

Борило Лариса Николаевна

**ТЕХНОЛОГИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
СИСТЕМЫ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ ZrO_2 - GeO_2**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2007

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

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Козик Владимир Васильевич

Официальные оппоненты:

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

Бердов Геннадий Ильич

доктор технических наук, профессор

Саркисов Юрий Сергеевич

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

Защита диссертации состоится «6» марта 2007 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 «2» февраля 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета,
кандидат технических наук, доцент



Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Тонкие пленки играют важную роль в современной технике, электронной и электротехнической промышленности, строительной индустрии. Они находят широкое применение в качестве светоперераспределяющих и интерференционных фильтров, защитных и диэлектрических покрытий. В соответствии с этим тонкие пленки как перспективные материалы должны обладать стабильностью свойств при сравнительно жестких режимах эксплуатации, быть сравнительно дешевыми и технологичными. Из применяемых в настоящее время материалов этим требованиям наиболее полно удовлетворяют тонкие пленки диоксида циркония, получаемые золь-гель методом из пленкообразующих растворов (ПОР). Однако при использовании пленок на основе диоксида циркония необходимо учитывать полиморфные превращения его модификаций, которые могут приводить к изменению характеристик материала в процессе эксплуатации, поэтому для стабилизации структуры, а следовательно и свойств, вводят оксиды других элементов. При этом возможно образование твердых растворов на основе кубической модификации диоксида циркония или химических соединений, обладающих принципиально отличными от чистых оксидов свойствами.

В связи с этим актуальным является создание тонкопленочных материалов на основе малоизученной в тонкопленочном состоянии системы ZrO_2-GeO_2 . Для успешного применения новых функциональных материалов на основе двойных оксидов циркония и германия и разработки технологии их изготовления необходимо установить взаимосвязь между технологическими и целевыми свойствами, составом, структурой и условиями их получения. В настоящее время в отечественной и зарубежной литературе еще недостаточно изучены вопросы, касающиеся процессов образования пленок из пленкообразующих растворов, на основе спиртовых растворов оксохлорида циркония и тетраглорида германия, не установлено влияние условий формирования двойных оксидов на физико-химические свойства и структуру их пленок. Кроме того, отсутствуют данные по изучению диаграмм состав – свойство системы ZrO_2-GeO_2 в тонкопленочном состоянии.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с научным направлением работ кафедры неорганической химии и отдела «Новые материалы» Томского государственного университета по госбюджетной теме Министерства образования и науки РФ «Изучение физико-химических закономерностей целенаправленного синтеза и модифицирования полифункциональных материалов» (ЕЗН гос. рег. №01200610030); в рамках федеральной целевой научно-технической программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» на 2002–2006 годы (государственный контракт №02.442.11.7303).

Цель работы: разработка составов, технологии получения и модифицирования золь-гель методом тонкопленочных и дисперсных материалов на основе оксидов системы $\text{ZrO}_2\text{--GeO}_2$, установление взаимосвязи между их составом, структурой, физико-химическими и эксплуатационными свойствами и применение их в качестве функциональных покрытий и катализаторов.

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

1. Определить пленкообразующую способность спиртовых растворов на основе оксохлорида циркония и тетрахлорида германия, а также временной интервал стабильности их свойств, в течение которого возможно получение пленок и дисперсных систем с заданными характеристиками.

2. Изучить физико-химические процессы, протекающие при формировании тонких пленок на основе оксидов циркония и германия из ПОР, разработать оптимальные условия их получения.

3. Установить влияние состава ПОР и условий получения на фазовый состав, структуру и свойства пленок $\text{ZrO}_2\text{--GeO}_2$.

4. Определить условия модифицирования дисперсных систем двойными оксидами циркония и германия с применением золь-гель технологии.

5. Разработать рекомендации по технологии получения и модифицирования, а также практическому применению тонкопленочных и дисперсных систем на основе оксидов системы $\text{ZrO}_2\text{--GeO}_2$.

Научная новизна

1. Определена последовательность основных стадий процессов формирования пленок в системе $\text{ZrO}_2\text{--GeO}_2$ из ПОР, включающих сольволиз, гидролиз, конденсацию, образование комплексов в растворе и формирование оксидных фаз при термической обработке. Установлено, что спиртовые растворы, содержащие оксохлорид циркония и тетрахлорид германия, приобретают пленкообразующие свойства в течение 1–2 суток после приготовления растворов. Показано, что пленки с хорошими характеристиками получаются в интервале вязкости от $2,3 \cdot 10^{-3}$ Па·с до $5,5 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Увеличение концентрации оксохлорида циркония до 50 мол. % (в пересчете на ZrO_2) расширяет интервал стабильности пленкообразующих свойств ПОР от 50 суток до 12 месяцев.

2. Установлено, что пленки на основе GeO_2 получают аморфными до 900°C , формирование кристаллической фазы тонких пленок ZrO_2 начинается при 450°C , при этом происходит образование кубической и тетрагональной модификации с последующим переходом при температуре 900°C в моноклинную. Доказано в тонких пленках на основе двойных оксидов циркония и германия при отжиге выше 800°C в области концентраций от 30 до 70 мол.% GeO_2 образование германата циркония ZrGeO_4 и тетрагональной модификации ZrO_2 .

3. Выявлено, что на поверхности тонких пленок двойных оксидов ZrO_2 – GeO_2 при концентрациях 50:50 мол.% происходит формирование упорядоченной фрактальной структуры, характеризующейся наличием двух фаз структуры шеелита и тетрагональной модификации диоксида циркония с размерами включений наноразмерной фазы диаметром 50 нм и высотой 2,6 нм.

4. Установлено, что золь-гель методом могут быть получены беспористые, равномерные по структуре пленки системы ZrO_2 – GeO_2 во всем диапазоне концентраций (от 0 до 100 мол.% GeO_2). Показано влияние соотношения компонентов ZrO_2 и GeO_2 в пленке на структуру и физико-химические свойства. Установлено, что пленки, полученные при соотношениях оксидов до 10 мол.% GeO_2 , имеют высокое значение показателя преломления 2,16, обусловленное образованием твердого раствора на основе кубической модификации ZrO_2 . В области концентраций от 30 до 70 мол.% GeO_2 синтезированы пленки со стабильными значениями показателя преломления 1,95–1,96 и диэлектрической проницаемости 4,8, обладающие хорошей адгезией к подложкам из стекла и кремния, устойчивые к действию агрессивных сред. Впервые построены диаграммы состав – свойство системы ZrO_2 – GeO_2 в тонкопленочном состоянии.

