

На правах рукописи



Бричкова Виктория Юрьевна

**ТЕХНОЛОГИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ  
КРЕМНИЯ И d-МЕТАЛЛОВ**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Томск – 2011

Работа выполнена на кафедре неорганической химии ФГБОУ ВПО  
«Национального исследовательского Томского государственного университета»

Научный руководитель:  
доктор технических наук,  
профессор

**Козик Владимир Васильевич**

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,  
профессор

**Саркисов Юрий Сергеевич**

доктор технических наук,  
профессор

**Хабас Тамара Андреевна**

Ведущая организация: **ОАО «Научно-исследовательский институт  
полупроводниковых приборов», г. Томск**

Защита состоится **«27» декабря 2011 г. в 14.00** часов на заседании совета по  
защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.08 при ФГБОУ ВПО НИ  
ТПУ по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 30, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ  
ВПО «Национального исследовательского Томского политехнического  
университета».

Автореферат разослан «25» ноября 2011 г.

Ученый секретарь совета  
по защите докторских  
и кандидатских диссертаций  
к.т.н., доцент



Петровская Т.С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Производство композиционных наноструктурных материалов, в том числе тонкопленочных, с функционально-чувствительными свойствами является одним из наиболее перспективных направлений внедрения нанотехнологий в промышленность.

Пленки находят широкое применение в качестве чувствительных элементов датчиков газов, светоперераспределяющих, защитных и диэлектрических покрытий. Свойства тонких пленок в значительной степени структурно чувствительны и зависят от их состава и условий синтеза. Оптические, электрофизические параметры, каталитические свойства пленок  $\text{SiO}_2$  существенно изменяются при их модифицировании оксидами переходных металлов (Mn, Fe, Co или Ni). Особый интерес вызывает скачкообразное изменение свойств тонкопленочных материалов при изменении условий их синтеза из кремнийсодержащих пленкообразующих растворов. Золь-гель метод получения тонких пленок, при всей своей простоте и доступности, скрывает в себе уникальные возможности управления на молекулярном уровне протекающими в пленкообразующем растворе процессами, позволяя предопределять структуру и свойства синтезируемых материалов, что обуславливает актуальность проведения исследований в этой области.

Актуальность работы заключается в том, что до настоящего времени отсутствовали комплексные исследования процессов и механизмов формирования композиционных наноматериалов на основе пористых оксидов кремния и d-металлов. Создание физико-химических основ технологии их получения и комплексного использования в виде тонкопленочных структур позволит целенаправленно создавать изделия со стабильными эксплуатационными характеристиками.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с научным направлением работ кафедры неорганической химии НИ ТГУ «Создание физико-химических принципов для целенаправленного синтеза и модифицирования композиционных и наноструктурных полифункциональных материалов» в рамках грантовой программы «Фонда содействия развитию» У.М.Н.И.К.

**Цель работы** – разработка технологии получения тонкопленочных композиционных материалов на основе систем  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  (где M – Mn, Fe, Co, Ni) золь-гель методом из кремнийсодержащих пленкообразующих растворов, установление взаимосвязи между их составом, структурой, физико-химическими и эксплуатационными свойствами и их применение в качестве функциональных покрытий.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

– установление влияния солей d-металлов на процессы созревания кремнийсодержащих пленкообразующих растворов, их пленкообразующую способность и определение временного интервала стабильности реологических свойств, в течение которого возможно получение пленок с заданными характеристиками;

– исследование физико-химических процессов формирования тонкопленочных материалов состава  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  (где М – Mn, Fe, Co, Ni), оптимизация режимов термообработки;

– исследование влияния условий получения на фазовый состав, структуру и свойства тонкопленочных композиционных материалов;

– разработка технологии формирования тонкопленочных композиционных материалов и функциональных устройств на основе двойных оксидов  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  (где М – Mn, Fe, Co, Ni) и практическая реализация материалов в качестве сенсоров и перераспределяющих излучение покрытий.

### **Научная новизна**

**1.** Установлено, что скорость гидролиза тетраэтоксисилана и концентрация в растворе его ди- и тригидроксопроизводных определяются устойчивостью, лабильностью и гидролизуемостью аквахлорокомплексов металла. Снижение температуры созревания кремнийсодержащих пленкообразующих растворов до 278 – 283 К и увеличение концентрации в них соли d-металла до 0,29 – 0,32 моль/л приводят к сокращению временного интервала стабильности реологических свойств растворов до 1,5 месяцев. Установлено, что высокопористые пленки состава  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  (где М – Mn, Co, Ni) с концентрацией  $\text{M}_x\text{O}_y$  до 30 мас. % формируются из растворов, кинематическая вязкость которых принимает значения от 1,2 до 1,5 мм<sup>2</sup>/с.

**2.** Установлено, что равномерное нагревание нанесенного на подложку тонкого слоя пленкообразующего раствора, содержащего соль металла (Mn, Co или Ni), со скоростью 5 – 10°/мин способствует формированию сплошной пленки состава  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  (где М – Mn, Co или Ni). Увеличение скорости нагрева до 18 – 20°/мин приводит к нарушению целостности пленки из-за быстрого удаления воды – образуются поры диаметром от 150 нм до 1 мкм, в зависимости от размера формирующихся в них кристаллов фазы  $\text{M}_x\text{O}_y$ . Концентрация оксида металла в сплошных участках пористой кремнеземистой пленки увеличивается в ряду систем  $\text{SiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  –  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  –  $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ , что связано с уменьшением параметра элементарной ячейки кристаллизующихся в кубической сингонии оксидов. Установлено, что изменение скорости нагрева в процессе синтеза пленок  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  не приводит к разрыву их сплошности из-за низкого содержания в исходном пленкообразующем растворе воды, обусловленного высокой гидролизуемостью  $\text{FeCl}_3$ .

**3.** Установлено, что изменение скорости нагрева в процессе синтеза пленок  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  (где М – Mn, Fe, Co, Ni) не влияет на их фазовый состав, но оказывает существенное влияние на размер формирующихся кристаллов  $\text{M}_x\text{O}_y$  и, следовательно, на оптические и сорбционные свойства тонкопленочных материалов. Увеличение скорости нагрева до 18 – 20°/мин приводит к образованию пористых пленок состава  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  (где М – Mn, Co, Ni), содержащих стабилизированные в нанокристаллическом состоянии оксиды d-металлов с размером зерен 5 – 50 нм.

**4.** Установлено, что в ряду исследуемых двойных оксидов состава  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  (где М – Mn, Fe, Co, Ni) система  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  характеризуется самым высоким значением pH изоионной точки (7,86), а система  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – самым низким (7,36),

что говорит о существенном влиянии соответствующих фаз  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на кислотность поверхности синтезируемых материалов, их оптические свойства и реакционную способность. Установлено, что высокая газовая чувствительность систем  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{SiO}_2\text{-NiO}$  по отношению к метану, бутану и водороду обусловлена их развитой микро- и макроструктурой, а также преобладанием на поверхности пленок апротонных центров основного типа ( $\text{O}^{2-}$ ), способных разрыхлять связи Н-Н и С-Н адсорбирующихся молекул. Заметная чувствительность пленок состава  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  по отношению к аммиаку и угарному газу объясняется доминированием апротонных центров кислотного характера ( $\text{Fe}^{3+}$ ) на их поверхности, взаимодействующих с молекулами  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}$  по донорно-акцепторному механизму.

