

На правах рукописи

№-

Лисеенко Ольга Владимировна

**ТЕХНОЛОГИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ $Ta_2O_5 - La_2O_3$**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов
02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2006

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Томский государственный университет»

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Козик Владимир Васильевич

доктор технических наук, доцент

Борило Людмила Павловна

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор,
заслуженный деятель науки и техники
Российской Федерации

Бердов Геннадий Ильич

кандидат химических наук, доцент

Коваль Любовь Михайловна

Ведущая организация: ОАО «НИИ полупроводниковых приборов», г. Томск

Защита диссертации состоится «19» сентября 2006 г. в 14.00 ч. на заседании диссертационного Совета Д 212.269.08 при Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 30, корп.2 ауд.117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан «17» августа 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета,
кандидат технических наук, доцент

Петровская Татьяна
Семеновна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Разработка и создание новых материалов с заданными свойствами и новыми функциональными возможностями является важным фактором в решении задач, определяемых наукой и техникой. Использование тонкопленочных материалов в разных областях промышленности в качестве интерференционных, светоперераспределяющих фильтров, диэлектрических слоев в изготовлении конденсаторов, защитных пленок определяет для них ряд требований, которые возрастают по мере усиления ограничений, накладываемых на материал, размеры пленок и технологию их получения. В соответствии с этими требованиями тонкие пленки при жестких условиях эксплуатации должны обладать стабильными свойствами.

Актуальность создания тонкопленочных систем на основе Ta_2O_5 и La_2O_3 обусловлена комплексом ценных для практического использования физико-химических и функциональных свойств: высокое значение адгезии, показателя преломления и термоустойчивости, химическая инертность. В качестве технологической базы получения таких материалов перспективен получивший широкое развитие в течение последних десятилетий золь-гель метод, который позволяет синтезировать качественные покрытия, отвечающие высоким требованиям современной техники. По отношению к твердофазному классическому синтезу (образование двойных оксидов тантала и лантана протекает при высоких температурах), золь-гель метод позволяет снизить температуру формирования тонкопленочных материалов на сотни градусов.

Синтез новых тонкопленочных покрытий на основе сложных оксидов Ta_2O_5 и La_2O_3 и усовершенствование технологии получения этих материалов, прежде всего, опираются на фундаментальные исследования закономерностей в ряду состав – структура – свойства. Установление влияния технологических параметров синтеза на физико-химические свойства пленок позволит управлять процессом синтеза и получать материалы определенного состава и с заданными свойствами.

В настоящее время в отечественной и зарубежной литературе недостаточно изучены вопросы, касающиеся процессов образования пленок из пленкообразующих растворов на основе спиртовых растворов хлоридов тантала и лантана, не установлено влияние условий формирования на физико-химические свойства и структуру пленок. Отсутствуют данные по изучению диаграмм состав – свойство для данной системы в тонкопленочном состоянии.

Работа выполнялась в соответствии с научным направлением работ кафедры неорганической химии и отдела «Новые материалы» Томского государственного университета «Химия полифункциональных материалов, объектов окружающей среды и химические технологии»; по госбюджетной теме Министерства образования РФ «Изучение физико-химических

закономерностей целенаправленного синтеза и модифицирования полифункциональных материалов»; по программе Министерства образования РФ и Министерства науки и технологий «Разработка нанокompозитных материалов» и «Физико-химические основы синтеза и модифицирования новых наноструктурных материалов со специальными функциями».

Цель работы: разработка составов и технологии получения тонкопленочных материалов системы $Ta_2O_5 - La_2O_3$, из пленкообразующих растворов (ПОР), установление взаимосвязи между их составом, структурой, физико-химическими и эксплуатационными свойствами и применение их в качестве защитных и светоперераспределяющих материалов.

Для достижения цели были поставлены **следующие задачи:**

1. определить пленкообразующую способность спиртовых растворов на основе хлоридов тантала и лантана, а также временной интервал, в течение которого возможно получение пленок с заданными свойствами;
2. установить взаимосвязь между свойствами ПОР и оптическими характеристиками пленок, определить оптимальные условия их получения;
3. изучить физико-химические процессы, протекающие при формировании тонких пленок на основе оксидов тантала и лантана из ПОР, разработать режимы термообработки;
4. установить влияние состава ПОР и условий получения на фазовый состав, структуру и свойства пленок $Ta_2O_5 - La_2O_3$;
5. разработать рекомендации по технологии получения и практическому применению тонкопленочных систем на основе $Ta_2O_5 - La_2O_3$.

Научная новизна.

1. Установлено, что спиртовые растворы пентахлорида тантала приобретают пленкообразующие свойства в течение нескольких минут после приготовления. Спиртовые растворы хлорида лантана не являются пленкообразующими. Введение $LaCl_3$ в пленкообразующие растворы (ПОР) на основе хлорида тантала обеспечивает расширение области существования ПОР со стабильными свойствами от 30 до 73 суток, что определяет сроки получения качественных оксидных покрытий.

2. Определена последовательность основных стадий формирования пленок системы $Ta_2O_5 - La_2O_3$ из ПОР, включающая в себя алкоголиз, гидролиз и конденсацию компонентов раствора, и последующее формирование оксидных фаз при термической обработке. При получении тонкопленочных оксидных покрытий оптимальным является двухступенчатый нагрев: 1) термостатирование тонких пленок при температуре 333 – 425 К для удаления адсорбированных молекул воды и спирта и осуществления гидролиза в тонком слое; 2) дальнейший отжиг пленок при 873 К для эвтектических составов, простого оксида Ta_2O_5 и двойного соединения при соотношении $Ta_2O_5: La_2O_3$ равном 1:1 и при 923 К для соединений с содержанием оксида тантала и лантана в соотношении 5:1 и 3:1.

3. Установлено, что формирование кристаллических фаз тонких пленок $Ta_2O_5 - La_2O_3$ начинается при 860 К. Показано при отжиге выше 873 К образование в тонких пленках танталатов лантана различного состава в зависимости от содержания оксида лантана в пленке. Выявлено образование танталатов лантана состава $LaTa_5O_{14}$, $LaTa_3O_9$, $LaTaO_4$ (при нагреве до 873 К и выше). Образование ортотанталата происходит, минуя стадию образования свободных оксидов. Формирование танталатов состава $LaTa_5O_{14}$ и $LaTa_3O_9$ протекает через стадии образования Ta_2O_5 , $LaTa_3O_9$ и Ta_2O_5 , $LaTaO_4$ соответственно. Установлено, что оптимальным временем отжига для получения качественных пленок является один час. Полученные покрытия термоустойчивы в интервале температур 873 – 1023 К.

