



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Бородин Юрий Викторович

**НАНОСТРУКТУРНОЕ ПРОТОННО-ИОННОЕ
МОДИФИЦИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТОВ III- V ГРУПП**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Томск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный консультант

Гынгазов Сергей Анатольевич

доктор технических наук, ведущий научный сотрудник проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники, диэлектриков и полупроводников Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Официальные оппоненты:

Коваль Николай Николаевич

доктор технических наук, профессор, ФГБУН «Институт сильноточной электроники СО РАН» (г. Томск), главный научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники

Клопотов Анатолий Анатольевич

доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет» (г. Томск), профессор кафедры прикладной механики и материаловедения

Малиновская Татьяна Дмитриевна

доктор химических наук, профессор, «Сибирский физико-технический институт имени академика В.Д. Кузнецова Томского государственного университета» (г. Томск), заведующий лабораторией оптических материалов и покрытий

Защита состоится «21» сентября 2022 года в 15:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.03 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634028, г. Томск, пр. Ленина, 2а, строение 4, аудитория 245.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте <http://dis.tpu.ru/>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
ДС.ТПУ.03, доктор
технических наук



С.А. Гынгазов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Широкий интерес к нанотехнологиям и наноматериалам для модифицирования их свойств определен перспективами микро- и оптоэлектроники, оптики, лазерной и других областей техники и связан с разработкой способов изменения свойств на заданную глубину и созданием тонкослойных и пленочных материалов

С помощью нанотехнологий можно создавать материалы, устройства и системы на атомном, молекулярном и надмолекулярном уровнях для достижения определенных свойств, что помогает значительно улучшить их функциональные и эксплуатационные характеристики по сравнению с традиционными аналогами.

Принципиально новым подходом в изменении структуры и физикохимии кристаллических и аморфных материалов является приповерхностное модифицирование, основанное на протоннообменных процессах и формировании упорядоченных субструктур из протонсодержащих дефектных центров. При этом приповерхностные нарушения и дефектность рассматриваются как новые разрешенные структурные состояния, генетически заложенные в электронно-энергетическом спектре материала.

Протоннообменные процессы, реализуемые в твердых телах при создании наноструктурных материалов, представляют собой целое семейство физикохимических процессов, связанных с переносом протонов (ионов водорода) и их локализацией в кристаллической решетке. К ним относятся ионный обмен, диффузия, ионная имплантация и вторичные процессы с участием примесных протонсодержащих дефектов.

К настоящему времени исследования, посвященные выявлению закономерностей протекания протоннообменных процессов в приповерхностных слоях кристаллических материалов и тонкопленочных оксидных покрытий, достигли значительного прогресса, который характеризуется сложившимся технологическим способом модифицирования поверхности. Главным достоинством и преимуществом протоннообменных процессов служат простота оформления технологического процесса, низкая стоимость технологического оборудования, безопасные операции.

Необходимо отметить, что многие эффекты, связанные с применением протоннообменной технологии для создания наноструктурированного состояния в приповерхностных слоях кристаллов ниобата и танталата лития, не получили теоретического объяснения, что сдерживает ее широкое использование. Все исследования, проведенные в данной области, были направлены как на изучение физических свойств протоннообменных слоев, так и установление закономерностей и параметров протекания ионообменного диффузионного процесса. При этом исследования, в основном, велись в направлении установления корреляции между технологическими режимами и оптическими свойствами протоннообменных слоев. Существующие теоретические представления на природу изменений физических

свойств при протекании протонообменных процессов в приповерхностных слоях кристаллов ограничивают возможность моделирования и получения протонообменных структур с воспроизводимыми свойствами и вместе с тем создают предпосылки исследований их строения, фазовых и структурных изменений формируемых слоев и взаимосвязи их с функциональными свойствами.

Кроме перспективного практического применения при создании планарных волноводов в оптоэлектронике, протонообменные процессы могут быть с успехом использованы при получении тонкопленочных оксидных покрытий золь-гель методом. Известно, что эволюция самоорганизованной коллоидной структуры происходит за счет обменных протолитических взаимодействий коллоидных частиц между собой и дисперсионной средой. Для развития данного направления золь-гель-технологии необходимо исследование механизма данных взаимодействий в формировании структуры и физико-химических свойств покрытий.

Развитие теории и практики приповерхностного наноструктурного протонно-ионного модифицирования материалов на основе LiNbO_3 , LiTaO_3 и оксидов элементов III-V групп периодической таблицы является актуальной задачей для разработки практических рекомендаций при организации технологических процессов получения тонкослойных и пленочных материалов с комплексом заданных структурных, оптических и прочностных свойств.