**Практическая значимость работы.** Разработаны составы, и получены пленки двойных оксидов кремния и d-металлов с высокоразвитой пористой структурой на поверхности кремниевых, стеклянных, кварцевых и сапфировых подложек.

Пленки  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{SiO}_2\text{-NiO}$  использованы в изготовлении сигнализаторов метана, бутана, водорода, угарного газа и аммиака. Пленки  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  использованы в качестве покрытий, поглощающих жесткое ультрафиолетовое излучение. Пленки  $\text{SiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{SiO}_2\text{-NiO}$  использованы в изготовлении просветляющих покрытий. Пленки  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{SiO}_2\text{-NiO}$  предложены для использования в процессах каталитического превращения синтез-газа в жидкие углеводороды.

Предложены методики синтеза тонкопленочных композиционных материалов состава  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  (где М – Mn, Fe, Co, Ni).

**Реализация работы.** Полученные по разработанной технологии тонкопленочные материалы апробированы на опытном производстве ООО «Сенсорная электроника», ООО УНПП «ПИК» (акты прилагаются).

**Апробация работы.** Материалы диссертации докладывались на международных, всероссийских и региональных конференциях, в том числе: на Российской молодежной научно-практической конференции «Получение и свойства веществ и полифункциональных материалов, диагностика, технологический менеджмент» (Томск, 2004 г.), на IV Международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2006 г.), XI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов (Томск, 2010 г.), Всеукраинской конференции с международным участием «Актуальные проблемы химии и физики поверхности» (Киев, 2011 г.), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011 г.), а также на заседании кафедры неорганической химии НИ ТГУ.

**На защиту выносятся:**

– результаты исследования физико-химических процессов синтеза тонкопленочных композиционных материалов на основе систем  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  (где М – Mn, Fe, Co, Ni) золь-гель методом из пленкообразующих растворов и установленные оптимальные условия, составляющие технологическую основу получения пленок с высокой пористостью;

– результаты исследования физико-химических и функциональных свойств, фазового состава и структуры тонкопленочных композиционных материалов, а также закономерности их изменения в зависимости от условий синтеза;

– технологическая схема получения тонкопленочных композиционных материалов и результаты их практического использования в качестве сенсорных и перераспределяющих излучение покрытий.

**Структура и объем диссертации.** Работа состоит из введения, 6 глав, основных выводов и списка литературы из 142 наименований. Диссертация изложена на 127 страницах, содержит 9 таблиц и 39 рисунков.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 12 работ, включая 3 статьи в центральной печати, подана 1 заявка на изобретение.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы ее цель, задачи, защищаемые автором положения. Показана научная новизна и практическая значимость выполненной работы.

**В первой главе** приведены сведения о физико-химических основах синтеза тонких пленок, и описаны тенденции развития научных представлений в области тонкопленочного материаловедения. Даны общие теоретические представления о методах и условиях синтеза тонких пленок, факторах, влияющих на их структуру и свойства. Оценены перспективы применения материалов на основе двойных оксидных систем состава  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  (где М – Mn, Fe, Co, Ni). В области тонкопленочного материаловедения известно большое количество работ как отечественных (Иевлев В.М., Гаськов А.М., Козик В.В., Аткарская А.Б., Борило Л.П.), так и зарубежных (M. Post, A. Martucci и др.) ученых. Тем не менее, до настоящего времени не выявлены механизмы и закономерности формирования высокопористых пленок двойных оксидов кремния и d-металлов, обладающих комплексом функциональных свойств и стабильностью эксплуатационных характеристик. На основании проведенного анализа литературных данных сформулированы цель и задачи исследований.

**Во второй главе** дана характеристика исходных веществ, описаны методы получения тонкопленочных и дисперсных материалов и методы их исследования.

**Методы получения материалов.** Для получения тонкопленочных и дисперсных материалов состава  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  (где М – Mn, Fe, Co, Ni) использовали пленкообразующие растворы на основе тетраэтоксисилана, этилового спирта, воды, соляной кислоты и соли соответствующего металла. Пленки получали на подложках из монокристаллического кремния, стекла и кварца методом центрифугирования. Формирование оксидных пленок проводили в два этапа температурной обработки.

Для исследования сенсорных свойств тонкопленочных материалов кремнийсодержащие пленкообразующие растворы наносили с помощью микрошприца на рабочий элемент сенсора, изготовленного в лаборатории физики полупроводниковых приборов ОСП «СФТИ ТГУ».

Методы исследований. Вязкость растворов исследовали с помощью стеклянного вискозиметра типа ВПЖ-2. Процессы созревания кремнийсодержащих пленкообразующих растворов исследовали с помощью жидкофазного ЯМР-Фурье спектрометра AVANCE AV 300. Для изучения физико-химических процессов формирования двойных оксидных систем состава  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  (где М – Mn, Fe, Co, Ni) применен комплекс исследований: термический, ИК-спектроскопический, рентгенофазовый методы анализа. Термический анализ исходных веществ и порошков высушенных гидролизованных пленкообразующих растворов проведен на синхронном термоанализаторе STA 449 C Jupiter. Спектры пропускания пленок снимали на ИК-Фурье спектрометре NICOLET 6700 с использованием стекол KBr. Состав синтезированных материалов устанавливали на дифрактометре XRD-6000 (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ). Адгезию пленок к подложкам измеряли на микротвердомере ПМТ-3. Оптические характеристики пленок исследовали на спектральном эллипсометре «Эллипс 1891». Собственное оптическое поглощение пленок исследовали на спектрофотометре USB – 2000. Морфологию поверхности полученных пленок исследовали на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40 с применением рентгеноспектрального микроанализа. Кислотно-основные свойства дисперсных материалов изучены с помощью иономера с мультитест-электродом марки ЭСК – 10601/7. Газочувствительные свойства пленок состава  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  (где М – Fe, Co, Ni) исследовали в режиме постоянного нагрева и при термоциклировании в специально изготовленных камерах.

**В третьей главе** приведены результаты исследования процессов, протекающих при созревании кремнийсодержащих пленкообразующих растворов.

В ранее проведенных исследованиях было показано, что процессы созревания пленкообразующих растворов на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС) и ортофосфорной кислоты каталитически ускоряются при понижении pH, что было учтено при оптимизации составов пленкообразующих растворов на основе ТЭОС и солей d-металлов.

После смешивания всех компонентов пленкообразующего раствора уже через 10 минут созревания в спектре ядерного магнитного резонанса на ядрах  $^{29}\text{Si}$  (ЯМР  $^{29}\text{Si}$ ) фиксируются как продукты гидролиза тетраэтоксисилана, так и продукты конденсации гидроксосиланов (табл. 1). В пленкообразующих растворах с солями металлов молекулы тетраэтоксисилана сохраняются в течение 3 – 7 часов, в то время как раствор без солей уже через 1,5 часа содержит лишь незначительное количество тетраэфира.