Практическая ценность работы.

Разработаны и предложены составы и технологическая схема получения и модифицирования тонкопленочных и дисперсных материалов на основе оксидов циркония и германия золь-гель методом. Показана возможность их использования в качестве перераспределяющих излучение покрытий для УФ-облучателей на основе газоразрядных ламп, оксидных наноструктурных защитных покрытий для конструктивных элементов электронных изделий, для модифицирования поверхности катализаторов.

Реализация работы. Полученные материалы предложены для использования в качестве покрытий защищающих стекло оконных блоков и покрытий, перераспределяющих излучение в разрядных лампах УФ-облучателей, а также для модифицирования полифункциональных катализаторов на основе цеолита марки ZSM-5. Материалы апробированы на опытном производстве ООО «ПИК», ОАО «Томскводпроект», ООО «Диагностика+».

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 X Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (Кемерово 2005 г.); на Всероссийской научно-практической конференции «Прогрессивные технологии и экономика в

машиностроении» (Юрга 2005 г.); на Международной школе – конференции молодых ученых «Физика и химия наноматериалов» (Томск 2005 г.); на Международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (Томск 2006 г.); на II Всероссийской конференции молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем» (Томск 2006 г.); на 3-й Всероссийской конференции молодых ученых «Фундаментальные проблемы новых технологий» (Томск 2006 г.); на международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2006» (Москва 2006 г.), на III Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск 2006 г.), а также на научном семинаре 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 148 страницах машинописного текста и состоит из введения, шести глав, выводов по работе, содержит 40 рисунков, 15 таблиц и приложения. Список литературы содержит 171 источник.

На защиту выносятся:

- составы тонкопленочных материалов на основе системы ZrO_2-GeO_2 ;
- физико-химические свойства ПОР и их пленкообразующая способность;
- физико-химические процессы образования и оптимальные условия получения тонких пленок системы ZrO_2-GeO_2 ;
- физико-химические свойства, структура пленок и закономерности их изменения в зависимости от режимов получения;
- оптимальные условия модифицирования поверхности цеолитовых катализаторов тонкими пленками системы ZrO_2-GeO_2 ;
- технологическая схема получения наноструктурных пленок и производства покрытий на их основе для изделий современной техники.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

Первая глава «Физико-химические закономерности получения и свойства тонкопленочных материалов на основе двойных оксидов ZrO_2 и GeO_2 » 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 оксидов циркония и германия.

Приведены сведения о системе $\text{ZrO}_2\text{--GeO}_2$, проанализирована информация об их практическом использовании, 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 марки «ХЧ» и «ОСЧ».

Методы получения материалов. Для получения пленок использовали ПОР, которые готовили на основе абсолютного этилового спирта, тетраоксида германия и оксохлорида циркония. Пленки получали на подложках из стекла, монокристаллического кремния, кварца методом центрифугирования и вытягивания со скоростью вращения центрифуги 500 – 3000 об/мин и со скоростью вытягивания 1–5 мм/с. Формирование пленок проводили в два этапа на воздухе при температуре 60–80°C и в муфельной печи при температуре 500–900°C.

Модифицирование поверхности цеолита марки ZSM-5 проводили из пленкообразующих растворов со значениями вязкости ПОР $3\text{--}4,5 \cdot 10^{-3}$ Па·с в течение времени от 3 до 24 ч, с последующей ступенчатой термообработкой при температуре 60–80°C и 700°C.

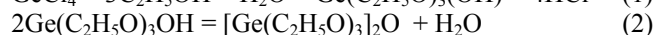
Методы исследований. Для изучения пленкообразующей способности растворов исследовали их вязкость с помощью стеклянного вискозиметра типа ВПЖ-2.

Для изучения физико-химических процессов формирования ZrO_2 , GeO_2 и двойных оксидов системы $\text{ZrO}_2\text{--GeO}_2$ в тонкопленочном и дисперсном состоянии из ПОР применен комплекс исследований: термический, ИК-спектроскопический, рентгенофазовый методы анализа. Термический анализ исходных веществ и порошков высушенных гидролизированных ПОР проведен на дериватографе Q-1500 (в интервале температур 25–900°C, в качестве эталона использовали прокаленный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, атмосфера – воздух). Инфракрасные спектры изучали для пленок на подложках из кремния, отожженных при разных температурах и регистрировали в области частот 400 – 4000 см^{-1} на спектрофотометре Perkin Elmer FTIR - Spectrometr.

Фазовый 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 микротвердометре ПМТ-3. Оптические характеристики пленок (показатель преломления и толщину) исследовали на лазерном эллипсометре ЛЭФ-3М ($\lambda = 632,8$ нм), измерения проводили в 5 точках по всей поверхности пленок для каждого образца. Электрофизические свойства полученных пленок изучали на установке Е7-8. Морфологию поверхности модифицированных порошков изучали с использованием растрового электронного микроскопа SEM-515 при ускоряющем напряжении 30 кэВ. Изучение поверхности полученных пленок и их механических свойств проводили с использованием атомно-силового

микроскопа (NT-MDT Ntegra Aura) с диаметрами кремниевой иглы 2–5 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» приведены результаты исследований физико-химических свойств пленкообразующих растворов. Как известно, пленкообразующей способностью обладают вещества, способные образовывать в растворе макромолекулы или ассоциаты, которые при нанесении на подложку сцепляются с её поверхностью и при улетучивании растворителя с повышением температуры разлагаются до оксидов. Для получения пленок, однородных по составу и толщине, достаточно прочно сцепляющихся с поверхностью подложки, ПОР должен содержать оптимальное соотношение исходного пленкообразующего вещества и растворителя. Это одновременно обеспечивает, с одной стороны, быстрый частичный гидролиз и полимеризацию в растворе с сохранением образующихся продуктов в виде золя и, с другой стороны, окончательный гидролиз в тонком слое при нанесении ПОР на подложку. В качестве критерия пленкообразующей способности растворов взята вязкость. Для практики важна стабильность пленкообразующих растворов во времени, поэтому экспериментально устанавливалась взаимосвязь между вязкостью растворов, временем и технологическими характеристиками получения пленок. Данные приведены на рисунке 1. После приготовления растворов вязкость резко меняется в течение 1–3 суток. Образование пленок происходит только после периода созревания раствора и достижения им вязкости, $2,3 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Пленки из таких растворов получаются равномерные по толщине с хорошей адгезией к подложкам. При вязкости растворов более $5,5 \cdot 10^{-3}$ Па·с, в растворах наблюдается образования геля или коагуляция раствора, т.е. помутнение и выпадения осадка, пленки из таких растворов получаются толстые и неравномерные по толщине. Для получения пленок пленкообразующие свойства раствора ограничены областью их созревания и областью старения. При растворении тетраоксида германия в этиловом спирте происходит замещение хлорид ионов на этоксигруппы с образованием алкоксипроизводных германия, которые подвергаются процессу гидролиза с последующей конденсацией, что приводит к изменению вязкости растворов (рисунок 1, кривая I):