Тематика данного исследования соответствует «Перечню критических технологий Российской Федерации», а именно разделу «Индустрия наносистем».

Степень разработанности темы диссертационного исследования. Первые работы, посвященные протонно-ионному модифицированию кристаллов и стекол, были выполнены в 80-х годах прошлого века и относились к получению однородных приповерхностных слоев с выраженной внутренней границей раздела модифицированного слоя с объемом материала путем проведения на заданную глубину ионообменных реакций и контроля изменений показателя преломления по толщине.

Впервые в работах J.L. Jaskel,¹ A.D. Buckman,² А.А. Белюстина,³ L.M. Walpita,⁴ H. Gleiter⁵ было показано, что при обработке кристаллов и стекол в расплавах и водных растворах кислот наблюдается формирование в приповерхностных слоях высокопреломляющих структурных состояний и происходит серия фазовых переходов с образованием фаз с повышенным содержанием протонов без

¹ Jackel J.L. High Δn optical waveguides in LiNbO_3 thallium-lithium ion exchange / J.L. Jackel // Appl. Phys. Lett. – 1980. –V. 37. – № 8. – P. 739–741.

² Buckman A.D. Waveguiding surface damage layer in LiTaO_3 / A.D. Buckman and R.A. Montgelas // Appl. Opt. – 1981. –V. 20. – № 1. – P. 6–8.

³ Белюстин А.А. Концентрационное распределение ионов в поверхностных слоях щелочносиликатных стекол, обработанных водными растворами / А.А. Белюстин // ФХС.–1981.–Т.7 – №3.– С. 257–277.

⁴ Walpita L.M. Optical waveguide dispersion in quantum well structures /L.M.Walpita //J. Appl. Phys. – 1986. – V. 24.– Pt. 2. –№ 6. –P. 472–474.

⁵ Gleiter H.Nanocrystalline solids/ H.Gleiter // J.Appl. Crystallorg. –1991. –V.24. – №2. – P.79–90.

снижения их прочностных свойств. Позже А.Н. Сергеевым было показано,⁶ что попадание в кристаллическое оксидное соединение водорода связано с его ассоциацией с разнообразными дефектами и была предложена модель образования протонсодержащих (ПС) центров на кислородно-вакансионных диполях $V_O^{+2} - O^{*2-}$ в кристаллах $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$. Предложенная модель локализации протонсодержащих центров в кристаллах $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ предполагала, что наиболее вероятным типом дефекта, как и в любом анион-дефицитном оксиде, является кислородная вакансия. Однако в последних работах было показано, что в $LiNbO_3$ концентрация кислородных вакансий незначительна. Прямыми структурными измерениями было установлено наличие антиструктурных катионных дефектов Nb_{Li} в качестве компенсаторов V_{Li} вакансий. Исходя из этого, возникло противоречие между существующей моделью локализации протонсодержащих центров в $LiNbO_3$ и новой общепризнанной дефектной моделью структуры $LiNbO_3$. До сих пор не установлен механизм образования водородной связи в протонно-модифицированных оксидах и роль протонной подрешетки в стабилизации метастабильных фаз и упорядочении структуры в модифицированных слоях.

Для решения указанных выше проблем необходимо было систематизировать имеющиеся данные по протонированию поверхности кристаллов, стекол и керамики разных классов, установить механизм переноса ионов H^+ в протонообменном слое, природу, структуру и характер поведения протонсодержащих центров в зависимости от их концентрации и локального распределения в решетке, условий протонирования, легирования и отжига, разработать новые структурно-чувствительные методы исследования и комплексного физико-химического изучения протонно-модифицированных приповерхностных слоев и пленок оксидных и керамических материалов с гексагональной структурой.

Объектом исследования являются тонкие композиционные наноструктуры, полученные методом протонно-ионного модифицирования приповерхностных слоев кристаллов и тонкопленочных оксидных покрытий из элементов III–V групп периодической таблицы, с гексагональной плотнейшей упаковкой атомов кислорода.

Предметами исследования являются процессы формирования наносистем в протонно-модифицированных материалах на основе $LiNbO_3$, $LiTaO_3$, $Ba_2NaNb_5O_{15}$, и пленок оксидов элементов III–V групп периодической таблицы, в том числе физико-химические процессы образования и ориентации приповерхностных протонсодержащих дефектных центров, размерное упорядочение в модифицированных слоях и пленках, низкоактивационное приповерхностное протонно-ионное легирование, зависимости физико-химических свойств модифицированных материалов от протекающих в них протонно-гидратационных процессов.