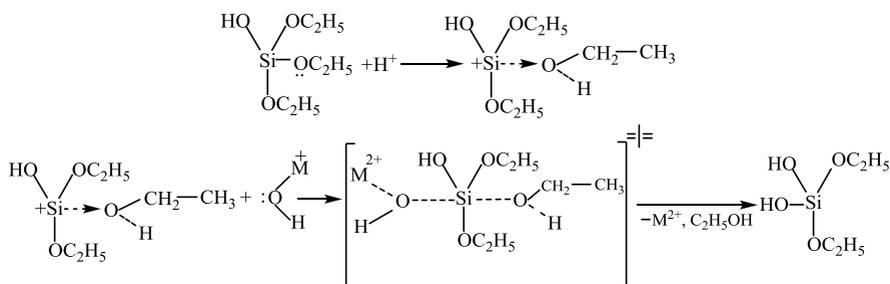
Скорость гидролиза ТЭОС, протекающего по механизму бимолекулярного замещения  $S_N2$ , зависит от концентрации воды в растворе. Снижение скорости гидролиза ТЭОС в присутствии соли d-металла связано с уменьшением концентрации свободно диффундирующих молекул воды из-за их вхождения во внутреннюю координационную сферу комплексов металла. Таким образом, существенное влияние на скорость гидролиза ТЭОС оказывают лабильность и устойчивость аквахлорокомплексов металла. Сигналы ТЭОС в спектре ЯМР дольше всего сохраняются в системе, содержащей соль никеля, что объясняется наибольшей устойчивостью его аквакомплексов. В спектре ЯМР  $^{29}\text{Si}$

пленкообразующего раствора, содержащего соль марганца (II), сигнал ТЭОС слабо фиксируется уже через 3 часа созревания, что связано с высокой лабильностью и низкой устойчивостью его комплексных соединений.

**Таблица 1 – Изменение в спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  интегральной интенсивности сигналов кремнийсодержащих фрагментов в процессе созревания пленкообразующего раствора**

Фрагмент кремнеземистой матрицы	$\delta$ , м.д.	Изменение интегральной интенсивности фрагментов кремнеземистой матрицы во времени, м.д.							
		10 мин. созревания раствора				180 мин. созревания раствора			
		без $\text{M}^{\text{y}+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	без $\text{M}^{\text{y}+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$
$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	-82,2...-82,9	0,16	0,22	0,13	0,38	–	0,06	0,11	0,28
$(\text{HO})\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	-79,5...-81,5	0,07	0,11	0,23	0,1	–	0,02	0,15	–
$(\text{HO})_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	-76,5...-79,0	0,17	0,04	0,15	0,34	–	–	–	–
$(\text{HO})_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)$	-73,6...-75,1	0,06	0,1	0,43	0,7	–	–	–	–
$\text{SiOSi}(\text{OH})_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$	-83,6...-84,5	0,48	–	0,25	–	0,12	–	0,1	0,23
$\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$	-91,2...-91,8	–	–	–	–	0,14	–	–	0,6
$\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})(\text{OM})^+$	-88,8...-90,2	–	–	–	–	–	0,3	0,42	0,07
$\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OM})^+$	-91,3...-92,7	–	–	–	–	–	0,13	0,22	–
$\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$	-95,6...-94,2	–	–	–	–	0,1	–	–	0,09

По второй и третьей ступеням процесс гидролиза ТЭОС в растворе, содержащем соль металла, протекает значительно быстрее, что объясняется нарушением симметрии молекулы гидроксопроизводного тетраэфира и участием гидроксокомплексов металла в процессах замещения этокси-групп на группы –ОН (рис. 1).



**Рис.1.** Схематическое изображение механизма нуклеофильного замещения этокси-групп в молекулах гидроксопроизводных тетраэтоксисилана

Соль никеля (II) подвержена гидролизу сильнее, чем соли кобальта (II) и марганца (II) ( $k_{\text{гИ}}(\text{Ni}^{2+})=7,4 \cdot 10^{-12}$ ,  $k_{\text{гИ}}(\text{Co}^{2+})=4,6 \cdot 10^{-12}$ ,  $k_{\text{гИ}}(\text{Mn}^{2+})=3,7 \cdot 10^{-12}$ ). В результате, раствор, содержащий ионы никеля (II), уже через 10 минут созревания содержит наибольшую концентрацию ди- и тригидроксопроизводных тетраэтоксисилана по сравнению с другими растворами (табл. 1). Это приводит не

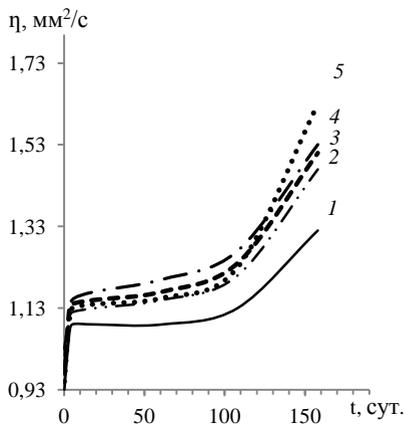
только к относительному увеличению концентрации соответствующих продуктов конденсации гидроксосиланов, но и к раннему сшиванию силоксановых цепочек с формированием сетчатой структуры растущего полимера.

Исследование реологических свойств растворов, созревание которых осуществлялось при температуре 293 – 295 К, показало, что растворы приобретают пленкообразующие свойства в течение первых суток и стабильны на протяжении 2,5 месяцев (рис. 2). Раствор, содержащий соль никеля (II), имеет наибольшую вязкость на протяжении 100 суток, что согласуется с результатами его ЯМР-спектроскопического исследования. Значения кинематической вязкости пленкообразующих растворов находятся в пределах от 1,1 до 1,2 мм<sup>2</sup>/с. Однородные пленки с воспроизводимыми характеристиками оптимально получать из таких растворов на 7 – 10 сутки их созревания, когда продукты ди- и тримеризации силоксанов полностью переходят в тетрамерные структуры Si(OSi)<sub>4</sub>, и образуется свободнодисперсная коллоидная система.

Снижение температуры созревания кремнийсодержащих пленкообразующих растворов до 278 – 283 К и увеличение концентрации в них соли d-металла до 0,29 – 0,32 моль/л способствуют увеличению степени гидролиза ТЭОС и повышению константы равновесия процессов конденсации образующихся гидроксосиланов, что приводит к росту вязкости растворов до 1,2 – 1,5 мм<sup>2</sup>/с и сокращению временного интервала стабильности их реологических свойств до 1,5 месяцев. Установлено, что такие растворы пригодны для синтеза высокопористых пленок состава SiO<sub>2</sub>-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (где M – Mn, Co, Ni) с концентрацией M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 10 – 30 мас. %.

Отмечено, что раствор, содержащий соль железа (III), имеет относительно невысокую вязкость (рис. 2, кривая 5) и наиболее короткий временной интервал стабильности реологических свойств. Это, с одной стороны, объясняется высокой гидролизуемостью FeCl<sub>3</sub> ( $k_{\text{гид}}(\text{Fe}^{3+})=1,4 \cdot 10^{-4}$ ), приводящей к образованию в пленкообразующем растворе многоядерных комплексов состава  $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ , участие которых в процессах нуклеофильного замещения этокси-групп ТЭОС и его гидроксопроизводных на группы –ОН стерически осложнено; с другой стороны, формирующиеся на протяжении 70 суток созревания раствора положительно заряженные частицы золя Fe(OH)<sub>3</sub> способны взаимодействовать с отрицательно заряженными частицами золя SiO<sub>2</sub>, приводя к дестабилизации коллоидной системы и росту вязкости раствора.