По истечении нескольких суток процессы в ПОР замедляются, вязкость меняется медленно (в течение 30 суток), однако реакции гидролитической поликонденсации на этой стадии протекают с малой скоростью за счет пространственных затруднений. После накопления в растворе определенного количества укрупненных частиц происходит пересыщение раствора относительно твердой фазы и раствор резко из золя переходит в гель.

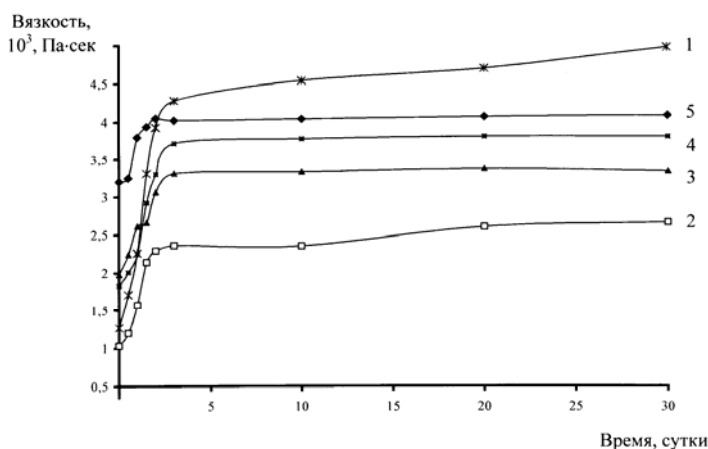
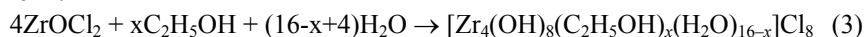


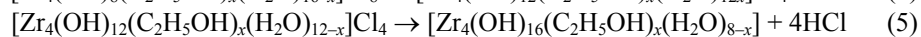
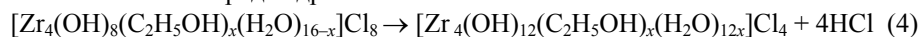
Рисунок 1—Зависимость вязкости растворов ПОР от времени, для получения пленок состава: 1—GeO₂; 2—ZrO₂; 3—1ZrO₂:1GeO₂; 4—2ZrO₂:1GeO₂; 5—1ZrO₂:2GeO₂

Изучение спиртовых растворов ZrOCl₂·8H₂O показало, что эти растворы в течение короткого времени (до 2 суток) приобретают пленкообразующие свойства, однако вязкость растворов на основе оксохлорида циркония намного ниже, чем для растворов на основе тетраоксида германия (рисунок 2, кривая 2). Характерной особенностью ПОР на основе оксохлорида циркония является значительно больший временной интервал сохранения пленкообразующих свойств, более 12 месяцев. Это объясняется тем, что растворы, содержащие соединения циркония, подвергаются сильному гидролизу из-за высокого заряда и малого размера иона Zr⁴⁺ (0,80 Å). В пленкообразующем растворе в процессе сольватации и гидролиза получаются гидроксокомплексы состава [Zr₄(OH)₈(H₂O)_{16-x}(C₂H₅OH)_x]⁸⁺, которые устойчивы в течение длительного времени:



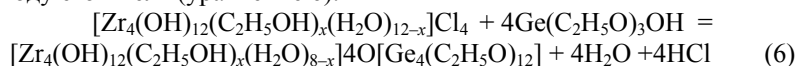
Во время хранения и эксплуатации ПОР происходят процессы, приводящие к изменению состава комплекса [Zr₄(OH)₈(H₂O)_{16-x}(C₂H₅OH)_x]⁸⁺, за счет уменьшения количества молекул координационно-связанной воды и

появления дополнительных ОН-групп, связанных с цирконием. Вследствие этого снижается заряд гидроксокатиона:



В зависимости от состава раствора и содержания в нем воды, заряд гидроксокатиона снижается настолько, что не препятствует слипанию частиц. В результате система теряет устойчивость, за счет процессов коагуляции и растворы становятся непригодными для получения из них пленок.

Вязкость растворов для получения пленок на основе двойных оксидов циркония и германия (кривые 3, 4, 5 на рисунке 1) имеет более высокие значения (кривая 2, рисунок 1). В таких растворах возможно протекание процессов конденсации с образованием связи $-\text{Zr}-\text{O}-\text{Ge}-$, которые приводят к увеличению размеров ассоциатов, а следовательно, и вязкости растворов и переходу его в гель (уравнение 6).



Оптимизационным методом были рассчитаны константа равновесия и энергия Гиббса для процессов гидролиза и поликонденсации, протекающих параллельно и последовательно. Для системы на основе оксохлорида циркония идут параллельные процессы, что доказывает образование в растворе различного состава полиядерных устойчивых структур. Для систем на основе тетраоксида германия характерно протекание последовательных процессов, т.е. процессов гидролиза и конденсации, причем последняя стадия находится в равновесии в растворе.

Таким образом, показано, что получение пленок с воспроизводимыми свойствами на основе двойных оксидов $\text{ZrO}_2-\text{GeO}_2$ из пленкообразующих растворов возможно при значениях вязкости растворов от $2,3 \cdot 10^{-3}$ Па·с до $5,5 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Наибольшее влияние на технологические характеристики пленок оказывает концентрация оксохлорида циркония и тетраоксида германия, скорость вращения центрифуги или скорость вытягивания. Изменяя соотношение солей в пленкообразующем растворе при постоянной суммарной концентрации 0,3–0,4 моль/л, скорости вращения центрифуги 500–3000 об/мин, скорости вытягивания 1–5 мм/с, при вязкости раствора от $2,3 \cdot 10^{-3}$ Па·с до $5,5 \cdot 10^{-3}$ Па·с формируются пленки толщиной от 30 до 100 нм.