Цель и задачи диссертационной работы

⁶ Сергеев А.Н. ИК спектроскопическое исследование OH^- групп в H^+LiNbO_3 / А.Н. Сергеев, С.Н. Сутулин, В.И. Верещагин // Изв. АН СССР. Неорг. матер. – 1990. – Т.25. – С. 1923–1925.

Цель работы заключается в установлении закономерностей влияния процессов наноструктурного протонно-ионного модифицирования приповерхностных слоев LiNbO_3 , LiTaO_3 , $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ и тонкопленочных покрытий из оксидов элементов III–V групп периодической таблицы на их структуру, механические, химические и физические свойства и создание научных основ технологических процессов получения тонкопленочных и пленочных материалов оксидных систем с комплексом заданных оптических, физическо-химических и прочностных свойств.

Для достижения цели в работе поставлены **следующие задачи**:

1. Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с заданными оптическими, химическими и прочностными свойствами.
2. Экспериментальное изучение физической природы наноструктурного протонно-ионного модифицирования приповерхностных слоев LiNbO_3 , LiTaO_3 , $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ и тонкопленочных покрытий из оксидов элементов III–V групп периодической таблицы в расплавах органических кислот, водных минеральных кислот в условиях гидротермального синтеза, золь-гель пленочной технологии и протонной имплантации в зависимости от температурных, дефектных и легирующих эффектов.
3. Проведение анализа фазовых и структурных изменений в модифицированных слоях, выяснение причин приповерхностного упорядочения структуры.
4. Установление закономерностей влияния технологии получения и обработки материалов на их структуру, механические, химические и физические свойства, а так же технологические свойства изделий, предназначенных для использования в оптоэлектронике и просветляющих оптических покрытиях.
5. Разработка практических рекомендаций организации технологических процессов получения тонкопленочных и пленочных материалов оксидных систем с комплексом заданных оптических, физическо-химических и прочностных свойств.

Научная новизна

1. Установлены закономерности наноструктурного протонно-ионного модифицирования приповерхностных слоев LiNbO_3 , LiTaO_3 , $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ и тонкопленочных покрытий на основе оксидов элементов III–V групп с гексагональной плотнейшей упаковкой кислорода в зависимости от режимов обработки в протонсодержащих водных и неводных средах при температурах до 250 °С, заключающиеся в протонировании кислородной подрешетки до концентрации протонов $1,49 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ и глубиной до 10 мкм, формировании ступенчатого недиффузионного концентрационным профиля распределения ионов H^+ по толщине, образовании упорядоченной гексагональной подрешетки протонсодержащих дефектов из периодически распределенных примесных ОН-групп, протонно-ионном легировании одно- и двухвалентными ионами: Na^+ , K^+ , Cu^+ , Tl^+ , Be^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} и Sr^{2+} .

2. Установлена физическая природа образования и эволюции упорядоченной гексагональной подрешетки протонсодержащих дефектов в протонномодифицированных слоях LiNbO_3 , LiTaO_3 , $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ и тонкопленочных покрытиях на основе оксидов элементов III–V групп с гексагональной плотнейшей упаковкой кислорода в зависимости от режимов обработки и насыщения ионами H^+ за счет обратимых структурных октаэдрических перестроек и развития упругой приповерхностной деформации. При развороте октаэдров NbO_6 на угол $1,2^\circ$ упругие смещения в модифицированном LiNbO_3 носят обратимый характер.

3. Показано, что облучение пластин ниобата лития наносекундными протонными пучками H^+ с энергией до 200 кэВ, плотностью тока до 80 А/см^2 приводит при увеличении поглощенной дозы к росту концентрации протонов на глубину до 2 мкм без заметных нарушений поверхности, формированию отчетливой ступенчатой внутренней границы «слой-объем» и спаданию концентрации H^+ в сторону внешней границы.

4. Установлено частичное протонирование и модифицирование нарушенных слоев в приповерхностной области LiNbO_3 и LiTaO_3 после механической обработки, облегченное сопутствующим ионным обменом $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$ и предпочтительным распространением протонсодержащих дефектов вдоль плоскостей спайности, показано влияние режимов механической обработки оксидов на формирование внутренней границы раздела с объемом и сопутствующее протонному модифицированию легирование нарушенных слоев ионами Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Fe^{2+} .