Результатом проведенных исследований



**Рис. 2.** Изменение во времени вязкости растворов с концентрацией соли d-металла 0,08 моль/л:

- 1 – соль отсутствует;
- 2 –  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 3 –  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;
- 4 –  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 5 –  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

являются основные параметры приготовления кремнийсодержащих пленкообразующих растворов для синтеза высокопористых наноструктурных пленок на основе двойных оксидов кремния и d-металлов: pH раствора 4 – 5, концентрация соли металла  $MCl_n$  в растворе 0,08 – 0,32 моль/л, общая концентрация воды 2,5 моль/л, температура соединения компонентов пленкообразующего раствора и температура его созревания 278 – 283 К, продолжительность созревания раствора 7 – 10 суток.

**В четвертой главе** рассматриваются процессы формирования пленок двойных оксидов кремния и d-металлов из пленкообразующих растворов.

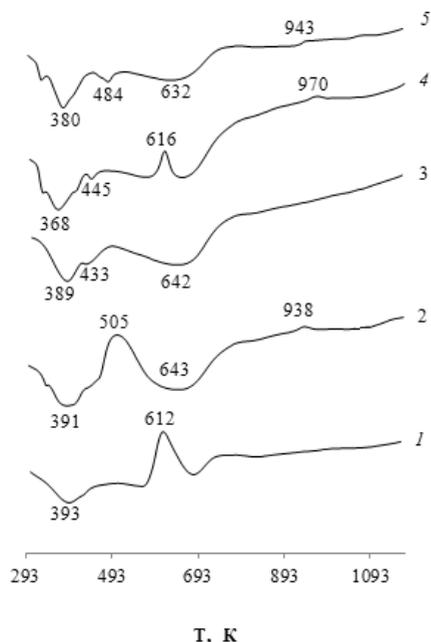
Физико-химические процессы формирования двойных оксидов кремния и d-металлов имеют сложный характер. При разложении высушенных при 323 – 333 К гидролизатов пленкообразующих растворов, содержащих соли  $MCl_n \cdot nH_2O$  (где М – Mn, Co, Ni), в температурном интервале 323 – 343 К наблюдается небольшой эндоэффект, относящийся к фазовому переходу первого рода – происходит плавление соли в кристаллизационной воде (рис. 3, кривые 2, 4 и 5).

Соляная кислота и спирт удаляются из анализируемых систем до 433 К, о чем свидетельствует исчезновение в ИК-спектрах пленок полос валентных колебаний связи Н-Cl и первичной спиртовой группы (табл. 2).

При термической обработке с поверхности и из объема частиц порошка уходит не только физически адсорбированная вода, что проявляется в постепенном уменьшении интенсивности полосы валентных колебаний связи Н-О-Н, – происходит также удаление воды, входящей во внутреннюю координационную сферу комплексов металлов, на что указывают более высокие, по сравнению с системой, не содержащей соли металла, значения эффективной энергии активации процесса (табл. 3).

Плотность пленок в процессе отжига уменьшается, о чем свидетельствует смещение основной полосы валентных колебаний связи Si-O-Si (в области  $1070 \text{ см}^{-1}$ ) в сторону более высоких частот. Наибольшей плотностью характеризуется пленка  $SiO_2\text{-}Fe_2O_3$ .

Соль хлорида железа (III) сильно подвержена гидролизу. В условиях ограниченного содержания воды в пленкообразующем растворе этот факт сказывается на концентрации силанольных групп, валентные колебания которых



**Рис. 3.** Термограммы разложения высушенных спиртовых растворов на основе тетраэтоксисилана и солей d-металлов: 1 – соль отсутствует; 2 –  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ; 3 –  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ; 4 –  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ; 5 –  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$

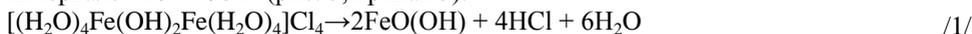
**Таблица 2 – Результаты ИК-спектроскопического исследования пленок  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  (где  $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ), прогретых при различных температурах**

Фрагменты связей	Волновое число, $\text{см}^{-1}$			
	$\text{SiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$	$\text{SiO}_2\text{-NiO}$
M-O	550	590	650, 660	420
H-O-H	3200-3400; 1600	3200-3400; 1600	3200-3400; 1600	3200-3400; 1600
	до 553 К	до 493 К	до 573 К	до 573 К
H-Cl	2827	2825	2840	2830
	до 433 К	до 418 К	до 433 К	до 433 К
-CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub> , C-C	2890, 2984; 1300-1490; 720	2890, 2986; 1300-1490; 720	2890, 2987; 1300-1490; 720	2890, 2986; 1300-1490; 720
	до 553 К	до 493 К	до 653 К	до 518 К
C-OH	1080	1081	1076	1083
	до 333 К	до 333 К	до 333 К	до 333 К
SiO(M), SiO(H)	951	950	955	955
	до 553 К	до 418 К	до 573 К	до 518 К
Si-O-Si	448, 577, 795, 1073...1085, 1200	426, 582, 792, 1067...1070, 1200	445, 581, 795, 1074...1089, 1200	443, 584, 793, 1071...1086, 1200

**Таблица 3 – Кинетические параметры процессов формирования систем  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  (где  $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ) из пленкообразующих растворов**

№ стад	Расчетные параметры	Формирование оксидных систем				
		$\text{SiO}_2$	$\text{SiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$	$\text{SiO}_2\text{-NiO}$
I	Интервал температур, К	333-503	343-423	343-418	343-433	343-453
	Относительная скорость процесса, мг/мин	0, 21	0,43	0,43	0,38	0,43
	Энергия активации, кДж/моль	37,1	38,9	32,7	58,8	79,7
II	Интервал температур, К	513-973	423-458	418-493	433-493	453-523
	Относительная скорость процесса, мг/мин	0,09	0,23	0,24	0,16	0,14
	Энергия активации, кДж/моль	–	36,5	88,4	41,85	61,7
III	Интервал температур, К	564-653	463-553	493-993	598-633	523-963
	Относительная скорость процесса, мг/мин	0,19	0,13	0,03	0,05	0,07
	Энергия активации, кДж/моль	210,9	111,3	–	126,3	82,6
IV	Интервал температур, К	–	553-973	–	633-973	–
	Относительная скорость процесса, мг/мин	–	0,03	–	0,02	–
	Энергия активации, кДж/моль	–	61,4	–	–	–

в районе  $950 \text{ см}^{-1}$  выражены очень слабо уже при 418 К. В связи с этим, первый этап формирования системы  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  характеризуется относительно более низким значением эффективной энергии активации процесса (32,7 кДж/моль), основной вклад в которую вносит процесс удаления физически адсорбированной воды. Многоядерные комплексы железа (III), образующиеся в растворе, разрушаются на втором этапе температурной обработки по уравнению /1/ в интервале 418 – 493 К (рис. 3, кривая 3):



В температурном интервале 423 – 523 К в системах, содержащих  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ , по уравнению /2/ идет процесс окисления гидроксохлоридов металлов:



Из значений эффективной энергии активации процессов, рассчитанных по методу Горовица-Метцгера, видно, что окисление Mn (II) протекает относительно легко в то время, как окисление Ni (II) идет медленнее и при более высокой температуре, что объясняется высокой устойчивостью его степени окисления.

Эндотермическое разложение оксогидроксидов Fe (III) и Ni (III) с температурой максимальной скорости реакции 642 и 632 К, соответственно, протекает по уравнениям /3/ и /4/:



Экзо-эффект, связанный с горением органической составляющей систем, отсутствует (рис. 3, кривые 3 и 5) в связи с наложением процессов разложения  $\text{FeO}(\text{OH})$  и  $\text{NiO}(\text{OH})$ .