В четвертой главе «Физико-химические исследования процессов формирования тонких оксидных пленок системы $\text{ZrO}_2-\text{GeO}_2$ » рассматриваются процессы формирования оксидных пленок из ПОР под действием температуры. Для изучения процессов формирования пленок системы $\text{ZrO}_2-\text{GeO}_2$ из пленкообразующих растворов применены термический, ИК-спектроскопический и рентгенофазовый методы исследования.

Термический анализ формирования GeO_2 (рисунок 2, кривая 1) показал, что процесс образования оксида протекает в три стадии: на первой стадии в

интервале температур 60–200°C происходит удаление физически связанной воды, на второй стадии при температурах 250–480°C идет процесс гидролитической поликонденсации с удалением химически связанной воды и спирта, эти процессы сопровождаются изменениями массы и эндотермическими эффектами. При температуре более 500°C наблюдается наличие экзотермического эффекта, связанного со сгоранием органических продуктов. Данные ИК-спектроскопического (таблица 1) и рентгенофазового анализов показали, что образуются пленки GeO_2 , в виде аморфной модификации.

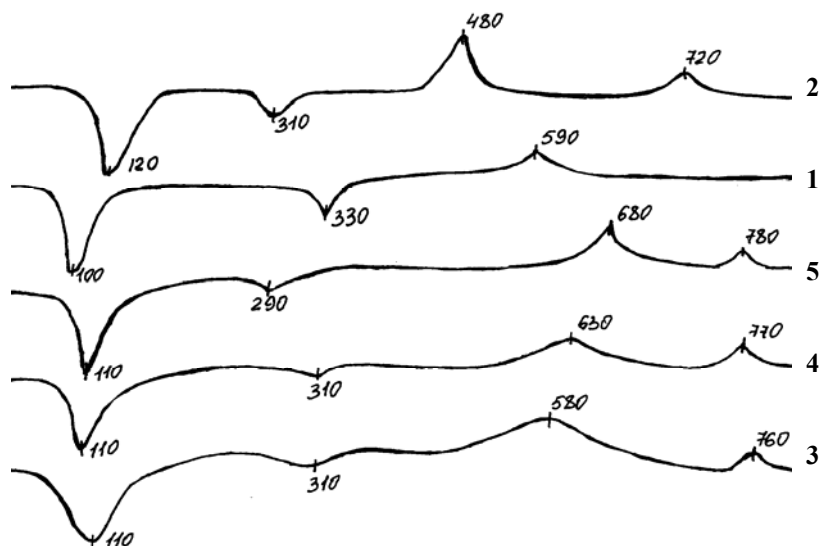


Рисунок 2—Кривые ДТА (по данным термического анализа) разложения пленкообразующего раствора для получения пленок состава: 1— GeO_2 ; 2— ZrO_2 ; 3, 4, 5— $\text{ZrO}_2\text{-GeO}_2$, соответственно 30, 50, 70 мол.% GeO_2

Формирование пленок ZrO_2 протекает с удалением неструктурированной (адсорбционной) воды при температурах 80–200°C (кривая 2, рисунок 2), межслоевой химически связанной воды при температурах 250–350°C, с образованием аморфного диоксида циркония, кристаллизация которого наблюдается при температурах выше 450°C и сопровождается наличием двух экзотермических эффектов при 480 и 720°C, при этом в первом случае происходит переход из аморфной в кубическую и тетрагональную модификации, а во втором – в моноклинную.

На ИК-спектрах с увеличением температуры исчезают полосы поглощения, соответствующие колебаниям воды и групп –ОН. Дегидратация

ПОР на поверхности подложки сопровождается полимеризацией и образованием бесконечных цепей вида $-\text{Zr}-\text{O}-\text{H}$ с частотой 1090 см^{-1} и $-\text{Zr}-\text{O}-\text{Zr}-$ с частотой колебаний около 620 см^{-1} . При температуре около 700°C образуется регулярная кристаллическая решетка ZrO_2 , на ИК-спектах появляются колебания тетраэдров ZrO_4^{4+} в области частот $871, 584\text{ см}^{-1}$.

Таблица 1–Отнесение полос ИК-спектров пленок до и после отжига

Состав пленки	Тип колебаний	Волновое число, см^{-1}	
		До отжига $T=25^\circ\text{C}$	После отжига, $T=700^\circ\text{C}$
GeO_2	(O-Ge-O)	720	701, 582
	$\nu(\text{Ge}-\text{O}-\text{H})$	3264	3147
	$\nu(\text{OC}_2\text{H}_5)$	2920, 2844	-
	$\delta(\text{OC}_2\text{H}_5)$	1450	-
	$\nu(\text{H}-\text{O}-\text{H})$	3360	-
	$\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$	1630	1619
ZrO_2	(O-Zr-O)	620	-
	$\nu(\text{Zr}-\text{OH})$	1090	-
	$([\text{ZrO}_2]^{4+})$	-	871, 584
	$\nu(\text{OC}_2\text{H}_5)$	2922, 2844	-
	$\delta(\text{OC}_2\text{H}_5)$	1400	-
	$\nu(\text{H}-\text{O}-\text{H})$	3400	-
	$\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$	-	-
$\text{GeO}_2-\text{ZrO}_2$	$\nu(\text{Ge}-\text{O}-\text{H})$	3264	-
	$\nu(\text{Zr}-\text{O}-\text{H})$	1090	-
	(Zr-O-Ge)	-	1045, 630
	$([\text{ZrO}_2]_{4+})$	-	813
	(O-Ge-O)	585	-
	(O-Zr-O)	671	667
	$\nu(\text{OC}_2\text{H}_5)$	2900, 2844	-
	$\delta(\text{OC}_2\text{H}_5)$	1400	-
	$\nu(\text{H}-\text{O}-\text{H})$	3400	-
	$\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$	1630	-

Данные термического анализа были использованы для расчета энергии активации основных стадий протекающих процессов образования оксидных систем, методом Горовица-Метцгера (таблица 2). Энергия активации на первой стадии близка к теплоте парообразования воды, что подтверждает удаление на этой стадии физически адсорбированной воды. Энергия активации последующих стадий выше, что соответствует типичной химической реакции.