5. Разработаны основы технологии приповерхностного протонно-ионного легирования LiNbO_3 , LiTaO_3 одно- и двухвалентными элементами и установлено влияние их на прочностные свойства.

6. Установлено образование блочно-иерархической структуры тонкопленочных покрытий из оксидов элементов III–V групп при золь-гель-синтезе в кислой среде, характеризующейся уменьшением температур фазовых переходов, повышенной механической прочностью, и наличием микропластической деформации между структурными элементами, за счет объединения протонсодержащих первичных структурных элементов в самоорганизованные вторичные наноструктуры, нормируемые рекуррентным рядом чисел Фибоначчи.

7. Предложена методология получения однослойных и многослойных оксидных покрытий с заданными значениями изменения профиля показателя преломления по толщине от прямоугольного до параболического и способность их, при определенных соотношениях компонент, к протонированию и модифицированию.

8. Установлена корреляционная зависимость между механическими и химическими прочностными свойствами оксидных пленок и пленочных многослойных покрытий и их способностью к протонному модифицированию, разработана методика определения влагопрочности оптических оксидных покрытий при обработке в безводной протонсодержащей среде, обеспечивающая сокращение

времени испытаний на химическую и механическую прочность с 10 суток до 15 мин.

Теоретическая значимость работы

Развиты представления о физической природе протекания процессов наноструктурного протонно-ионного модифицирования оксидных материалов, включающие закономерности протекания ионообменных процессов при протонировании поверхности оксидов и оксидных пленок, выявлены механизмы структурного упорядочения, приповерхностного легирования ионами I, II групп периодической таблицы, механического разрушения и на этой основе проведено моделирование и создание тонкослойных и пленочных материалов с заданными оптическими и прочностными свойствами.

Практическая значимость работы состоит в следующем: основные научные положения работы, критерии и принципы проведенной оценки эффективности модифицирующего действия приповерхностного протонирования реализованы на практике при разработке методов синтеза низкодефектных тонкослойных и пленочных материалов, обеспечивающих формирование однородных планарных волноводов в приповерхностной области LiNbO_3 (с $\Delta n_e \leq 0,131$ отн.ед. и $\alpha_v \leq 0,5$ дБ/см), пленочных планарных волноводов на основе оксидов элементов III–V групп периодической таблицы с заданными по толщине от ступенчатого до параболического профилями показателя преломления. Разработаны способ легирования приповерхностных слоев монокристаллов литийсодержащих оксидных соединений одно- и двухвалентными элементами, экспресс-методика определения влагопрочности оптических оксидных покрытий.

Результаты диссертационного исследования внедрены в ООО «ЛИОМЕД» (г. Кемерово), в АО «Научно-производственный центр «Полнос» (г. Томск) и в Томском политехническом университете.

Методология и методы диссертационного исследования

В основу работы принята научная гипотеза о структурном упорядочении дефектных протонсодержащих центров при введении ионов H^+ в кристаллическую решетку оксидного соединения в процессе приповерхностного ионного обмена за счет образования парных дефектов OH_o^+ и V_e^- .

Предполагалось, что модифицирующее действие приповерхностного протонирования определяются спецификой неупругой приповерхностной деформации и упругими напряжениями, вызывающих с одной стороны, фазовый переход к кислотному соединению и с другой – способствующих обратимым октаэдрическим перестройкам.

Полагалось, что протон в твердом теле не может существовать в свободном состоянии. Он имеет малый радиус, массу, низкое координационное число и у него отсутствует электронная оболочка. Поэтому он является сильным акцептором электронов и будет притягиваться электроотрицательными атомами, внедряясь в их электронную оболочку.

Полагалось, что в кристаллических оксокислотах и кислых солях степень связанности системы соединенных между собой анионов равна удвоенному отношению $H:XO_n$, поскольку каждая водородная связь соединяет два атома кислорода различных анионов. При $H:XO_n = 1:2$ имеется лишь один вариант – связывание анионов XO_n в пары. При $H:XO_n = 1:1$ могут ионы XO_n могут образовывать циклические системы или бесконечные цепочки.

Полагалось, что образование приповерхностного протонообменного слоя является начальной стадией травления поверхности оксидов и оксидных пленок.

В работе были использованы следующие методы исследования: масс-спектрометрия вторичных ионов, метод ядер отдачи, сканирующая и растровая электронная микроскопия; поляризованная ИК-спектроскопия, спектроскопия в видимом диапазоне; малоугловая дифракция рентгеновских лучей и тепловых нейтронов; спектроскопия комбинационного рассеяния, спектроскопия волноводного распространения света; дифференциально-термический анализ.