Формирование оксидных систем состава  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  сопровождается ярко выраженным экзо-эффектом горения этокси-групп в интервале температур 463 – 653 К (рис. 3, кривые 1, 2 и 4). Система, содержащая марганец, характеризуется наименьшим значением эффективной энергии активации процесса горения (111,3 кДж/моль) и протекает при более низкой температуре за счет каталитических свойств оксогидроксида марганца (III).

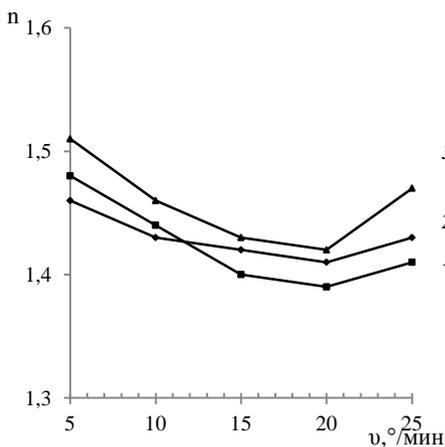
Образование и кристаллизация систем двойных оксидов состава  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{SiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  происходит в температурном интервале 553 – 973 К по уравнениям /5/ и /6/:



Таким образом, установлено, что процессы формирования пленок состава  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  (где М – Mn, Fe, Co, Ni) завершаются при отжиге до 993 К, о чем свидетельствуют результаты термического и ИК-спектроскопического анализов тонкопленочных и дисперсных материалов. На основании проведенных исследований были выбраны оптимальные режимы получения оксидных пленок: сушка при 323 – 333 К в течение 30 – 40 минут, отжиг в муфельной печи при температуре 963 – 993 К в течение 40 – 60 минут.

**В пятой главе** представлены результаты исследования физико-химических и функциональных свойств полученных тонкопленочных материалов, изучено влияние условий синтеза на фазовый состав, структуру и свойства пленок.

Важным параметром, с технологической точки зрения, является скорость нагрева высушенного на подложке при 323 – 333 К тонкого слоя пленкообразующего раствора в процессе его отжига, влияющая на функциональные свойства будущей оксидной пленки. Установлено, что равномерное нагревание нанесенного на подложку тонкого слоя раствора,

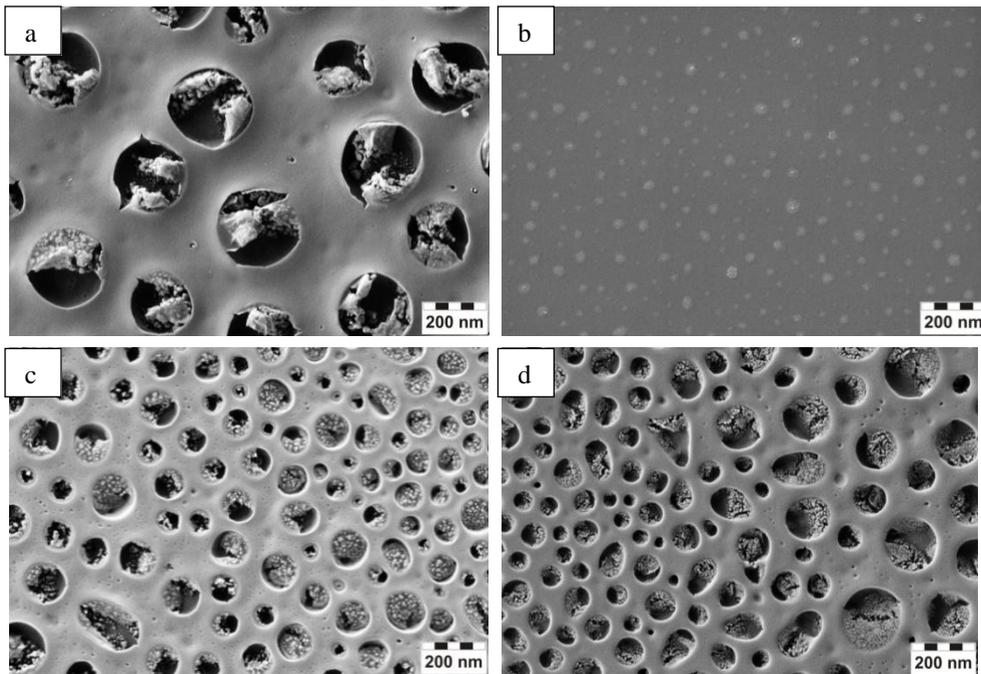


**Рис. 4.** Зависимость показателя преломления пленок  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ , с концентрацией  $\text{M}_x\text{O}_y$  15 мас. % от скорости нагрева: 1 –  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ ; 2 –  $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ ; 3 –  $\text{SiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$

содержащего соль металла (Mn, Co или Ni), со скоростью 5 – 10°/мин способствует формированию сплошной пленки состава  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  (где M – Mn, Co или Ni). Увеличение скорости нагрева до 18 – 20°/мин приводит к образованию пор, в результате чего показатель преломления пленки понижается (рис. 4). Более высокая скорость нагрева приводит к образованию в структуре пленки трещин ( $\text{SiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ ), что вызвано процессами релаксации внутренних напряжений, развивающихся за счет различия коэффициентов термического расширения пленки и подложки. Увеличение скорости нагрева до 25°/мин препятствует процессу слияния пор, что, в случае системы  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ , приводит к формированию пленок с плотной мелкопористой структурой.

Для устранения нежелательных эффектов, связанных с деформацией и нарушением целостности высокопористых пленок  $\text{SiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ , которые могут возникнуть во время отжига при высоких температурах, скорость нагрева в интервале 573 – 993 К снижена до 10 – 5°/мин.

При высушивании свеженанесенного на подложку пленкообразующего раствора, созревание которого осуществлялось при пониженной температуре, происходит коалесценция микрокапель воды, образующихся в объеме пленки в процессе конденсации полисилоксановых цепочек. Отжиг высушенных при 323 – 333 К пленок со скоростью нагрева 18 – 20°/мин в интервале температур 333 – 573 К, ответственном за удаление воды, приводит к нарушению их целостности – образуются поры диаметром от 150 нм до 1 мкм, в зависимости от размера формирующихся в них кристаллов фазы  $\text{M}_x\text{O}_y$  (рис. 5). По данным рентгеноспектрального микроанализа, концентрация оксида металла в сплошных участках пористой кремнеземистой пленки увеличивается в ряду систем  $\text{SiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  –  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  –  $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ , что связано с уменьшением параметра элементарной ячейки кристаллизующихся в кубической сингонии оксидов (табл. 4), приводящим к увеличению их растворимости в структуре кремнеземистой матрицы.