Таблица 2– Кинетические параметры стадий формирования оксидов

№ Ст	Расчетные параметры	Состав, мол. %		
		GeO ₂	ZrO ₂	50% ZrO ₂ –50%GeO ₂
I	Интервал температур, °С	60-200	80-200	80-200
	Относительная скорость процесса, г/мин	2,9	3,1	2,6
	Энергия активации, кДж/моль	36	44	40
II	Интервал температур, °С	250-480	250-350	250-450
	Относительная скорость процесса, г/мин	2,8	2,9	2,9
	Энергия активации, кДж/моль	72	89	92
III	Интервал температур, °С	500-700	400-520	500-720
	Относительная скорость процесса, г/мин	3,2	2,6	3,8
	Энергия активации, кДж/моль	132	127	164
IV	Интервал температур, °С	-	600-800	720-800
	Относительная скорость процесса, г/мин	-	-	-
	Энергия активации, кДж/моль	-	6,3	7,1
		-	-	-

Данные термического анализа для пленок двойных оксидов ZrO₂–GeO₂ показывают наличие экзотермических эффектов при более высоких температурах (кривые 3,4,5, рисунок 2) и изменение лимитирующей стадии образования оксидов, о чем свидетельствуют относительные скорости процессов (таблица 2), что характерно для кристаллизации химических соединений в данных системах. Это согласуется и с данными РФА. Спектры пропускания и отражения полученных систем показывают также существование кристаллической модификации не характерной для отдельных оксидов.

Таким образом, процессы формирования простых и сложных оксидов в тонкопленочном и дисперсном состояниях протекают через ряд последовательных стадий и включают: испарение физически адсорбированной воды и спирта, гидролиз и конденсацию продуктов гидролиза, окисление этоксигрупп, разложение солей и удаление газообразных продуктов, сгорание органических остатков, процессы кристаллизации. На основании проведенных исследований были выбраны оптимальные режимы получения оксидных композиционных материалов: сушка при температуре 60–80°С в течение 20–30 мин, отжиг в муфельной печи при температурах в зависимости от состава пленки и подложки в интервалах температур 500–900°С в течение 60 мин.

В пятой главе «Физико-химические свойства и структура пленок двойных оксидов ZrO_2-GeO_2 » представлены результаты исследования физико-химических свойств, полученных тонкопленочных материалов, изучено влияние условий синтеза на свойства и структуру пленок.

Данные рентгенофазового анализа для пленок ZrO_2 показывают, что при $500^\circ C$ образующийся оксид циркония имеет кубическую и тетрагональную модификации, с увеличением температуры идет переход от тетрагональной в моноклинную. Процесс перехода в моноклинную форму завершается при $900^\circ C$ (таблица 3).

Таблица 3–Фазовый состав пленок при различных температурах отжига
(по данным рентгенофазового анализа)

	Состав образцов мол. %	Температура отжига, $^\circ C$		
		500	700	900
1	ZrO_2	C+T	T+M	M
2	90% ZrO_2 -10% GeO_2	C+T	C+T	C+T
3	70% ZrO_2 -30% GeO_2	A	T	Ш+T
4	50% ZrO_2 -50% GeO_2	A	T	Ш+T
5	30% ZrO_2 -70% GeO_2	A	T	Ш+T
6	GeO_2	A	A	A

Примечание: C-кубическая, T-тетрагональная, M-моноклинная модификации ZrO_2 , Ш-тетрагональная структура шеелита $GeZrO_4$, A-рентгеноаморфная

При небольших концентрациях GeO_2 до 10 мол. % в пленках при температурах от 500° до $900^\circ C$ наблюдается наличие устойчивых кубической и тетрагональной модификаций ZrO_2 . Это говорит о стабильной структуре, а следовательно, и свойств полученных пленок. Для составов ZrO_2-GeO_2 с содержанием оксида германия от 30 до 70 мол. % присутствуют одинаковые пики на дифрактограммах, которые свидетельствуют об образовании химического соединения германата циркония, общей формулой $ZrGeO_4$ тетрагональной модификации со структурой шеелита ($CaWO_4$), а также наблюдается присутствие второй фазы на основе тетрагональной модификации ZrO_2 .

Для полученных тонкопленочных систем ZrO_2-GeO_2 с содержанием 50 мол. % GeO_2 были проведены исследования с использованием атомно-силовой микроскопии, результаты приведены на рисунке 3. Исследования проводились в режимах топографии поверхности и фазового контраста. Последний метод применяется для исследования гетерогенных структур и позволяет, кроме

топографии поверхности, измерять механические свойства приповерхностного слоя и подтверждать наличия разных фаз.