4. Установлено, что золь-гель методом могут быть получены беспористые, равномерные по структуре пленки системы $Ta_2O_5 - La_2O_3$ в интервале концентраций La_2O_3 в пленке от 0 до 82 мол.%. Синтезированные пленки обладают высоким коэффициентом пропускания света (около 88 %) и прозрачны до 275 нм; значение оптической ширины запрещенной зоны у них равно 4,3 – 4,6 эВ; поверхностное сопротивление пленок составляет $10^{12} - 10^{14}$ Ом·см; диэлектрическая проницаемость 20. Полученные пленки обладают хорошей адгезией к подложкам из стекла и кремния, устойчивы к действию агрессивных сред. Впервые построены диаграммы «состав – свойство» системы $Ta_2O_5 - La_2O_3$ в тонкопленочном состоянии.

Практическая значимость работы.

1. Разработаны составы и технология получения тонкопленочных материалов на основе двойных оксидов тантала и лантана из пленкообразующих растворов, в качестве перераспределяющих излучение покрытий для УФ-облучателей на основе разрядных ламп.

2. Предложена технологическая схема получения тонких пленок $Ta_2O_5 - La_2O_3$ для производства защитных покрытий. Определены оптимальные режимы выполнения технологических операций: приготовления пленкообразующего раствора, его нанесения на подложку, термообработки покрытий.

Реализация работы. Полученные материалы предложены для использования в качестве покрытий, защищающих стекло оконных блоков, и покрытий, перераспределяющих излучение в разрядных лампах УФ-облучателей. Материалы апробированы на опытном производстве ОАО «Томскводпроект».

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на международных, всероссийских и региональных конференциях, семинарах, в том числе: на Российской молодежной научно-практической конференции «Получение и свойства веществ и полифункциональных материалов, диагностика, технологический менеджмент» (Томск 2004 г.); на IX Международной конференции «Физико-химические процессы в

неорганических материалах» (Кемерово 2004 г.); на Международной конференции студентов и молодых ученых «Международный форум молодых ученых и студентов» (Турция 2004 г.); на Всероссийской научно-практической конференции «Образование для новой России: опыт, проблемы, перспективы» (Юрга 2005 г.); на Всероссийской научно-практической конференции «Прогрессивные технологии и экономика в машиностроении» (Юрга 2005 г.); на Международной конференции «Физико-химические основы новейших технологий XXI века» (Москва 2005 г.); международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2006» (Москва 2006 г.), а также на заседании кафедры неорганической химии ТГУ.

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы в 14 работах, в том числе в 3 статьях в рецензируемых ВАК изданиях, в сборниках трудов и материалах международных и всероссийских конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 168 страницах машинописного текста и состоит из введения, шести глав и основных выводов по работе, содержит 30 рисунков, 24 таблицы и приложения. Список литературы насчитывает 156 источников.

На защиту выносятся:

- составы тонкопленочных материалов на основе системы $Ta_2O_5 - La_2O_3$;
- физико-химические свойства ПОР и его пленкообразующая способность;
- физико-химические процессы образования и оптимальные условия получения тонких пленок системы $Ta_2O_5 - La_2O_3$;
- физико-химические свойства, структура пленок и закономерности их изменения в зависимости от режимов получения;
- технологическая схема получения пленок и производства покрытий на стекле и лампах.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование выбора темы, определены цели и задачи работы, показана научная новизна, отражены основные научные результаты и практическая значимость исследования.

Первая глава «Физико-химические закономерности получения и свойства тонкопленочных материалов на основе оксидов Ta_2O_5 и La_2O_3 » посвящена современному состоянию исследований в области тонкопленочных материалов. Рассмотрены методы синтеза пленок, показаны преимущества синтеза пленок золь-гель методом из пленкообразующих растворов. Описаны структура, свойства и применение оксидов тантала, лантана. Приведены сведения о системе $Ta_2O_5 - La_2O_3$, проанализирована информация о путях практического использования пленок сложных оксидов, сформулированы цели и задачи работы.

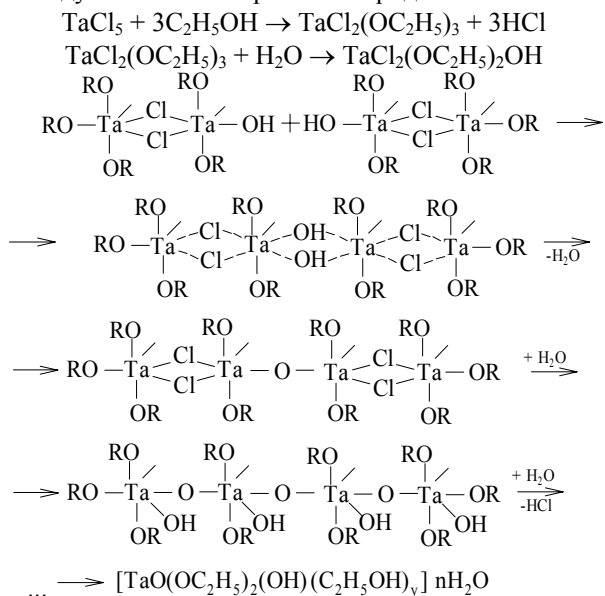
Во второй главе «Исходные вещества. Методика синтеза и исследования свойств материалов» дана характеристика исходных материалов и описаны методы исследования. При выполнении экспериментальных работ использованы реактивы квалификации «ХЧ» и «ОСЧ».

Методы получения материалов. Для получения пленок использовали ПОР, которые готовили на основе абсолютного этилового спирта, пентахлорида тантала и семиводного хлорида лантана (III). Пленки получали на подложках из стекла, монокристаллического кремния, кварца и поликора методом центрифугирования и вытягивания со скоростью вращения центрифуги 2000 – 3000 об/мин, со скоростью вытягивания 2 мм/с. Формирование пленок проводили в два этапа на воздухе при температуре 333 – 433 К и в муфельной печи при температуре 673 – 1023 К. Параллельно готовили образцы исследуемой системы $Ta_2O_5 - La_2O_3$ с различным содержанием оксидов в массивном порошкообразном состоянии, для которых были изучены кислотно-основные свойства поверхности.

Методы исследований. Для изучения пленкообразующей способности растворов исследовали их вязкость с помощью стеклянного вискозиметра типа ВПЖ – 2. Для изучения физико-химических процессов формирования Ta_2O_5 и двойных оксидов системы $Ta_2O_5 - La_2O_3$ в тонкопленочном состоянии и порошке из ПОР применен комплекс исследований: термический, ИК-спектроскопический, рентгенофазовый методы анализа. Термический анализ исходных веществ и порошков высушенных гидролизovaných ПОР проведен на дериватографе Q-1500 (в интервале температур 293 – 1273 К, атмосфера – воздух). Инфракрасные спектры поглощения пленок на подложках KBr, отожженных при разных температурах, регистрировали в области 400 – 4000 cm^{-1} на спектрофотометре Perkin Elmer «Spektrum One» FTIR - Spectrometr.