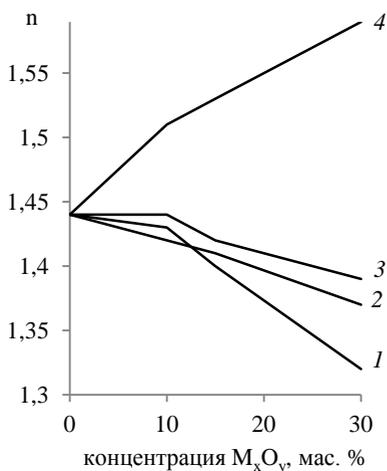
**Рис. 5.** Микрофотографии пленок  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  с концентрацией  $\text{M}_x\text{O}_y$ , 30 мас. %: а –  $\text{SiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ; б –  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; в –  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ ; д –  $\text{SiO}_2\text{-NiO}$

**Таблица 4 – Результаты рентгенофазового анализа порошков  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ , полученных из пленкообразующих растворов с разной скоростью нагрева в процессе отжига**

Система	Кристаллич. фаза	Параметры элементарной ячейки, Å		Размер областей когерентного рассеяния $\text{M}_x\text{O}_y$ , нм	
		20°/мин	5°/мин	20°/мин	5°/мин
		$\text{SiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$	$\text{Mn}_2\text{O}_3$ (C)	a=9,504	a=9,515
$\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (G)	a=5,055 c=13,648	a=5,038 c=13,741	66	350
$\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$	$\text{Co}_3\text{O}_4$ (C)	a=8,081	a=8,086	34	103
$\text{SiO}_2\text{-NiO}$	$\text{NiO}$ (C)	a=4,174	a=4,176	32	59

C – кубическая сингония; G – гексагональная сингония

По результатам рентгенофазового анализа порошков состава  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  (где M – Mn, Fe, Co, Ni) можно сделать вывод, что изменение скорости нагрева в процессе синтеза пленок не влияет на их фазовый состав, но оказывает существенное влияние на размер формирующихся кристаллов  $\text{M}_x\text{O}_y$  и, следовательно, на оптические и сорбционные свойства тонкопленочных материалов. Увеличение скорости нагрева до 18 – 20°/мин приводит к образованию пористых пленок состава  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  (где M – Mn, Co, Ni), содержащих стабилизированные в нанокристаллическом состоянии оксиды d-металлов с



**Рис. 6.** Зависимость показателя преломления пленок  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  от состава: 1 –  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ ; 2 –  $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ ; 3 –  $\text{SiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ; 4 –  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$

концентрации  $\text{Co}_3\text{O}_4$  объясняется ростом ее пористости. На значение показателя преломления оказывают влияние и особенности структуры поверхности двойных оксидов, о чем свидетельствуют результаты кислотно-основного анализа.

Установлено, что в ряду исследуемых двойных оксидов состава  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  (где М – Mn, Fe, Co, Ni) система  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  характеризуется самым высоким значением рН изоионной точки (7,86), а система  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – самым низким (7,36), что говорит о существенном влиянии соответствующих фаз  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на кислотность поверхности синтезируемых материалов, их оптические свойства и реакционную способность.

Для исследования чувствительности пленок двойных оксидов  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  (где М – Fe, Co, Ni) к метану, бутану, аммиаку, водороду и угарному газу за адсорбционный отклик принимали относительное изменение сопротивления  $\Delta R_c/R_0$ , где  $R_0$ ,  $R_c$  – сопротивление сенсоров в чистом воздухе и газовой смеси, соответственно,  $\Delta R_c = R_c - R_0$ . Газовую чувствительность измеряли для пленок с концентрацией оксида металла 30 мас. %.

При адсорбции газа на поверхности пленки происходит локальное химическое взаимодействие его молекул с центрами адсорбции (кислородными ионами или ионами металлов решетки), а также с электрически активными дефектами полупроводника. Установлено, что высокая чувствительность систем  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{SiO}_2\text{-NiO}$  по отношению к метану, бутану и водороду (табл. 5) обусловлена их развитой структурой, а также преобладанием на поверхности пленок апротонных центров основного типа (основных центров Льюиса  $\text{O}^{2-}$ ), способных разрывать связи Н-Н и С-Н адсорбирующихся молекул. Заметная газовая чувствительность

размером зерен 5 – 50 нм. Установлено, что изменение скорости нагрева в процессе синтеза пленок  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  не приводит к разрыву их сплошности из-за низкого содержания в исходном пленкообразующем растворе воды, обусловленного высокой гидролизуемостью  $\text{FeCl}_3$ . Пленки  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  получаются достаточно плотными и характеризуются более высокими значениями показателя преломления (рис. 6).

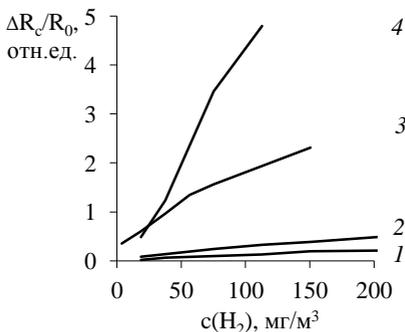
Среди полученных высокопористых тонкопленочных материалов состава  $\text{SiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2\text{-NiO}$  пленки  $\text{SiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  имеют самый высокий показатель преломления, что связано с формированием в порах более крупных кристаллов фазы  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Резкое уменьшение значения показателя преломления пленки  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  при увеличении в ней

пленок состава  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  по отношению к аммиаку и угарному газу объясняется доминированием апротонных центров кислотного характера ( $\text{Fe}^{3+}$ ) на их поверхности, взаимодействующих с молекулами  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}$  по донорно-акцепторному механизму.

**Таблица 5 – Физико-химические свойства пленок состава  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  (где М – Mn, Fe, Co, Ni) с концентрацией  $\text{M}_x\text{O}_y$  30 мас. %**

Параметр	Состав пленки				
	$\text{SiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$	$\text{SiO}_2\text{-NiO}$	
Показатель преломления n	1,39	1,59	1,32	1,37	
Коэфф. поглощения УФ-излуч. (250 нм) $\kappa$	0,07	0,2	0,18	0,08	
Оптическая толщина (n·d), нм	375	257	390	427	
Коэфф. пропускания света в диапазоне длин волн 350-870 нм, %	88	85	82	91	
Адгезия F, МПа·м	4,1	3,4	5,6	4,9	
Пористость, %	34	–	40	40	
Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	0,68	–	0,41	0,51	
Термоустойчивость, К	до 1073	до 1173	до 1173	до 1073	
Адсорбцион. отклик $\Delta R_c/R_0$ , отн. ед.	$\text{CH}_4$ (28 г/м <sup>3</sup> )	не исследована	0,49	0,20	0,57
	$\text{C}_4\text{H}_{10}$ (48 г/м <sup>3</sup> )		0,73	1,38	0,98
	$\text{CO}$ (1,5 г/м <sup>3</sup> )		0,92	–	0,24
	$\text{H}_2$ (113 мг/м <sup>3</sup> )		–	4,80	1,9
	$\text{NH}_3$ (60 мг/м <sup>3</sup> )		0,68	–	–

Следует отметить, что оксиды металлов  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{NiO}$  проявляют значительно более низкую чувствительность по отношению к рассматриваемым газам (рис. 7).



**Рис. 7.** Концентрационные зависимости адсорбционного отклика пленок на воздействие водорода: 1 –  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; 2 –  $\text{NiO}$ ; 3 –  $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ ; 4 –  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$

В ряду исследуемых систем  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  –  $\text{SiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  –  $\text{SiO}_2\text{-NiO}$  –  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  адгезия пленок к поверхности кремниевых, стеклянных и кварцевых подложек увеличивается, что связано с увеличением полярности связи М-О в

гидроксокомплексах, сорбирующихся в процессе синтеза на поверхности подложки. Это способствует протеканию процессов конденсации с силанольными группами поверхности и увеличению силы взаимодействия с подложкой.

