также как и на стеклянных подложках), на кинетической кривой релаксации тока (рис. 5, кривая 2) наблюдаются три участка. Видно, что для систем $Cu - WO_3 - Cu$, нанесенных на фторопластовые подложки, имеет место изменение формы кинетических кривых релаксации тока – начальный максимум значительно меньше, чем для систем $Cu - WO_3 - Cu$, нанесенных на стеклянные подложки (рис. 2, кривая 1 и рис. 5, кривая 4).

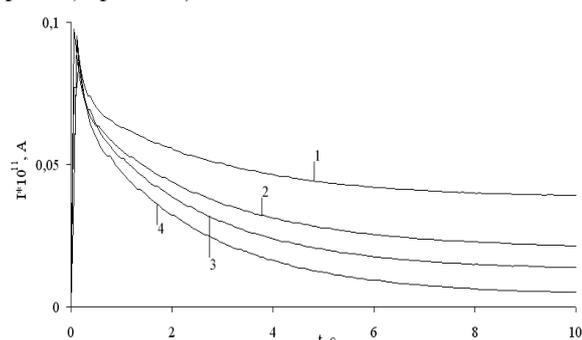


Рис. 6. Зависимость тока релаксации от времени хранения (τ) системы $Cu - WO_3 - Cu$ на фторопластовой подложке: 1) 2; 2) 24; 3) 48; 4) 144 ч. Внешнее напряжение $U=2$ В. $d_{WO_3}=40$ нм

При хранении систем $Cu - WO_3 - Cu$, приготовленных на фторопластовых подложках, значения стационарного тока продолжают уменьшаться и по истечении 48 ч (рис. 6) в отличие от систем $Cu - WO_3 - Cu$, нанесенных на стеклянные подложки. Обнаруженные экспериментальные факты свидетельствуют о том, что при хранении в атмосферных условиях в системах $Cu - WO_3 - Cu$ протекают необратимые постпроцессы, которые наряду с изменением оптических свойств [10, 14] оказывают влияние на кинетические закономерности релаксации тока.

Выводы

1. Изучены кинетические закономерности релаксации тока в системах $Cu - WO_3 - Cu$ в зависимости от величины и полярности внешнего напряжения, толщины пленок WO_3 , времени хра-

- нения с момента приготовления образцов до начала измерения и материала подложки.
- Установлено, что независимо от толщины пленок WO_3 (20...100 нм), времени выдержки образцов в атмосферных условиях (2...180 ч), материала подложки (фторопласт 4, стекло ГОСТ 9284–59) на кинетических кривых тока, измеренных для систем $Cu - WO_3 - Cu$, проявляются три участка: резкое возрастание тока (начальный максимум), участок уменьшения тока и стационарный участок.
 - Показано, что в результате воздействия внешнего напряжения в диапазоне ± 10 В запасаения энергии в системах $Cu - WO_3 - Cu$ не наблюдается.
 - Установлено, что значения стационарного тока в системах $Cu - WO_3 - Cu$ зависят от толщины пленки WO_3 . Обнаружено аномальное увеличение стационарного тока при толщине пленок $WO_3 \approx 35$ нм.
 - Показано, что при хранении системы $Cu - WO_3 - Cu$ релаксируют. Релаксация систем $Cu - WO_3 - Cu$ на стеклянных носителях завершается через ~ 48 ч, а на фторопластовых – через ~ 180 ч.
 - Установлено влияние материала подложки на кинетические закономерности тока релаксации в системах $Cu - WO_3 - Cu$.

Работа поддержана грантом Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ – 20.2003.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лусис А.Р. Электрохромный эффект и электрохромные материалы: физика и применение // Оксидные электрохромные материалы. Межвуз. сб. научн. трудов. – Рига: Изд-во ЛГУ им. П. Стучки, 1981. – С. 13–37.
- Гуревич Ю.Я. Твердые электролиты. – М.: Наука, 1986. – 176 с.
- Хамитов М.М., Суевой Э.П., Баранников А.В., Шустов М.А. Направленное регулирование фоточувствительности WO_3 // Бессеребряные и необычные фотопроецсы: Тезисы докл. III Всесоюзн. конф. – Вильнюс, 1980. – С. 199–200.
- Лусис А.Р., Клеперис Я.Я. Электрохромные зеркала – твердотельные ионные устройства // Электрохимия. – 1992. – Т. 28. – № 10. – С. 1450–1455.
- Maosong Tong, Guorui Dai. WO_3 thin film prepared by PECVD technique and its gas sensing properties to NO_2 // Journal of Materials Science. – 2001. – V. 36. – P. 2535–2538.
- Giulio M.D., Manno D. Sputter deposition of tungsten trioxide for gas sensing applications // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 1998. – V. 9. – P. 317–322.
- Метфессель С. Тонкие пленки, их изготовление и измерение. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1963. – 272 с.
- Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 592 с.
- Суевой Э.П., Титов И.В., Бугерко Л.Н. Контактная разность потенциалов для азидов свинца, серебра и таллия // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 2. – С. 79–83.
- Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. – Киев: Наукова думка, 1981. – 340 с.
- Минайчев В.Е. Нанесение пленок в вакууме // Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники. – М.: Высшая школа, 1989. – 110 с.
- Бин С.В., Борисова И.В., Титов И.В. Измерение электропроводности пленок WO_3 в зависимости от их толщины // Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты: Труды VIII Междунар. научно-практ. конф. – Кемерово, 2005. – С. 421–424.
- Борисова Н.В., Титов И.В., Суевой Э.П. Влияние светового излучения на системы « $WO_3 - Cu$ » // Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты: Труды VIII Междунар. научно-практ. конф. – Кемерово, 2005. – С. 179–181.
- Борисова Н.В., Суевой Э.П., Титов И.В. Закономерности изменения свойств пленок меди в процессе термообработки // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 1. – С. 86–90.

УДК 678.761.002.2

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

В.Г. Бондалетов, Е.П. Фитерер, Л.И. Бондалетова, С.С. Новиков

Томский политехнический университет
E-mail: fiterer2000@yandex.ru

Представлена оценка получения нефтеполимерных смол каталитическими методами. Исследована возможность использования перспективных узких фракций, образующихся при разделении жидких продуктов пиролиза для получения нефтеполимерных смол с использованием катализаторов на основе комплексов $TiCl_4$ с алюминийорганическими соединениями. Установлена связь условий проведения процесса с выходом и свойствами синтезированных смол.

В настоящее время производство низших олефинов осуществляется пиролизом углеводородного сырья. Состав и выход побочных жидких продуктов пиролиза (ЖПП) зависит от условий их получения и

природы исходного сырья. Выход ЖПП при пиролизе прямогонного бензина может достигать 20 %, поэтому существует необходимость в разработке рентабельных и малоотходных процессов их переработки.