Положения, выносимые на защиту:

1. Физическая природа структурных, оптических и прочностных свойств приповерхностных слоев $LiNbO_3$, $LiTaO_3$, $Ba_2NaNb_5O_{15}$ и тонкопленочных покрытий из оксидов элементов III–V групп периодической таблицы с гексагональной плотнейшей упаковкой кислорода при наноструктурном протонно-ионном модифицировании в зависимости от режимов обработки в протонсодержащих водных и неводных средах.
2. Кристаллографические закономерности образования, ориентации и подвижности протонсодержащих дефектных центров при протонно-ионном модифицировании приповерхностных слоев ниобата и танталата лития в зависимости от режимов обработки в протонсодержащих водных и неводных средах.
3. Условия формирования блочно-иерархической структуры пленочных покрытий оксидных систем элементов III–V групп периодической таблицы при гидролитической поликонденсации элементоорганических соединений и как следствие, снижение температуры фазовых переходов золь – гель – твердое тело, увеличение прочности и проявление эффекта пластической деформации из-за подвижности блоков структурных элементов.
4. Влияние обработки оксидных материалов в протонсодержащих водных и неводных средах на их структуру, механические, химические и физические свойства, а так же технологические свойства изделий, предназначенных для использования в оптоэлектронике и просветляющих оптических покрытиях.
5. Разработка практических рекомендаций организации технологических процессов получения тонкопленочных и пленочных материалов оксидных систем с комплексом заданных оптических, физическо-химических и прочностных свойств.

Достоверность научных положений и выводов обоснованность результатов исследований и научных выводов подтверждается:

- взаимодополняющими исследованиями с применением современных инструментальных методов контроля параметров протонообменных слоев;
- хорошим согласованием теоретических и экспериментальных результатов;
- совпадением с результатами, известными из литературы.

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит в выборе направления, постановке рабочей гипотезы, обосновании цели, выборе объекта и определении совокупности задач исследования и их решений. Автором обоснованы и разработаны способы протонного модифицирования приповерхностных слоев и пленок, разработаны составы, режимы и методы кислотного золь-гель-синтеза оксидных пленок, обоснованы инструментальные методы элементного и структурного приповерхностного анализа слоев и тонких пленок, осуществлялось руководство и участие в проведении экспериментов, анализ и интерпретация полученных результатов.

Апробация работы

Результаты проведенных теоретических и экспериментальных исследований обсуждались и получили признание на научных форумах и опубликованы в трудах: VI Всесоюзной конференции «Физика диэлектриков» / Томск, 1988; V Всесоюзной конференции по физике и химии редкоземельных полупроводников / Саратов, 1990; III Международной конференции по физике и химии твердого тела / Одесса, 1990; III Всесоюзном семинаре / Москва, 1991; Тезисах докладов научно-практ. конф., посвященной 100-летию ТПУ/Томск, 1996; VI Международной конф. «Физико-химические процессы в неорганических материалах»/Кемерово, 1998; VI Всероссийской научно-технической конференции молодежи «Механика летательных аппаратов и современные материалы» / Томск, 1999; Всероссийской научно-технической конф. «Перспективные материалы, технологии, конструкции». – Красноярск, 1999; KORUS-99 / Новосибирск, 1999; Международной научно-технической конф. «Физико-химия и технология силикатных материалов»/Екатеринбург, 2000; The 5th Korea-Russia International Symposium on Science and Technology, Tomsk, 2001; The 6th Korea–Russia International Symposium on Science and Technology / Novosibirsk, 2002; The 7th Korea–Russia International Symposium on Science and Technology/Ulsan, Korea, 2003; The 8th Korea–Russia International Symposium on Science and Technology / Tomsk, Russia, 2004; The 9th Korea–Russia International Symposium on Science and Technology /Novosibirsk, Russia, 2005; The Third International Forum on Strategic Technology: Proceedings / Novosibirsk: NSTU, 2008; 3–6-й научно-практических конференциях «Инновации в условиях развития информационно-коммуникационных технологий / Сочи, 2006, 2007, 2008, 2009; 8–14-й Всероссийских научно-технических конференциях «Энергетика: экология, надежность, безопасность» / г.Томск, 2002 – 2015; Sino–Russia International Conference on Materials Science and Technology/Shenyang, China, 2009; Radiation-Thermal Effects and Processes in Inorganic Materials, 2014 – 2016.