Установлено, что пленки  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  способны поглощать ультрафиолетовое излучение в диапазоне длин волн 250-300 нм – коэффициент поглощения пленок  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  возрастает в 25 и 7 раз, соответственно, при увеличении концентрации оксида металла в них с 10 до 30 мас. %. Тонкопленочные материалы состава  $\text{SiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2\text{-NiO}$  характеризуются пониженными значениями показателя преломления, обладают высокоразвитой пористой структурой и высоким коэффициентом пропускания света в диапазоне длин волн 350 – 870 нм.

Таким образом, в результате исследований установлено, что получение функциональных тонкопленочных материалов состава  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  (где М – Mn, Co, Ni), характеризующихся высокоразвитой макро- и микроструктурой, возможно при наблюдении на этапе отжига пленок определенной скорости нагрева: 18 – 20°/мин в интервале температур 333-573 К, с постепенным ее снижением до 10 – 5°/мин.

**В шестой главе** показаны основные области применения исследованных пленок, описана технологическая схема их получения (рис. 8).

Тонкопленочные материалы, полученные по разработанной технологии, имеют высокую термическую стойкость и обладают хорошей адгезией к различным подложкам. Пленки  $\text{SiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{SiO}_2\text{-NiO}$  использованы в изготовлении просветляющих покрытий. Пленки  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ , обладающие высоким значением коэффициента поглощения в ультрафиолетовой области спектра, использованы в качестве покрытий, поглощающих жесткое ультрафиолетовое излучение.

Пленки  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{SiO}_2\text{-NiO}$  использованы в изготовлении сигнализаторов метана, бутана, аммиака, водорода и угарного газа.

Высокая удельная поверхность пленок  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2\text{-NiO}$  и присутствие в них стабилизированных в нанокристаллическом состоянии оксидов  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и NiO позволяют прогнозировать их успешное использование в процессах каталитического превращения синтез-газа в жидкие углеводороды (процесс Фишера – Тропша).

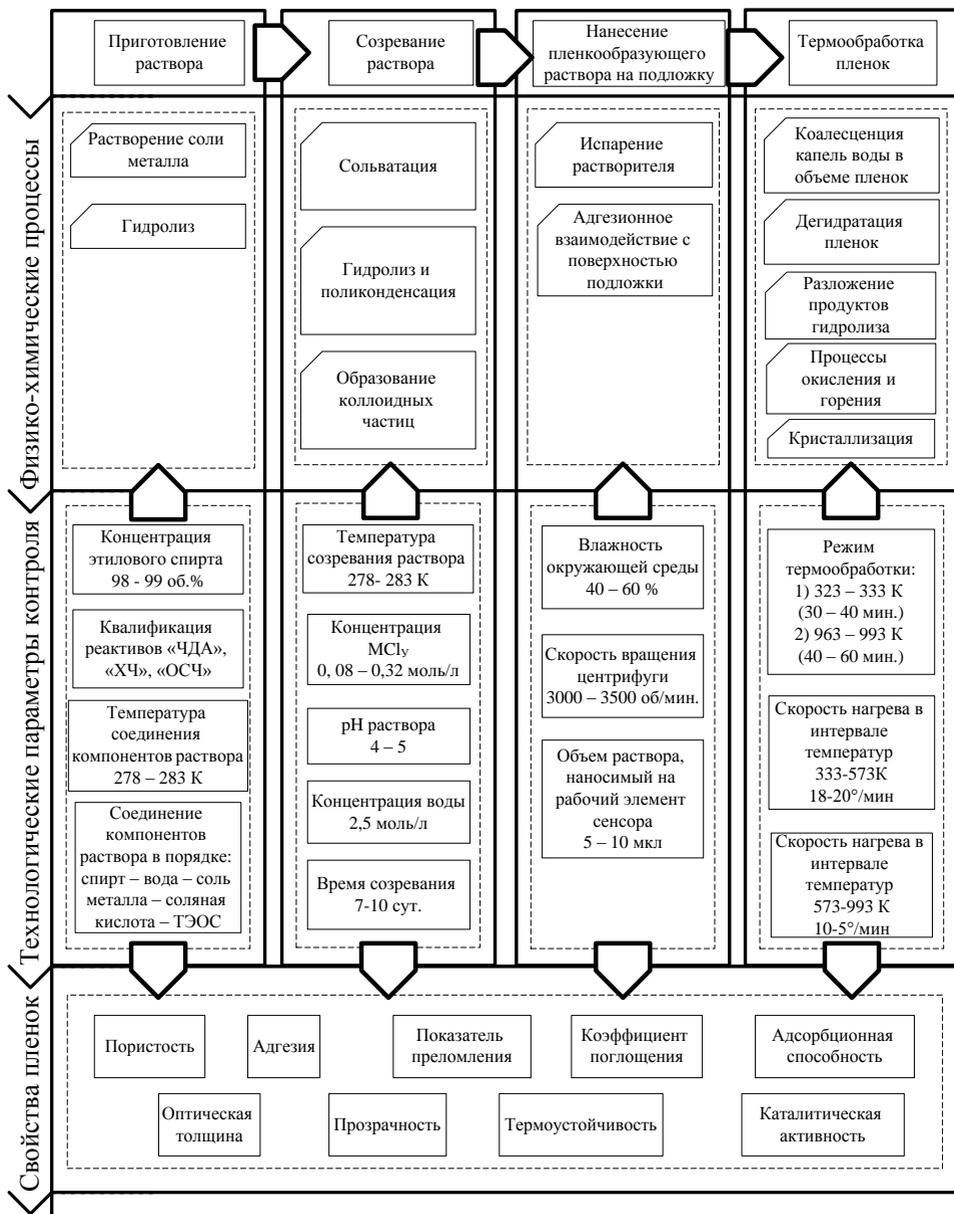


Рис. 8. Технологическая схема получения газочувствительных и перераспределяющих излучение тонкопленочных материалов состава  $SiO_2-M_xO_y$  (где  $M$  –  $Mn, Fe, Co, Ni$ )

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Скорость гидролиза тетраэтоксисилана и концентрация в растворе его ди- и тригидроксопроизводных определяются устойчивостью, лабильностью и гидролизуемостью аквахлорокомплексов металла. Снижение температуры созревания кремнийсодержащих пленкообразующих растворов до 278 – 283 К и увеличение концентрации в них соли d-металла до 0,29 – 0,32 моль/л приводят к сокращению временного интервала стабильности реологических свойств растворов до 1,5 месяцев. Установлено, что высокопористые пленки состава  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  (где М – Mn, Co, Ni) с концентрацией  $\text{M}_x\text{O}_y$  до 30 мас. % формируются из растворов, кинематическая вязкость которых принимает значения от 1,2 до 1,5 мм<sup>2</sup>/с.

2. Формирование двойных оксидов кремния и d-металлов протекает через ряд последовательных и параллельных стадий, включающих комплексообразование, гидролиз и поликонденсацию в пленкообразующем растворе; поликонденсацию на подложке и удаление с ее поверхности низкомолекулярных продуктов; дегидратацию гидроксидов и формирование оксидной пленки при термообработке. Определяющую роль в процессе получения функциональных тонкопленочных материалов состава  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  (где М – Mn, Co, Ni), характеризующихся высокоразвитой макро- и микроструктурой играют ступенчатая термообработка свеженанесенных на подложки пленок: 323 – 333 К в течение 30 – 40 минут и 963 – 993 К в течение 40 – 60 минут, – и скорость их нагрева: 18 – 20°/мин в интервале температур 333 – 573 К.