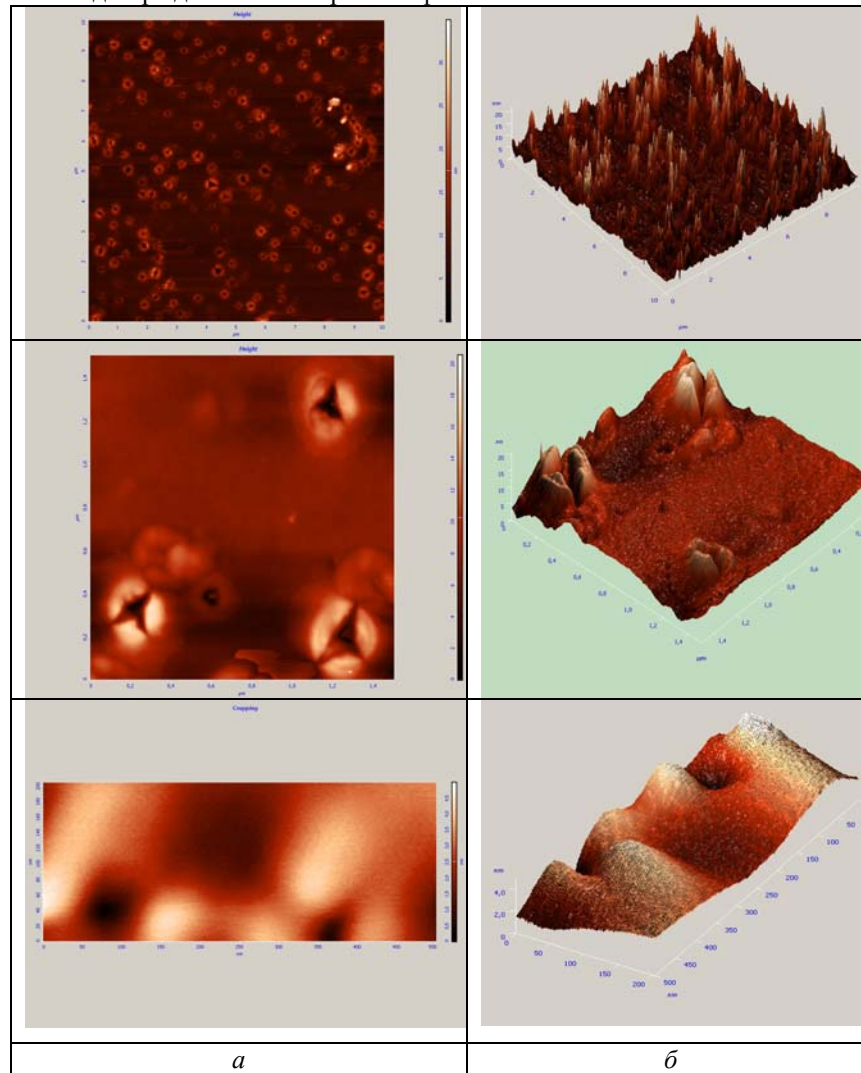


Рисунок 3— АСМ-изображения поверхности пленок $\text{ZrO}_2\text{--GeO}_2$, полученные в режимах фазового контраста (а) и топографии (б)

Результаты исследований показали, что пленки беспористые, сплошные и равномерные, состоящие из двух фаз с упорядоченной фрактальной

структурой в виде кольцевых и стержневых образований, размеры кольца находятся в пределах 50 нм, высота выступа 2,6 нм.

В работе были изучены представляющие интерес для практического применения оптические, кислотные, электрофизические свойства пленок, а также адгезия их к различным подложкам. В качестве свойства при построении диаграммы системы $\text{ZrO}_2\text{--GeO}_2$ в тонкопленочном состоянии был взят структурочувствительный параметр – показатель преломления, а так же кислотность поверхности. На рисунке 4 приведена диаграмма состав–свойство, а в таблице 4 – основные свойства полученных пленок на подложках из кремния.

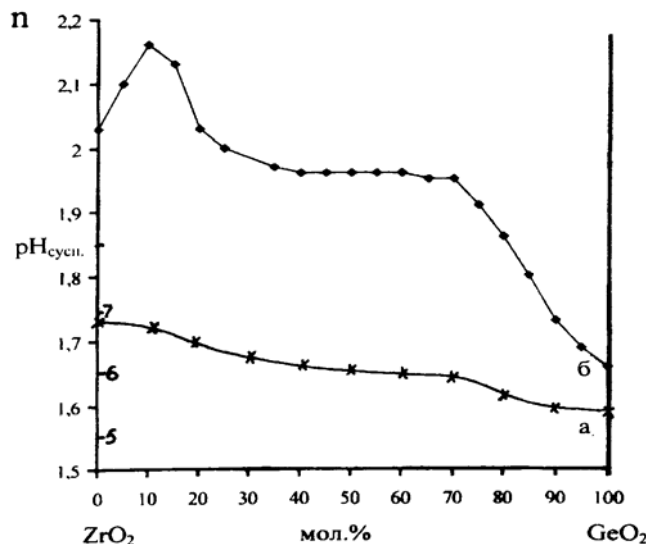


Рисунок 4– Диаграмма состав–свойство для пленок системы $\text{ZrO}_2\text{--GeO}_2$: а) –кислотность (pH); б) –показатель преломления

Для состава $\text{ZrO}_2\text{--GeO}_2$ с содержанием германия до 10 мол.% наблюдается резкое увеличение показателя преломления до 2,16, это обусловлено образованием твердого раствора на основе кубической модификации ZrO_2 . Показатели преломления в составах с образованием химического соединения имеют приблизительно одинаковые значения 1,95-1,96. Диаграмма кислотности показывает, что с увеличением содержания оксида германия происходит плавное увеличение кислотности, причем в области концентраций от 30 до 70 мол.% GeO_2 значения находятся в пределах 6,0-6,2. Толщина пленок составляет от 65 до 94 нм, более толстые пленки получают для оксида германия, это обусловлено более высокими значениями вязкости в ПОР. Наименьшей адгезией обладают пленки GeO_2 , наибольшей – ZrO_2 , это связано с тем, что доля ионности связи для оксида циркония выше, чем для

оксида германия, поэтому происходит лучшее сцепление оксида циркония с поверхностью кремниевых подложек.

Таблица 4 – Физико-химические свойства пленок системы ZrO_2-GeO_2

Параметр	Состав пленки							
	ZrO_2	GeO_2	Содержание GeO_2 в пленке ZrO_2-GeO_2 , мол. %					
			5	10	30	50	70	90
Толщина пленок, нм	73	94	65	68	77	78	82	88
Показатель преломления n	2,03	1,69	2,11	2,16	1,97	1,96	1,95	1,72
Адгезия F, МПа	1,93	0,86	1,87	1,85	1,65	1,63	1,60	1,08
Диэлектрическая проницаемость ϵ	8,16	5,52	10,12	11,35	7,22	6,71	6,20	5,85
Ширина запрещенной зоны E, эВ	5,1	4,5	4,8-5,0					
Удельное сопротивление ρ , Ом·см	10^{10-12}	10^{8-10}	10^{9-12}					

В настоящее время повышенный интерес вызывают цеолитсодержащие композиции на основе ZSM-5, широко использующиеся как полифункциональные катализаторы, на поверхности которых присутствуют кислотные центры, характерные для деканионитной формы цеолита, а также центры, возникающие при введении в катализатор различных добавок, в частности оксидов титана, циркония, гафния. При этом каталитические свойства определяются изменением кислотных и структурных свойств композиции. В работе были проведены эксперименты по модифицированию золь-гель методом цеолита ZSM-5 из ПОР, с получением на его основе композиционного катализатора с кислотно-основными центрами различной активности. Модифицирование проводили в ПОР при температуре 25°C в течение различного времени (3,5,12,24 часов) с последующей термообработкой при температуре 700°C в течение 1 часа. Как показали элетрономикроскопические исследования, модифицирование цеолита пленкообразующим раствором на основе оксохлорида циркония и тетраоксида германия более 12 часов приводит к образованию отдельных агрегативно устойчивых дисперсных частиц (рисунок 6). Это может быть обусловлено уменьшением мостиковых ОН-групп цеолита за счет взаимодействия с зародышами фаз оксидов циркония и германия, что также

приводит к увеличению концентрации льюисовских кислотных центров, за счет наличия фазы оксидов системы ZrO_2-GeO_2 на поверхности.