Состав синтезированных пленок устанавливали на дифрактометре ДРОН – 3М при использовании характеристического излучения медного анода CuK_{α} ($\lambda = 1,5418$ нм). Адгезию пленок к подложке измеряли на микротвердомере ПМТ – 3. Оптические характеристики пленок (показатель преломления и толщину) исследовали на лазерном эллипсометре ЛЭФ – 3М ($\lambda = 632,8$ нм). Электрофизические свойства полученных пленок изучали на установке Е7 – 8. Морфология поверхности полученных пленок изучена с использованием растрового электронного микроскопа SEM – 515 при ускоряющем напряжении 30 кЭв. Для измерения профиля объектов, определения среднего размера кристаллитов использовали метод трехмерной бесконтактной профилометрии. Исследования тонких пленок проводили на приборе Micro Measure 3D Station с зеленым монохроматическим светом ($\lambda = 540$ нм). Спектры поглощения тонких пленок измеряли на спектрофотометре SPECORD M40. Кислотно-основные свойства изучены с использованием рН-метра типа 673М.

В третьей главе «Физико-химические процессы, протекающие в пленкообразующих растворах (ПОР)», приведены результаты исследований ПОР. Свойства тонкопленочных материалов во многом зависят от процессов, протекающих в пленкообразующем растворе. Получение качественных пленок во многом зависит от преобразований, которые претерпевает пленкообразующий компонент в растворе. Пленкообразующая способность растворов определяется возможностью образования коллоидных частиц в растворе. Эти процессы сопровождаются изменением вязкости ПОР, которая может являться критерием пленкообразующей способности растворов. Экспериментально исследована взаимосвязь между вязкостью растворов, временем хранения и составом раствора. Изучение пленкообразующей способности спиртового раствора соли TaCl_5 показало, что раствор после приготовления обладает определенной вязкостью, достаточной для получения пленок (рисунок 1). При растворении пентахлорида тантала в спирте протекает реакция между этиловым спиртом и хлоридом тантала.



В растворе образуются устойчивые структуры двухядерного строения алкоксигидроксипроизводных тантала, в которых атомы хлора выполняют мостиковую функцию, поскольку хлор является лигандом π -донорного типа. Присутствие в растворе незначительных количеств воды способствует протеканию гидролиза. По истечении определенного времени (более 30 суток, кривая 1, рисунок 1) вязкость раствора начинает увеличиваться вследствие протекающих в нем процессов оляции-оксоляции димеризованных частиц тантала, которые приводят к укрупнению и агрегации частиц. В результате

система теряет устойчивость, становится гетерогенной, и раствор превращается из золя в гель. Пленки, полученные из таких растворов, имеют низкий показатель преломления, неоднородны по толщине и зачастую не пригодны для использования.

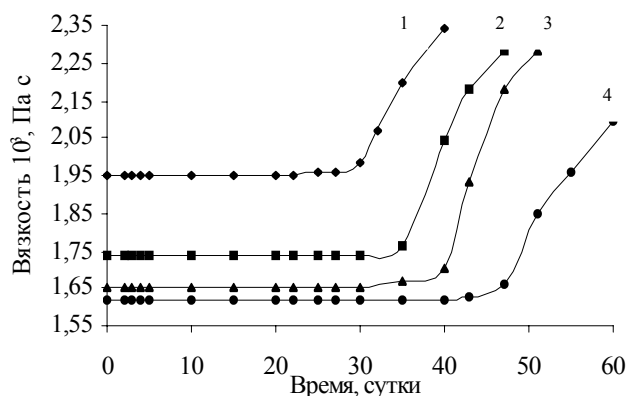
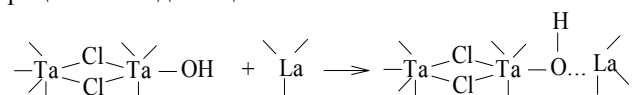


Рисунок 1 – Зависимость вязкости ПОР от времени при разном содержании La_2O_3 :
1 – 0 мол.%; 2 – 20 мол.%; 3 – 25 мол.%; 4 – 50 мол.%

Спиртовой раствор, содержащий семиводный хлорид лантана, не является пленкообразующим. Хлорид лантана подвергается гидролизу в незначительной степени и не образует коллоидных частиц. Вязкость этого раствора остается постоянной во времени и имеет величину, равную $1,40 \cdot 10^3$ Па·с. Пленки из данного раствора не получают, поскольку раствор не обладает пленкообразующей способностью вследствие низкой вязкости, а также малых сил сцепления вещества с подложкой.

После введения в спиртовой раствор хлорида тантала семиводного хлорида лантана, свойства ПОР изменяются. При растворении акцепторного соединения LaCl_3 в донорном растворителе $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ возможно появление сольватных комплексов различного состава. В растворе возможно связывание двухядерных структур тантала с диссоциированными сольватами хлорида лантана с образованием сложных соединений, которые препятствуют протеканию процессов конденсации.



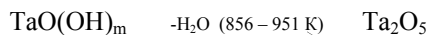
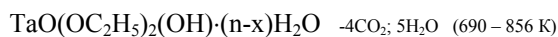
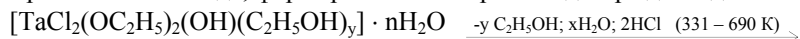
Увеличение концентрации хлорида лантана повышает устойчивость системы к агрегации и коагуляции. За счет того, что хлорид лантана в спиртовом растворе выступает в качестве электролита-стабилизатора коллоидной системы, временная область пригодности ПОР для получения

пленок увеличивается до 73 суток (при содержании LaCl_3 , в пересчете на La_2O_3 , 82 мол.%). В течение этого периода могут быть получены пленки с воспроизводимыми свойствами. Наибольшее влияние на оптические характеристики пленок оказывают концентрации хлоридов тантала и лантана, вязкость ПОР, скорость вращения центрифуги и температурный режим синтеза. Установлено, что оптимальными условиями получения пленок являются: $T(\text{ПОР})=291\text{--}295\text{ К}$, $\omega=2000\text{--}3000\text{ об/мин}$. Значения вязкости ПОР при этих условиях равно $(1,5\text{--}2,0)\cdot 10^{-3}\text{ Па}\cdot\text{с}$. При этих условиях получают однородные пленки с высокими характеристиками.