3. Установлено, что изменение скорости нагрева в процессе синтеза пленок  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  (где М – Mn, Fe, Co, Ni) не влияет на их фазовый состав, но оказывает существенное влияние на размер формирующихся кристаллов  $\text{M}_x\text{O}_y$  и, следовательно, на оптические и сорбционные свойства тонкопленочных материалов. Увеличение скорости нагрева до 18 – 20°/мин приводит к образованию пористых пленок состава  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  (где М – Mn, Co, Ni), содержащих стабилизированные в нанокристаллическом состоянии оксиды d-металлов с размером зерен 5 – 50 нм. Установлено, что концентрация оксида металла в сплошных участках пористой кремнеземистой пленки увеличивается в ряду систем  $\text{SiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  –  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  –  $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ , что связано с уменьшением параметра элементарной ячейки кристаллизующихся в кубической сингонии оксидов, приводящим к увеличению их растворимости в структуре кремнеземистой матрицы.

4. Установлено, что в ряду исследуемых двойных оксидов состава  $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  (где М – Mn, Fe, Co, Ni) система  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  характеризуется самым высоким значением рН изоионной точки (7,86), а система  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – самым низким (7,36), что говорит о существенном влиянии соответствующих фаз  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на кислотность поверхности синтезируемых материалов, их оптические свойства и реакционную способность. Установлено, что высокая газовая чувствительность систем  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{SiO}_2\text{-NiO}$  по отношению к метану, бутану и водороду обусловлена их развитой микро- и макроструктурой, а также преобладанием на поверхности пленок апротонных центров основного типа ( $\text{O}^{2-}$ ), способных разрывать связи Н-Н и С-Н адсорбирующихся молекул. Заметная

чувствительность пленок состава  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  по отношению к аммиаку и угарному газу объясняется доминированием апротонных центров кислотного характера ( $\text{Fe}^{3+}$ ) на их поверхности, взаимодействующих с молекулами  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}$  по донорно-акцепторному механизму.

5. Тонкопленочные материалы, полученные по разработанной технологии, имеют высокую термическую стойкость и обладают хорошей адгезией к различным подложкам. Удельная поверхность пленок  $\text{SiO}_2$  возрастает в 3 – 5 раз при введении в их состав оксидов  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  или  $\text{NiO}$ , что объясняется увеличением их пористости. Коэффициент поглощения пленками  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  УФ-излучения в диапазоне длин волн 250-300 нм возрастает в 25 и 7 раз, соответственно, при увеличении концентрации оксида металла в них с 10 до 30 мас. %. Синтезированные пленки обладают высоким коэффициентом пропускания света в диапазоне длин волн 350 – 870 нм.

6. Пленки  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{SiO}_2\text{-NiO}$  использованы в изготовлении сигнализаторов метана, бутана, аммиака, водорода и угарного газа. Пленки  $\text{SiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{SiO}_2\text{-NiO}$  использованы в изготовлении просветляющих покрытий. Пленки  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$  использованы в качестве покрытий, поглощающих жесткое ультрафиолетовое излучение. Высокая удельная поверхность пленок  $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2\text{-NiO}$  и присутствие в них стабилизированных в нанокристаллическом состоянии оксидов  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{NiO}$  позволяют прогнозировать их успешное использование в процессах каталитического превращения синтез-газа в жидкие углеводороды.

7. Разработанные технологические параметры контроля физико-химических процессов формирования тонкопленочных материалов позволили целенаправленно синтезировать функциональные покрытия на основе двойных оксидов кремния и d-металлов.

### По теме диссертации опубликованы следующие работы:

#### Статьи в центральной печати

1. **Бричкова В.Ю.** Синтез и изучение свойств тонкопленочной и дисперсной системы  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  / В.Ю. Бричкова, В.В. Козик, Л.П. Борило // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307, № 6. – С. 92-96.

2. Бричков А.С. Анализ температурной зависимости энергетического состояния твердофазных систем на основе тетраэтоксисилана и солей d-металлов / А.С. Бричков, **В.Ю. Бричкова**, Л.А. Егорова, В.В. Козик // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 73-77.

3. **Бричкова В.Ю.** Исследование процессов формирования систем двойных оксидов кремния и d-металлов / В.Ю. Бричкова, А.С. Бричков, Л.А. Егорова, А.В. Заболотская, В.К. Иванов // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2011. – № 11. – С. 139-142.

#### Другие публикации

4. **Бричкова В.Ю.** Тонкопленочные материалы на основе оксидов  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  // Сборник материалов Российской молодежной научно-практической конференции

«Получение и свойства веществ и полифункциональных материалов, диагностика, технологический менеджмент». – Томск, 2004. – С. 9-10.

**5. Бричкова В.Ю.** Тонкопленочные материалы на основе оксидов элементов IV-V групп периодической системы / В.Ю. Бричкова, Л.Н. Борило, А.В. Пшеничникова // Сборник материалов 3-й Всероссийской конференции молодых ученых «Фундаментальные проблемы новых технологий в 3-ем тысячелетии». – Томск, 2006. – С. 379-383.

**6. Бричкова В.Ю.** Синтез и изучение свойств тонкопленочных материалов на основе оксидов элементов IV-V группы периодической системы и d-металлов / В.Ю. Бричкова, В.В. Козик, Л.Н. Борило, О.В. Гринева // Сборник материалов IV Международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий». – Томск, 2006. – С. 67-68.

**7. Бричкова В.Ю.** Тонкопленочные материалы на основе сложных оксидов кремния, циркония, гафния и германия / Л.Н. Борило, Е.А. Лыскова, В.Ю. Бричкова // Сборник докладов III Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». – Томск, 2006. – С. 86-88.

**8. Бричкова В.Ю.** Синтез и изучение свойств тонких кремнеземистых пленок, содержащих оксиды переходных металлов // Сборник статей Российской научно-практической конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии». – Томск, 2007. – С. 42-45.

**9. Бричкова В.Ю.** Синтез и изучение свойств тонкопленочных и дисперсных материалов на основе диоксида кремния и оксидов d-металлов / В.Ю. Бричкова, А.С. Бричков // Сборник материалов XI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск, 2010. – С. 12-13.

**10. Бричкова В.Ю.** Синтез и исследование свойств наноразмерных систем на основе двойных оксидов кремния и d-металлов / В.Ю. Бричкова, А.С. Бричков, Л.Н. Борило // Сборник материалов III Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности». – Бийск, 2010. – С. 42-44.

**11. Бричкова В.Ю.** Тонкопленочные и дисперсные материалы на основе двойных оксидов кремния и d-металлов / В.Ю. Бричкова, А.С. Бричков, А.В. Заболотская, Л.П. Борило // Сборник материалов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Волгоград, 2011. – С. 40.

**12. Бричкова В.Ю.** Исследование процессов формирования тонкопленочных систем на основе диоксида кремния и оксидов переходных металлов / В.Ю. Бричкова, А.С. Бричков, В.В. Козик, Л.П. Борило // Сборник материалов Всеукраинской конференции с международным участием «Актуальные проблемы химии и физики поверхности». – Киев, 2011. – С. 365-366.