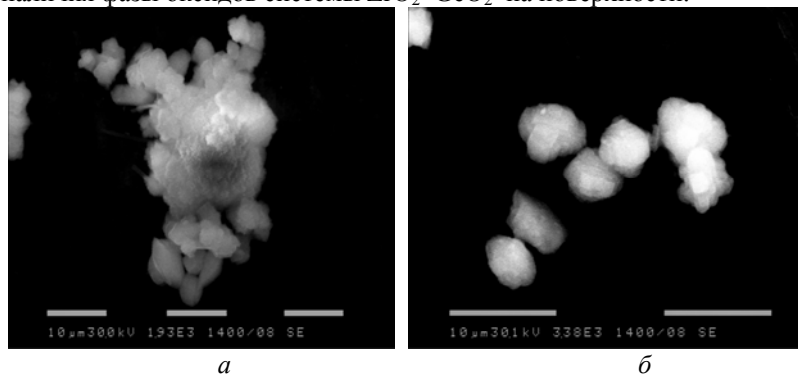


Рисунок 6—Электронные микрофотографии:

а- частиц цеолита марки ZSM-5; *б*-модифицированных в течение 24 часов оксидами ZrO_2-GeO_2 (50:50мол.%) частиц цеолита

Лабораторные испытания цеолитсодержащего катализатора, модифицированного оксидами циркония и германия золь-гель методом, в процессе конверсии пропан-бутановой смеси, показали увеличение выхода этилена на 4% по сравнению с исходным цеолитом. Полученные результаты хорошо согласуются и с изменением пористой структуры и кислотных свойств поверхности. Размер микропор для модифицированных систем увеличивается в среднем в два раза. Это говорит о возможности применения данного композита в качестве полифункционального катализатора.

Таким образом, в результате исследований выявлена взаимосвязь между составом, условиями получения, структурой и физико-химическими свойствами тонких пленок двойных оксидов ZrO_2-GeO_2 . Показана возможность модифицирования золь-гель методом поверхности цеолитных катализаторов.

В шестой главе «Технология получения и рекомендации по практическому получению тонкопленочных материалов на основе ZrO_2-GeO_2 » рассмотрены основные области применения исследованных пленок, описана технологическая схема их получения (рисунок 7). Покрытия, получаемые по разработанной технологии, имеют высокую химическую, термическую стойкость, обладают хорошей адгезией к различным подложкам. Данные покрытия подавляют жесткое УФ-излучение. Изменяя состав композиции ZrO_2-GeO_2 , можно регулировать границу пропускания УФ-излучения в диапазоне 200–300 нм, подавлять до 95% озоновую полосу излучения газоразрядных ламп. Указанные свойства позволяют получать газоразрядные лампы для бактерицидных и эритемных УФ-облучателей.



Рисунок 7–Технологическая схема получения оксидных пленок

Благодаря высоким значениям показателя преломления покрытия на основе $\text{ZrO}_2\text{--GeO}_2$ позволяют улучшить декоративный вид («перламутровый эффект») изделий из художественного и светотехнического стекла любой формы. Оксидные наноструктурные покрытия могут использоваться для конструктивных элементов электронных изделий и для модифицирования поверхности катализаторов.

Разработана технология получения покрытий на стеклах большой площади, позволяющих регулировать спектр пропускания и отражения в видимой и ИК областях спектра, за счет фоточувствительности, обусловленной особенностями полупроводниковых свойств диоксида германия.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Установленная последовательность основных стадий получения пленок системы оксидов $\text{ZrO}_2\text{--GeO}_2$ из пленкообразующих растворов на основе этилового спирта, оксохлорида циркония и тетрахлорида германия включает: комплексобразование, гидролиз и поликонденсацию в ПОР;

поликонденсацию на подложке и удаление с ее поверхности низкомолекулярных продуктов; дегидратацию гидроксидов и формирование оксидной пленки при термообработке.

2. Спиртовые растворы на основе оксохлорида циркония и тетрахлорида германия обладают пленкообразующими свойствами в интервале вязкости от $2,3 \cdot 10^{-3}$ Па·с до $5,5 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Показано, что пленкообразующая способность растворов обусловлена образованием тетрамерного гидроксокомплекса для оксохлорида циркония и реакциями гидролитической поликонденсации для тетрахлорида германия. Пленки с воспроизводимыми свойствами получаются при выдержке ПОР до 30 суток со дня приготовления раствора на основе тетрахлорида германия и до 12 месяцев для растворов сложного состава, в зависимости от концентрации оксохлорида циркония в растворе.

3. Процессы формирования простых и сложных оксидов из ПОР в результате термической обработки протекают через ряд последовательных стадий: испарение физически адсорбированной воды, спирта и химически связанной воды, сгорание этоксигрупп, разложение продуктов гидролиза ПОР с образованием оксидов. Установлены оптимальные режимы термической обработки тонких пленок: термостатирование при температуре 60–80°C в течение 30 мин и отжиг при температурах 700–900°C в течение 60 мин.

4. Установлено, что структура пленок изменяется в зависимости от условий получения (состав раствор, режим термообработки, природа подложки) от аморфной до поликристаллической. Пленки на основе диоксида германия остаются аморфными при температуре отжига до 900°C в течение 5 часов. Для пленок ZrO_2 при отжиге в интервале температур от 500 до 900°C происходит их кристаллизация и переход из кубической и тетрагональной модификации в моноклинную. В пленках на основе двойных оксидов ZrO_2 – GeO_2 в области концентраций от 30 до 70 мол.% GeO_2 при температурах отжига 800°C обнаружено образование германата циркония состава $ZrGeO_4$ тетрагональной модификации.

5. Для пленок ZrO_2 – GeO_2 при соотношении оксидов 50:50 мол.% (температура отжига 900°C), установлена упорядоченная фрактальная наноструктура пленок с высотой образования 2,6 нм и размерами кольца диаметром 50 нм, такие пленки характеризуются наличием двух фаз: тетрагональной модификации диоксида циркония и структуры шеелита $ZrGeO_4$.