Изменяя соотношение хлоридов тантала и лантана в ПОР при постоянной суммарной концентрации $0,05\text{--}0,1\text{ моль/л}$, можно получать пленки со значениями показателя преломления $1,62\text{--}2,21$. Варьирование скорости вращения центрифуги в пределах $1500\text{--}3000\text{ мин}^{-1}$ позволяет регулировать толщину пленок от $60\text{--}80\text{ нм}$ до $20\text{--}40\text{ нм}$.

В четвертой главе «Физико-химические исследования процессов формирования тонких оксидных пленок системы $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{--La}_2\text{O}_3$ » рассматриваются процессы формирования пленок из ПОР. Для изучения процессов формирования пленок системы $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{--La}_2\text{O}_3$ из пленкообразующих растворов был применен комплекс взаимодополняющих методов: термический, ИК-спектроскопический и рентгенофазовый анализы.

Разложение высушенного при 333 К спиртового раствора хлорида тантала протекает в три этапа. На первой стадии масса образца уменьшается в связи с частичным испарением физически адсорбированной воды с поверхности и из объема частиц порошка. ИК-спектроскопия показывает, что пленка в этот момент представляет собой полимерное строение кислородных октаэдров тантала, соединенных вершинами. Вторая стадия в интервале температур $690\text{--}856\text{ К}$ сопровождается выделением тепла в результате сгорания этоксигрупп связанных с танталом. Данные ИК-спектров подтверждают наличие этоксигрупп до 780 К , при более высоких температурах валентные и деформационные колебания этоксигрупп отсутствуют (таблица 1). На третьей стадии, сопровождающейся экзотермическим эффектом (таблица 2), осуществляется дегидратация гидроксида с образованием оксида, формирование которого подтверждают данные РФА.



Физико-химические процессы формирования двойных оксидов тантала и лантана имеют сложный характер. Во-первых, исследования показали, что процесс образования двойных оксидов системы $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{--La}_2\text{O}_3$ протекает подобно разложению высушенной из спиртового раствора соли $\text{LaCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$

(рисунок 2 б), что может свидетельствовать о вхождении тантала в структуру гидроксокомплекса лантана, образующегося в растворе в результате гидролиза хлорида лантана. Во-вторых, в процессе образования оксидов Ta_2O_5 и La_2O_3 большую роль играет концентрация хлорида лантана в исходных ПОР.

Термообработка высушенных ПОР с соотношением двух оксидов $Ta_2O_5:La_2O_3$ в пленке, соответствующем образованию химических соединений, показала что в процессе нагревания порошков на термограммах наблюдается пять стадий (рисунок 2 в). Характер ИК-спектров пленок позволяет сделать вывод о том, что в полученном еще неотожженном тонком слое существуют полимерные образования типа гидроксо- и этоксо-комплексов, в которых к кислородно-танталовому каркасу координированы атомы лантана гидроксомостиками (1100 см^{-1}), а также гидроксогруппы, этоксигруппы и молекулы воды. Первые три стадии в интервале температур 328 – 679 К обусловлены ступенчатым удалением молекул воды, этилового спирта, хлороводорода, образующегося при гидролизе хлорида тантала. Причем на первых двух стадиях улетучивается адсорбированная вода, что проявляется в последовательном уменьшении полосы валентных колебаний молекул H_2O $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ и сравнительно невысоких значениях энергий активации (таблица 3). Поглощение тепла на третьем этапе, по-видимому, связано с процессами дегидратации, о чем говорят более высокие значения эффективной энергии активации, отвечающие химическому процессу. В области температур 679 – 873 К на ТГ кривой наблюдается убыль массы образца. Вероятно, на этом этапе происходит обезвоживание прогидролизовавших хлоридов и сгорание этоксигрупп. Полная дегидратация и образование двойных оксидов завершается на пятой стадии в температурной интервале 867 – 961 К, поскольку эффективные энергии активации имеют высокие значения (таблица 3). Для эвтектических составов $Ta_2O_5 : La_2O_3$ формирование оксидов наблюдается в области температур 679 – 873 К.

Таблица 1 – Отнесение полос ИК-спектров пленок прогретых при различных температурах

ПОР на основе	Т, К	Волновое число, см^{-1}					
		$\nu(\text{LaOH})$ $\nu(\text{TaOH})$ $\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{OC}_2\text{H}_5)$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	$\delta(\text{OC}_2\text{H}_5)$	$\nu(\text{Ta=O})$ $\delta(\text{La OH...HO Ta})$	$\nu(\text{TaO}_6)$ $\nu(\text{La-O})$
$TaCl_5$	298	3000 – 3500	2922, 2844	1634	1011	-	611
	388	3000 – 3500	2922, 2844	1630	1011	-	670, 611
	780	-	2922, 2844	-	1011	-	670, 611
	881	-	-	-	-	960	670, 611
$TaCl_5$ и $LaCl_3$	298	3000 – 3500	2918, 2849	1624	1010	1100	600
	417	3000 – 3500	2918, 2849	1619	1010	1100	820, 670-617
	451	3000 – 3500	2918, 2849	1619	1010	-	820, 760-617
	815	-	-	-	-	-	855, 789, 670
	920	-	-	-	-	967	844, 756, 670