Публикации

Материалы диссертации опубликованы в изданиях, рекомендованных ВАК, а также в изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science: 14 статей в журналах, индексируемых Scopus и/или Web of Science, 2 статьи и тезисов по результатам конференций в изданиях, индексируемых Scopus и/или Web of Science, 5 статей в рецензируемых российских журналах из списка ВАК. Получены 1 авторское свидетельство. По теме работы опубликована 1 монография.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы из 319 наименований, 2 приложений. Полный объем диссертации 315 страниц, в том числе 272 страницы основного текста, иллюстрирована 80 рисунками и 18 таблицами.

Благодарности

Д.т.н. Б.С. Семухину за помощь в разработке методики измерения рентгеноструктурного анализа приповерхностных слоев и пленок, д.ф.-м.н. С.М. Кострицкому за обсуждение результатов спектральных исследований наноразмерных структур, а также д.ф.-м.н. М.Н. Фроловой за обсуждение результатов волноводного модового анализа протонно-модифицированных слоев, Г.Е. Ремневу за проведение серии экспериментальных работ по протонной имплантации.

Содержание работы

Во введении обосновывается актуальность исследований протонно-обменных процессов при низко активационном модифицировании приповерхностных слоев и тонкопленочных оксидных покрытий, сформулированы цель и задачи диссертационного исследования, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов работы, приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен литературный обзор по приповерхностному разупорядочению структуры и образованию протонсодержащих дефектных центров в оксидах элементов III–V групп, дефектообразованию в литийсодержащих оксидах, рассмотрено современное состояние протоннообменного модифицирования оксидов. Отмечено, что многочисленные теоретические исследования, выполненные по данному направлению к настоящему времени, не дали окончательного ответа на вопросы о строении модифицированных слоев, механизме модифицирующего действия протонирования, природе и локализации протонсодержащих центров, научно-обоснованных путях прогнозирования и получения тонкослойных и пленочных наноструктурных материалов. Для решения выявленных проблем требуется разработка принципиально новых физико-химических основ для изучения переноса ионов H^+ , характера поведения протонсодержащих центров в зависимости от их концентрации, распределения, легирования и отжи-

га. Одним из необходимых направлений становятся новые структурно-чувствительные методы исследования и комплексного физико-химического изучения протонно-модифицированных приповерхностных слоев и пленочных материалов. Поставлены цель и задачи диссертационного исследования.

Вторая глава содержит описание методов исследования и методологии работы. Одним из направлений приповерхностного модифицирования материалов является разработка теории и инструментальных методов контроля параметров формируемых слоев. Наибольший вклад в этом направлении дает развитие волноводных методов исследования, где в зависимости от поляризации световой или акустической волны оцениваются параметры распространения волн в исследуемых планарных слоях и пленках.

Одним из необходимых условий успешного развития приповерхностного модифицирования материалов является разработка методов элементного анализа в тонком слое в сочетании с оптическими и дифракционными методами исследования структуры и свойств кристаллических и аморфных материалов. Среди методов элементного приповерхностного анализа применялись: масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ) с распылением пучками ионов Ag^+ , $(\text{N}_2)^+$ или $^{18}\text{O}^+$ ($E = 1\text{--}25$ кэВ), метод ядер отдачи с использованием в качестве анализируемых частиц ядер ^4He ($E = 4,56$ МэВ) и ^{14}N ($E = 11,3$ МэВ) и другие ядерные и рентгеноспектральные методы. Комплексное сочетание высокочувствительного ко всем элементам периодической системы метода МСВИ с чувствительным лишь к легким элементам методом ядер отдачи обеспечивает как качественный элементный анализ наноструктурных материалов, так и измерение концентрационных профилей ядер ^1H и ^2H в слоях в абсолютных единицах концентрации ($\text{ат}/\text{см}^3$).

Сочетание методов элементного приповерхностного анализа с поляризованной ИК-спектроскопией слоев и данными малоугловой дифракции рентгеновских лучей, тепловых нейтронов и высокоэнергетичных электронов позволяет с достаточной степенью надежности выделять экспериментальные результаты приповерхностного слоя от объема материала. Наряду с традиционными методами тонкослойной и пленочной спектроскопии значительный вклад в изучение оптических и структурных свойств протонированных материалов вносит анализ трансформации спектров ИК-отражения, спектроскопия комбинационного рассеяния (КРС), спектроскопия волноводного распространения света.