6. Пленки системы ZrO_2 – GeO_2 обладают хорошей адгезией к подложкам из стекла, кварца и кремния, однородные по толщине, составу и свойствам, беспористые, химически стойкие, являются широкозонными полупроводниками. Полученные пленки, в зависимости от состава, имеют удельное сопротивление 10^8 – 10^{12} Ом·см, значения ширины запрещенной зоны 4,5–5,1 эВ, показателя преломления от 1,69 до 2,16, диэлектрической проницаемости в радиочастотном диапазоне от 5,52 до 11,35.

8. Определены оптимальные условия модифицирования катализаторов на основе цеолита марки ZSM-5 золь-гель методом оксидами ZrO_2-GeO_2 : время модифицирования 24 час при температуре $25^\circ C$, с последующим термостатированием при температуре $60-80^\circ C$ в течение 20 мин и термообработкой при температуре $700^\circ C$ в течение 60 мин. Лабораторные испытания цеолитсодержащего катализатора, модифицированного оксидами циркония и германия золь-гель методом, в процессе конверсии пропан-бутановой смеси, показали увеличение выхода этилена на 4% по сравнению с исходным цеолитом.

9. На основании полученных результатов даны рекомендации по выбору оптимальных технологических режимов с целью управления процессами получения пленок системы ZrO_2-GeO_2 с заданным комплексом эксплуатационных свойств. В зависимости от практической задачи, они могут быть использованы в качестве защитных, перераспределяющих излучение (в УФ, видимом и ИК диапазоне) и декоративных покрытий, а также для модифицирования цеолитсодержащих катализаторов. Разработанные тонкопленочные материалы использованы при производстве безозоновых медицинских и бытовых приборов.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Борило Л.Н.** Синтез и изучение свойств тонких пленок двойных оксидов ZrO_2-GeO_2 / Л.Н. Борило // Материалы Российской молодежной науч. – практ. конф. «Получение и свойства веществ и полифункциональных материалов, диагностика, технологический менеджмент». – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2003. – С. 20 – 21.
2. **Борило Л.Н.** Получение и изучение свойств тонких пленок двойных оксидов ZrO_2-GeO_2 / Л.Н. Борило, Е.А. Лыскова // Материалы Российской молодежной науч.-практ. конф. «Получение и свойства веществ и полифункциональных материалов, диагностика, технологический менеджмент». – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2003. – С.5–7.
3. **Борило Л.Н.** Получение и изучение свойств тонких пленок двойных оксидов ZrO_2-GeO_2 , HfO_2-GeO_2 / Л.Н. Борило, В.В. Козик, Е.Б. Чернов, Е.А. Лыскова // Материалы Российской науч. – практ. конф. «Полифункциональные химические материалы» – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2004. – С.85–86.
4. **Борило Л.Н.** Синтез и изучение свойств тонкопленочных наноматериалов на основе двойных оксидов ZrO_2-GeO_2 / Л.Н. Борило // Сборник материалов международной школы – конференции молодых ученых «Физика и химия наноматериалов». – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2005. – С.545–548.
5. **Борило Л.Н.** Золь-гель технологии получения наноматериалов на основе оксидов элементов III–V групп периодической системы / Л.Н. Борило, О.В. Лисенко // Труды III Всероссийской науч.-практ. конф. «Прогрессивные

- технологии и экономика в машиностроении». – Юрга: Изд-во ТПУ, 2005. – Т. 2. – С. 141 – 143.
6. Козик В.В Тонкопленочные композиционные наноматериалы на основе оксидов элементов III-IV групп, полученные золь-гель методом / В.В. Козик, **Л.Н. Борило**, О.В. Турецкова, О.А. Лисеенко, В.Ю. Бричкова // Труды X Междунар. науч.-практ. конф. «Химия – XXI век: Новые технологии, новые продукты». – Кемерово, 2005. – С. 115–116.
7. **Борило Л.Н.** Получение и физико-химическое изучение тонкопленочных наноматериалов на основе оксидов циркония, гафния и германия /Л.Н. Борило // Сборник материалов II Всероссийской конференции молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем». – Томск: Изд-во Том.ун-та, 2006. – С.384-387.
8. **Борило Л.Н.** Синтез и изучение свойств тонкопленочных материалов на основе оксидов IV-V групп и семейства железа / Л.Н. Борило, О.В. Гринева, Лыскова Е.А. // Материалы Междунар. конф. молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2006».–М.: Изд-во МГУ, 2006.–Т.2–С.219.
9. Козик В.В. Синтез и изучение свойств тонких пленок на основе двойных оксидов ZrO_2-GeO_2 /В.В. Козик, **Л.Н. Борило**, Е.Б. Чернов//Конденсированные среды и межфазные границы.–2006. – Т.8. – №2. – С.117–121.
10. Козик В.В Тонкопленочные наносистемы на основе двойных оксидов циркония и германия. / В.В. Козик, **Л.Н. Борило**, Е.Б. Чернов, Е.А. Лыскова // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 5. – С.64–68.
11. **Борило Л.Н.** Тонкопленочные материалы на основе оксидов элементов IV-V группы периодической системы / Л.Н. Борило, В.Ю. Бричкова, А.В. Пшеничникова // Труды 3-й Всероссийской конференции молодых ученых «Фундаментальные проблемы новых технологий», –Томск, 2006. – С.379–383.
12. Козик В.В. Синтез и изучение свойств тонкопленочных материалов на основе оксидов элементов IV-V группы периодической системы и d-металлов / В.В. Козик, **Л.Н. Борило**, Ю.В. Бричкова, О.В. Гринева // Материалы международной науч. конф. «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» –Томск: Изд-во ТПУ, Т.–1. – 2006. –С.67-69
13. **Борило Л.Н.** Получение и изучение свойств тонких пленок на основе двойных оксидов ZrO_2-GeO_2 / Л.Н. Борило, В.В. Козик // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2006. – Т.49, – вып. 9 – С.106–109.
14. **Борило Л.Н.** Тонкопленочные материалы на основе сложных оксидов кремния, циркония, гафния и германия / Л.Н. Борило, Е.А. Лыскова, В.Ю. Бричкова, В.В. Козик // Труды Третьей Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – С.86–89.