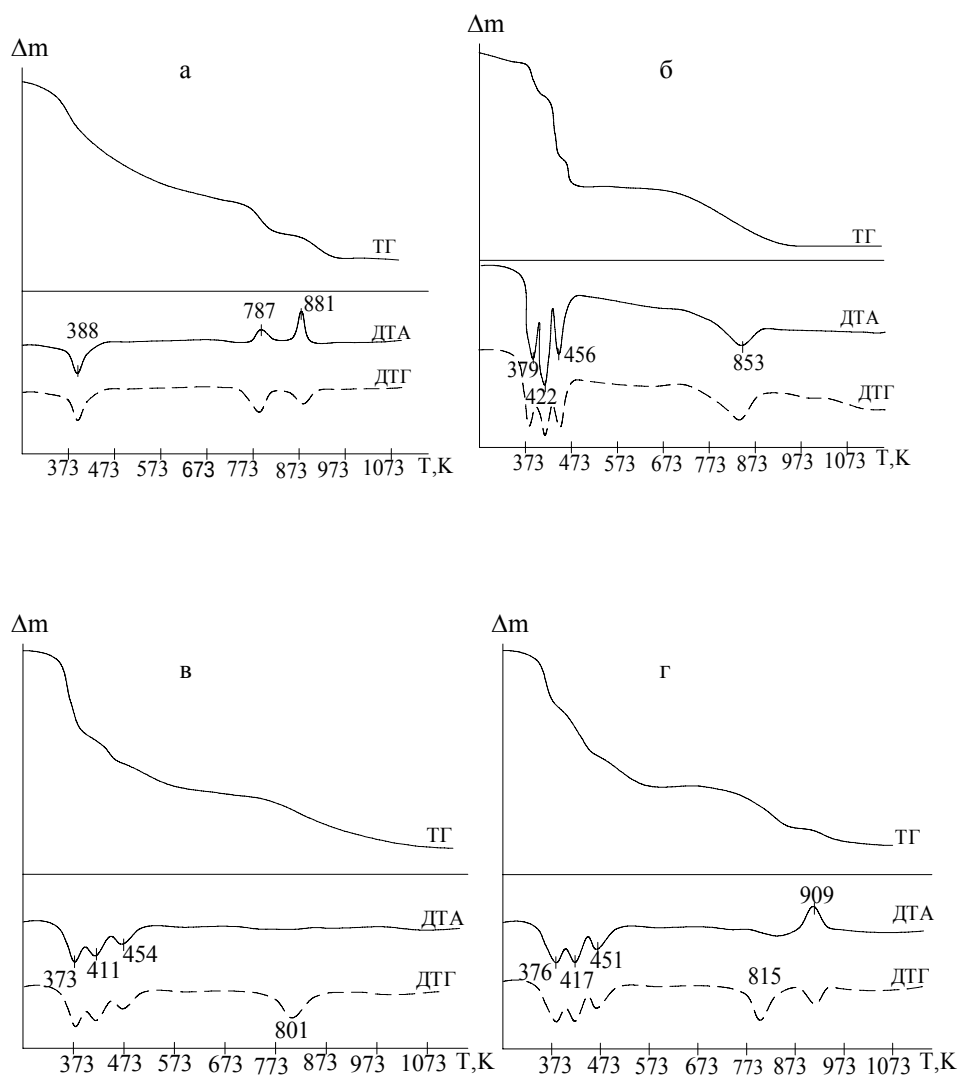


Рисунок 2 –Термограмма: а) разложения высушенного спиртового раствора TaCl_5 ;
 б) разложения высушенного спиртового раствора на основе $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;
 в) образования Ta_2O_5 и La_2O_3 (20 мол.% La_2O_3 в пленке);
 г) образования двойных оксидов Ta_2O_5 и La_2O_3 (25 мол.% La_2O_3 в пленке)

Таблица 2 – Кинетические параметры разложения высушенных спиртовых растворов на основе $TaCl_5$ и $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ (по данным дифференциально-термического анализа)

Стадии формиро- вания	Высушенный спиртовый раствор $TaCl_5$				Высушенный спиртовый раствор $LaCl_3 \cdot 7H_2O$			
	Интервал температур, К	$T_{\text{макс}},$ К	Степень превращения, %	$E_a,$ кДж/моль	Интервал температур, К	$T_{\text{макс}},$ К	Степень превращения, %	$E_a,$ кДж/моль
I	331 – 690	390	64	45	323 – 381	379	23	42
II	690 – 856	780	20	108	381 – 440	422	37	22
III	856 – 951	881	16	120	440 - 502	456	10	36
IV	-	-	-	-	700 – 873	853	30	177

Таблица 3 – Кинетические параметры разложения сухого остатка ПОР на основе $TaCl_5$ и $LaCl_3 \cdot H_2O$ (по данным дифференциально-термического анализа)

Стадии формиро- вания	20 мол. % La_2O_3 в пленке (эвтектика)				25 мол. % La_2O_3 в пленке (соединение $LaTa_3O_9$)			
	Интервал температур, К	$T_{\text{макс}},$ К	Степень превращения, %	$E_a,$ кДж/моль	Интервал температур, К	$T_{\text{макс}},$ К	Степень превращения, %	$E_a,$ кДж/моль
I	323 – 404	373	41	57	328 – 398	376	33	45
II	404 – 432	411	16	98	398 – 439	417	20	81
III	432 – 679	454	24	107	439 – 676	451	16	115
IV	680 – 814	801	19	228	679 – 867	815	20	215
V	-	-	-	-	867 – 961	909	11	148

На рисунке 3 приведена зависимость показателя преломления пленок системы $Ta_2O_5 - La_2O_3$ от температуры их термообработки. Из графиков видно, что с повышением температуры наблюдается увеличение показателя преломления, это связано с уплотнением пленки. В области температур 673 – 773 К значения показателя преломления закономерно повышаются с уменьшением концентрации оксида лантана в пленке и повышением температуры отжига.

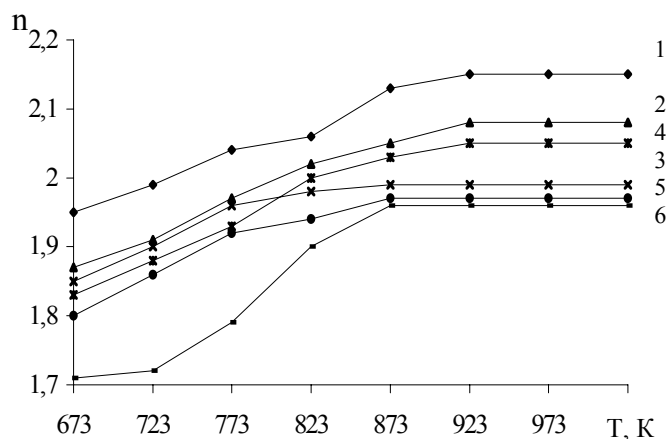


Рисунок 3 – Зависимость показателя преломления пленок системы $Ta_2O_5 - La_2O_3$ от температуры отжига при разном содержании La_2O_3 , мол. %: 1 – 0; 2 – 16,7; 3 – 20; 4 – 25; 5 – 28; 6 – 63.

Показано, что температура отжига существенно влияет на показатель преломления пленок при ее увеличении до 873 К. В интервале температур 873 – 1023 К наблюдается стабилизация значений показателей преломления для всех пленок с разным содержанием La_2O_3 , поскольку, согласно данным термического анализа в области температур 900 – 1000 К, заканчивается формирование двойных оксидов.

Важным параметром с технологической точки является время отжига пленок, в течение которого происходит образование качественного покрытия с заданными свойствами. С этой целью были исследованы зависимости $t = f(n)$ и $t = f(d)$. Отжиг пленок на воздухе при температуре 873 К и разном значении времени показал влияние длительности отжига на значения показателя преломления и толщины пленок (рисунок 4). Оптимальным временем отжига для получения качественных пленок является 1 час, более длительный отжиг не приводит к значительным изменениям показателя преломления и толщины, и их величины остаются практически постоянными. Снижение времени отжига ведет к уменьшению показателя преломления и увеличению толщины пленки. Такой характер изменения n и d свидетельствует о возможно неполном разложении соединений в тонком слое при малой длительности отжига.