В рамках развития физико-химических методов исследования наноструктурных материалов продолжают оставаться нерешенными вопросы моделирования зарождения роста и деформации решетчатых структур. При рассмотрении структурных изменений в модифицированных материалах приходится сталкиваться с противоречиями между бесконечностью идеальных и конечностью соответствующих им реальных решеток. Проблема размерного упорядочения структуры в модифицированных слоях тесно связана с внутренней геометрией структуры кристаллов, так как происходящие при любых формах воздействия

структурные изменения соотносятся с внутренней кристаллографической моделью.

В приповерхностных модифицированных слоях, обладающих неравновесными свойствами и обменивающимися массой и энергией с окружающей средой, наблюдаются различные типы самоорганизации и упорядоченного поведения структурных элементов, что на сегодняшний день не находит объяснения в рамках принятых кристаллохимических моделей. Использование новых кристаллографических моделей позволяет по-новому рассматривать организацию заполнения атомами кристаллического пространства, динамическое моделирование полиэдрических перестроек и влияние межпримесного взаимодействия на образование модулированных структур в модифицированных слоях.

Модельное описание наноструктур от равномерных (атомных), изучаемых на основе рентгеноструктурного анализа, проводилось по уровням квантования от крупных нанополиэдров к мелким (областям когерентного рассеяния рентгеновских лучей) введением нормирования золотого сечения и связанных с ним чисел ряда Фибоначчи. Особенностью этих модельных представлений является динамичность: кристаллы можно подвергать деформациям растяжения, сжатия и кручения, что позволяет анализировать вторичную наноструктуру на той или иной стадии его роста или воздействия энергетических факторов. Появляется возможность перехода от старой двухступенчатой схемы описания кристаллической структуры кристалл – атомная структура к новой трехступенчатой кристалл – вторичная структура – атомная структура.

Из анализа различных теорий рассеяния следует, что, используя простую модифицированную кинематическую модель рассеяния рентгеновских лучей и определяя межплоскостное расстояние максимально плотноупакованной атомной плоскости, можно определить форму и размеры первичного структурного элемента простого вещества. Величина интенсивности по кинематической теории обратно пропорциональна квадрату элементарного объема вещества. Если в качестве элементарного объема вещества использовать произведение теоретически определенного объема элементарной ячейки бесконечной кристаллической решетки на \sqrt{t} , то значения отношений теоретических и экспериментальных интенсивностей совпадают, что дает возможность использовать лишь экспериментально определяемую величину межплоскостного расстояния наиболее плотно упакованной плоскости для определения размера минимально рассеивающего объема рассеяния рентгеновских лучей.

При описании формирования размерно-упорядоченных наноструктур применялась блочно-иерархическая модель построения кристаллического вещества из первичных структурных элементов (ПСЭ), где в качестве ПСЭ выбраны недеформированные куб, тетраэдр и октаэдр. Придавая блокам разрешенные гомологией степени свободы, добивались построения усложненных ромбоэдров и тетраэдров, испытывающих ростовые деформации растяжения и сжатия без нарушения целостности структуры.

Образующаяся при протонно-ионном модифицировании поверхности оксидов протонная с более высокой симметрией подрешетка способствует формированию устойчивых разряженных межкислородных расстояний и геометрическому квантованию структуры в приповерхностных слоях гексагональных кристаллов.

На основании наблюдаемых небольших рентгеновских дифракционных пиков новой протонированной фазы LiNbO_3 вблизи объемных пиков сделано предположение о существовании модулированной наноструктуры на базе ромбической сверхструктуры.

Методика изготовления образцов для исследований. Для экспериментальных исследований применялись стандартные пластины x -, y -, z -срезов монокристаллов LiNbO_3 , LiTaO_3 , выращенных по методу Чохральского на Богородицком заводе теххимических изделий. Пластины LiNbO_3 среза (104) и других кристаллографических плоскостей вырезались с помощью алмазного диска из выращенной булы монокристалла и подвергались дальнейшей шлифовке.

Пленки оксидных систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--MgO}$; $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2(\text{ZrO}_2, \text{Ta}_2\text{O}_5)$; $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2 (\text{Nb}_2\text{O}_5)$ наносились на подложки из стекла К-8 методом центрифугирования или вытягивания из пленкообразующих растворов с последующей сушкой и отжигом в термическом шкафу.

Для исследования использовались пленки оксидных систем SiO_2 , Sc_2O_3 , ZrO_2 , Al_2O_3 , нанесенные на стекло К-8 методом катодного и магнетронного вакуумного напыления.