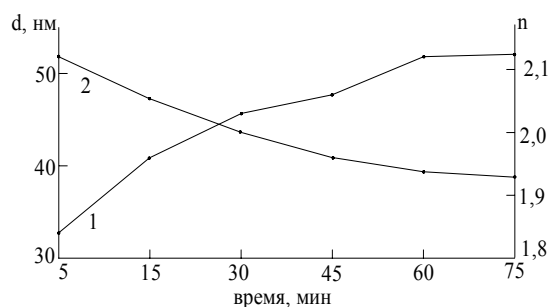


Рисунок 4 – Зависимость показателя преломления (1) и толщины (2) пленки Ta_2O_5 от времени отжига ($T = 873\text{ K}$)

На основании полученных в работе результатов, предложен следующим режим термообработки пленок: сушка при 333 – 423 К в течение 20 мин, обжиг в муфельной печи при 873 – 923 К в течение 60 мин.

В пятой главе «Физико-химические свойства и структура пленок двойных оксидов тантала и лантана» представлены результаты исследования физико-химических свойств полученных тонкопленочных материалов, изучено влияние условий синтеза на свойства и структуру пленок.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что фазовый состав пленок зависит от следующих факторов: состава ПОР, температуры отжига (таблица 4). По результатам термического анализа формирование кристаллической фазы Ta_2O_5 начинается при температуре выше 860 К. При более низких температурах обработки пленки рентгеноаморфны. При повышении температуры до 860 К и выше происходит дегидратация пленок, сгорание этоксигрупп с образованием оксида тантала. Начиная с 873 К в пленках при содержании La_2O_3 16,7; 25 и 50 мол.% зафиксировано образование танталатов лантана. Причем в пленках, богатых оксидом тантала, формирование танталатов состава $LaTa_5O_{14}$ и $LaTa_3O_9$ протекает через стадии образования $LaTa_3O_9$ и $LaTaO_4$ соответственно.

Таблица 4 – Фазовый состав пленок системы $Ta_2O_5 - La_2O_3$ при разных температурах отжига

Содержание La_2O_3 , мол. %	Температура термообработки, К	
	873	973
0	Ta_2O_5	Ta_2O_5
16,7	$Ta_2O_5, LaTa_3O_9, LaTa_5O_{14}$	$Ta_2O_5, LaTa_5O_{14}$
25	$Ta_2O_5, LaTaO_4$	$LaTa_3O_9$
50	$LaTaO_4$	$LaTaO_4$

Микроскопические исследования пленок системы $Ta_2O_5 - La_2O_3$ на стекле показывают, что пленки в основном беспористые, сплошные и

равномерные. Изменение морфологии поверхности пленок происходит в результате изменения соотношения компонентов. По данным эллипсометрического анализа тонких пленок и кислотно-основного анализа поверхности порошков изучаемой системы построены диаграммы состав – свойства, где в качестве свойства взяты структурочувствительные параметры – показатель преломления и кислотность (рисунок 5 а, б). Изменения кислотности и показателя преломления при увеличении концентрации оксида лантана происходят скачкообразно с выраженными участками линейности и точками излома хода зависимости $n(pH_{\text{сusp.2ч.}})$ – состав (рисунок 5 а, б). При малых количествах La_2O_3 в пленках (от 0 до 30 мол.%), для точек, соответствующих на диаграмме состояния системы $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{La}_2\text{O}_3$ образованию химических соединений, показатель преломления имеет максимальное значение. Поверхность таких пленок гладкая и однородная, выделяются кристаллы только одной фазы (рисунок 6 а, в, д). По своему составу это химические соединения $\text{LaTa}_5\text{O}_{14}$, LaTa_3O_9 , LaTaO_4 . Диаграмма кислотности показывает, что при вхождении в оксид тантала (V) оксида лантана (III) происходит постепенное понижение кислотности поверхности образцов. Резкое увеличение значения $pH_{\text{сusp.2ч.}}$ связано с образованием химических соединений. При соотношении компонентов, при котором на диаграмме состояния системы $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{La}_2\text{O}_3$ наблюдается образование эвтектик, формируются пленки, значения показателя преломления для которых минимально. Структура таких пленок более рыхлая (рисунок 3 б), неоднородна, наблюдаются включения второй фазы, имеющей более крупные кристаллы в виде белых круглых горошин, количество которых незначительно (рисунок 6 г, е). В эвтектических точках, в результате образования смеси двух оксидов, значения $pH_{\text{сusp.2ч.}}$ меньше, чем в точках образования химических соединений. Совпадение точек изгиба кривой изменения кислотности исследуемых структур и показателя преломления от состава с экстремальными точками на диаграмме состояния позволяет говорить о существенном влиянии фазы La_2O_3 на кислотность поверхности синтезируемых материалов и на оптические свойства. Данные по кислотности поверхности и показателю преломления тонких пленок могут использоваться для доказательства образования танталатов лантана при определенных соотношениях оксидов тантала и лантана.

Одной из важнейших особенностей тонких пленок является зависимость их свойств от физико-химических свойств материала подложки. Тонкие пленки, полученные на моно- и поликристаллических подложках, обладают высокими показателями преломления, поскольку образуются пленки, содержащие частично кристаллическую и аморфную фазы. Для пленок с соотношением оксидов, отвечающих образованию танталатов, характерна малая пористость и большая монолитность в тонких слоях. Средний размер кристаллитов 10 нм. Тонкий слой с эвтектическим соотношением оксидов

имеет более рыхлую структуру и больший размер кристаллитов (15 нм), по сравнению с пленками оксида тантала и танталатов. На аморфных подложках (стекло, плавленый кварц) образуется пленка, имеющая аморфную структуру, поэтому величина показателя преломления для таких пленок ниже. Влияние подложки на упорядоченность структуры пленок заключается в сорбции продуктов гидролиза на гидроксильных группах поверхности подложки.

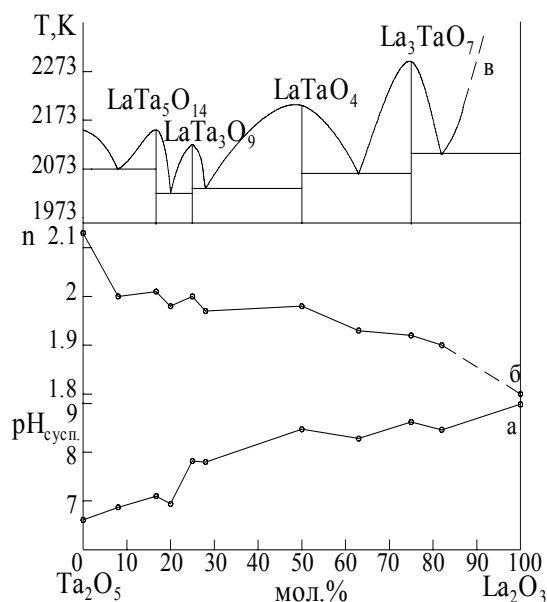


Рисунок 5 – Диаграмма состав – свойство для системы $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{La}_2\text{O}_3$: а) кислотность (pH); б) показатель преломления (n); в) температура плавления (T , K)

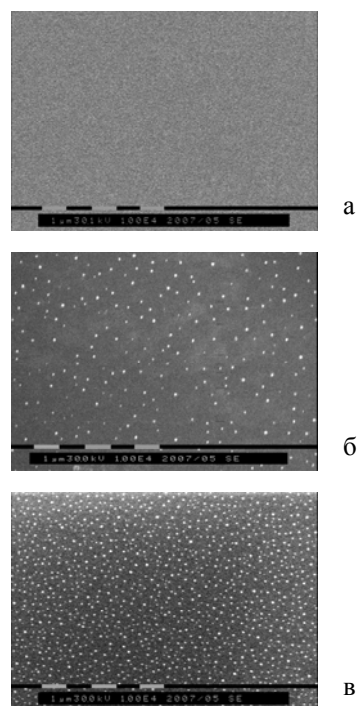


Рисунок 6 – Морфология поверхности пленок системы $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{La}_2\text{O}_3$ с разным содержанием La_2O_3 (увеличение $\times 10000$): а) 0 мол.%; б) 28 мол.%; в) 63 мол.%

Золь-гель методом возможно получение достаточно равномерных пленок системы $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{La}_2\text{O}_3$ в интервале концентраций La_2O_3 в пленке от 0 до 82 мол.%. При больших концентрациях оксида лантана однородные тонкослойные покрытия не получены. Как показали исследования физико-химических свойств, пленки обладают хорошей адгезией к подложкам из стекла и кремния, поскольку связь пленок с поверхностью осуществляется за

счет хемосорбции (таблица 5). Пленки двойных оксидов $Ta_2O_5 - La_2O_3$ устойчивы к действию агрессивных сред. Исследования показали, что пленки способны противостоять разрушающему действию кислот и щелочей и сохранять свои оптические характеристики неизменными. В таблице 5 приведены физико-химические свойства тонкопленочных оксидных материалов $Ta_2O_5 - La_2O_3$ в зависимости от соотношения компонентов.

Таблица 5 – **Физико-химические свойства пленок системы $Ta_2O_5 - La_2O_3$**

Параметр	Содержание La_2O_3 в пленке, мол. %									
	0	8	16,7	20	25	28	50	63	75	82
Показатель преломления n	2,13	2,01	2,05	1,99	2,03	1,97	1,99	1,96	1,95	1,89
Адгезия F , МПа	8,7	8,6	8,7	8,5	8,6	8,6	8,5	8,4	8,2	7,9
Диэлектрическая проницаемость ϵ	22,8	21,5	20,4	19,9	21,9	19,8	16,7	11,9	7,0	6,8
Поверхностное сопротивление ρ , Ом·см	$10^{12} - 10^{14}$									

В шестой главе «Технология получения и рекомендации по практическому получению тонкопленочных материалов на основе $Ta_2O_5 - La_2O_3$ » показаны основные области применения исследованных пленок, описана технологическая схема их получения. Покрытия, получаемые по разработанной технологии, имеют высокую химическую, термическую стойкость, обладают хорошей адгезией к различным подложкам. Данные покрытия за счет высокого значения коэффициента поглощения в ультрафиолетовой области спектра подавляют жесткое УФ-излучение. Изменяя состав композиции $Ta_2O_5 - La_2O_3$, можно регулировать границу пропускания УФ-излучения в диапазоне 220 – 300 нм.

Результаты работы использованы в НИР отдела «Новые материалы» ТГУ при разработке оптических фильтров и защитных покрытий. Разработана технология получения покрытий на стеклах большой площади и для ламп УФ-облучателей.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Комплексное физико-химическое исследование процессов, протекающих при получении тонких пленок на основе оксидов тантала и лантана из пленкообразующих растворов, позволило предложить и обосновать схематическую последовательность основных стадий получения пленок: гидролиз и поликонденсация в ПОР; поликонденсация на подложке и удаление с ее поверхности низкомолекулярных продуктов; дегидратация гидроксидов и формирование оксидной пленки при термообработке.

2. Установлено, что спиртовые растворы на основе хлоридов тантала и лантана обладают пленкообразующими свойствами с момента приготовления. Пленкообразующая способность растворов обусловлена образованием двухядерных частиц тантала. Пленки с необходимыми характеристиками получаются в течение 30 – 73 суток со дня приготовления ПОР в зависимости от концентрации хлорида лантана в растворе.

3. Пленки на основе двойных оксидов тантала и лантана с требуемыми характеристиками могут быть получены из ПОР с суммарной концентрацией, в пересчете на оксиды, 0,05 – 0,1 моль/л. Максимальный показатель преломления имеют пленки, полученные из ПОР с $T=291 - 295$ К при скорости вращения центрифуги $2000 - 3000 \text{ мин}^{-1}$ и вязкости раствора $(1,5-2,0) \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

4. Методами ИК-спектроскопии, термогравиметрии определена последовательность основных стадий процесса формирования Ta_2O_5 , а также двойных оксидов Ta_2O_5 и La_2O_3 из ПОР. Установлено, что процессы формирования простых и сложных оксидов протекают через ряд последовательных стадий, которые включают в себя испарение физически адсорбированной воды и спирта, сгорание этоксигрупп, разложение с образованием оксидов продуктов гидролиза ПОР. В результате предложены оптимальные режимы термической обработки тонких пленок: термостатирование при $T=333$ К (20 мин) и дальнейший отжиг при температурах 873 – 923 К в течение 60 мин.

5. Комплексное изучение физико-химических свойств синтезированных материалов показало, что, в зависимости от условий получения (режима термообработки, природы подложки), структура пленок может быть аморфной или поликристаллической. Увеличение температуры отжига приводит к уплотнению пленки и способствует образованию поликристаллической структуры. В зависимости от концентрации оксида лантана и природы подложки, показатель преломления меняется от 1,69 до 2,20. Представленная в работе взаимосвязь между условиями получения, составом и структурой, позволяет управлять морфологией и физико-химическими свойствами пленок.

6. В пленках, с содержанием оксида лантана в количестве 16,7; 25; 50 мол.%, обнаружено образование танталатов состава $\text{LaTa}_5\text{O}_{14}$; LaTa_3O_9 и LaTaO_4 . Увеличение содержания оксида лантана в пленке выше 50 мол.% приводит к значительному снижению показателя преломления, повышению рассеяния света. Это связано с формированием многофазной системы в результате выделения La_2O_3 в отдельную фазу рентгеноаморфной форме.

7. Определены составы тонкопленочных материалов $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{La}_2\text{O}_3$, обладающие стабильными оптическими и физико-химическими свойствами в широком интервале температур, имеющие хорошую адгезию к подложкам, характеризующиеся поверхностным сопротивлением по всей поверхности пленки $10^{12} - 10^{14} \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Установлено, что пленки всех составов

являются диэлектриками с высокими значениями ширины запрещенной зоны (4,3 – 4,6 эВ), способны поглощать вредное УФ-излучение и остаются прозрачными до 275 нм.

8. Показано влияние соотношения компонентов Ta_2O_5 и La_2O_3 в пленке на ее структуру и оптические свойства. Пленки, полученные при соотношениях оксидов, отвечающих формированию танталатов, обладают высокими значениями показателя преломления 2,13; 2,05; 2,03; 1,99 и однородной, сплошной поверхностью со средним размером кристаллитов 10 ± 5 нм.

9. Исследования кислотно-основных свойств поверхности порошкообразных материалов, полученных из ПОР, показали, что при вхождении в оксид тантала (V) оксида лантана (III), обладающего более выраженными основными свойствами, происходит понижение кислотности поверхности образцов от 6,7 до 9,1 ед. pH. Установлено резкое понижение кислотности при соотношениях оксидов в образцах, соответствующих образованию химических соединений на диаграмме состояния системы.

10. На основании полученных результатов, предложены рекомендации по выбору оптимальных технологических режимов, с целью управления процессами получения пленок системы $Ta_2O_5 - La_2O_3$ с заданным комплексом свойств, в зависимости от практической задачи. Разработанные тонкопленочные материалы могут быть использованы при производстве безозоновых медицинских и бытовых приборов, а также в качестве диэлектрических покрытий, имеющих высокую термическую и химическую стойкость.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Лисеенко О.В.** Наносистемы на основе соединений тантала // Материалы Российской молодежной науч.-практ. конф. «Получение и свойства веществ и полифункциональных материалов, диагностика, технологический менеджмент». – Томск: Изд-во Том. Ун-та, 2003. – С. 42 – 43.

2. **Лисеенко О.В.** Микроскопические исследования тонких пленок оксида тантала (V) // Материалы Российской молодежной науч.-практ. конф. «Получение и свойства веществ и полифункциональных материалов, диагностика, технологический менеджмент». – Томск: Изд-во Том. Ун-та, 2004. – С. 37 – 38.

3. **Лисеенко О.В.** Синтез тонких пленок системы $Ta_2O_5 - La_2O_3$ золь – гель методом / Лисеенко О.В., Тогидний М.Л., Василевский А.Ю., Денисова Т.Т. // Материалы Российской молодежной науч.-практ. конф. «Получение и свойства веществ и полифункциональных материалов, диагностика, технологический менеджмент». – Томск: Изд-во Том. Ун-та, 2004. – С. 35 – 36.

4. **Лисеенко О.В.** Свойства тонких пленок на основе оксида тантала (V) / Лисеенко О.В., Мишенина Л.Н., Борило Л.П. // Конденсированные среды и межфазные границы – 2004. – Т. 6. – № 2. – С. 162 – 165.

5. **Лисеенко О.В.** Исследование физико-химических процессов формирования нанопленок оксида тантала (V) / Лисеенко О.В., Борило Л.П., Мишенина Л.Н. // Доклады IX междунар. конф. «Физико-химические процессы в неорганических материалах». – Кемерово, 2004. – Т.2. – С. 160 – 163.

6. **Лисеенко О.В.** Физико-химическое изучение процессов формирования пленок Ta_2O_5 из пленкообразующих растворов / Лисеенко О.В., Мишенина Л.Н. // Успехи современного естествознания. 2004. – № 7. – С. 88 – 89. (Конференция студентов и молодых ученых «Международный форум молодых ученых и студентов» 17 – 24 августа 2004 Турция).

7. **Лисеенко О.В.** Свойства тонких пленок системы $Ta_2O_5 - La_2O_3$, полученных золь – гель методом / Лисеенко О.В., Мишенина Л.Н., Борило Л.П. // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – №1 – С.107–109.

8. **Лисеенко О.В.** Тонкопленочный оксид тантала (V) / Лисеенко О.В., Мишенина Л.Н. // Тезисы Всероссийской науч.-практ. конф. «Образование для новой России: опыт, проблемы, перспективы». – Томск: STT. – 2005. – С. 210.

9. **Лисеенко О.В.** Золь-гель технологии получения наноматериалов на основе оксидов элементов III – V групп периодической системы / Лисеенко О.В., Борило Л.Н. // Труды III Всероссийской науч.-практ. конф. «Прогрессивные технологии и экономика в машиностроении». – ЮТИ ТПУ, Юрга: Изд. ТПУ, 2005. – Т. 2. – С. 141 – 143.

10. **Лисеенко О.В.** Тонкопленочные наноматериалы системы $Ta_2O_5 - La_2O_3$ / Лисеенко О.В., Мишенина Л.Н., Борило Л.П. // Тезисы междунар. конф. «Физико-химические основы новейших технологий XXI века». – М.: ИФХ, 2005. – С. 67.

11. **Лисеенко О.В.** Изучение процессов, протекающих при формировании тонкопленочного ортотанталата лантана // Материалы междунар. конф. молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2006». – М.: Изд-во МГУ, 2006. Т.2. – С. 80.

12. **Лисеенко О.В.** Свойства тонкопленочных материалов на основе двойных $Ta_2O_5 - La_2O_3$ / Лисеенко О.В., Борило Л.П. // Труды IX междунар. науч.-практ. конф. «Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты». – Кемерово, 2006. – С. 137 – 139.

13. Козик В.В. Исследование кислотности поверхности порошков и свойств тонких пленок системы $Ta_2O_5 - La_2O_3$, полученных золь-гель методом / Козик В.В., **Лисеенко О.В.**, Иконникова Л.Ф., Борило Л.П. // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 4 – С.95 – 97.

14. Козик В.В. Получение и изучение свойств тонких пленок системы $Ta_2O_5 - La_2O_3$ / Козик В.В., **Лисеенко О.В.**, Борило Л.П. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2006. – Т. 49. – № 8 – С.106 – 108.