Методика протонно-ионного модифицирования. В качестве протонсодержащих источников использовались расплавы слабых органических кислот, кристаллогидратов солей, слабые водные растворы ряда минеральных кислот, гидротермальная и протонная имплантация. Круг таких низкотемпературных источников ограничивается побочным образованием на поверхности промежуточных продуктов реакции, препятствующих равномерному протонированию и формированию однородных слоёв. При нагреве протонированных материалов выше 573 К начинались медленные деградиационные процессы в слоях, которые при более высоких температурах сопровождалась интенсивной гидратацией и разрушением.

Протонный обмен проводился с пластинами, обезжиренными в изопропиловом спирте. Протонирование проводилась в сосуде из кварцевого стекла, снабженного фторопластовой крышкой с вмонтированным контактным термометром, который через тиристорное реле управлял работой нагревательного устройства с помещенным в нем стаканом. Исследованию подвергалась лишь одна сторона кристалла и образцы укладывались на дно сосуда с расплавом.

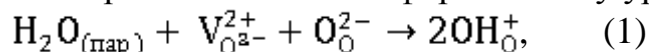
Процесс осуществлялся в вытяжном шкафу. В процессе протонного обмена исследуемые образцы нагревали до заданной температуры, проводили выдержку и охлаждали до комнатной температуры. Пластины извлекались из реактора, промывались в изопропиловом спирте и деионизированной воде.

Модифицирование в воде и водных растворах кислот. В случае дейтерированной воды и водных растворов кислот с температурой кипения ниже температуры модифицирования кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 ($\leq 240^\circ\text{C}$) применялся специальный малогабаритный автоклав с тонкостенным танталовым стаканом-вкладышем.

Протонно-ионная имплантация. Протонно-ионная имплантация проводилась мощными ионными пучками на ионном ускорителе «ТЕМП-4М» ФТИ ТПУ в лаборатории Ремнева Г.Е.. Протонная составляющая в импульсах длительностью ~ 20 нс составляла более 40%. Ток и энергия пучка были соответственно 120 кэВ и 100 мА/см². При экспозиции кристаллов LiNbO_3 x -среза прямым потоком протонов наблюдалось появление сетки повреждений с периодом $10 \div 30$ мкм, обусловленных выходом на поверхность плоскостей спайности. При количестве импульсов более 80 начиналось разрушение кристаллов с образованием глубоких микротрещин ($\sim 150 \div 200$ мкм).

В третьей главе исследованы закономерности протекания физико-химических процессов протонно-ионного модифицирования и установлен механизм протонного модифицирования монокристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 .

Монокристаллы, выращенные по методу Яна Чохральского, содержат в своей структуре до 10^{18} см⁻³ протонов, локализованных на ионах O^{2-} кислородной подрешетки. Молекулы воды, содержащиеся при выращивании кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 , при высокой температуре ($T \approx 900 \div 1000^\circ\text{C}$) диссоциативно растворяются в кристаллической решетке согласно формальному уравнению:



OH_{O}^+ – гидроксильная группа в подрешетке кислорода с эффективным положительным зарядом.

Согласно экспериментальным данным, выращенные кристаллы LiNbO_3 обнаруживают наличие трех полос в ИК-поглощения валентных колебаний O–H-связей с максимумами 3470, 3482, и 3490 см⁻¹ (рис. 1а), а в случае LiTaO_3 – наличие двух полос с максимумами 3486 и 3496 см⁻¹. Из рис. 1а видно, что полосы ИК-поглощения O–H-связей объемных протонсодержащих центров имеет заметный дихроизм. Так, в LiNbO_3 x -среза заметное поглощение при направлении вектора \vec{E} перпендикулярно Z-оси и минимально при $\vec{E} \parallel Z$. Аналогичная картина для LiNbO_3 y -среза, а в случае z -среза поглощение практически не зависит от ориентации плоскости поляризации относительно X- и Y-осей. Для состава LiNbO_3 , близкого к стехиометрическому местом локализации примесных протонов H^+ и OH^- ионов будут расположенные на треугольных гранях ионы O^{*2-} и кислородные вакансии $\text{V}_{\text{O}^{2-}}^{2+}$ соответственно, принадлежащие одновременно вакантным кислородному и литиевому октаэдрам ($d_{\text{O} \dots \text{O}} = 0,336$ нм), а компенсирующие литиевые вакансии $\text{V}_{\text{Li}^+}^-$ протоны образуют ассоциаты ($\text{O}^{*2-}, \text{H}^+, \text{V}_{\text{Li}^+}^-$), их модель приведена на рис. 2.

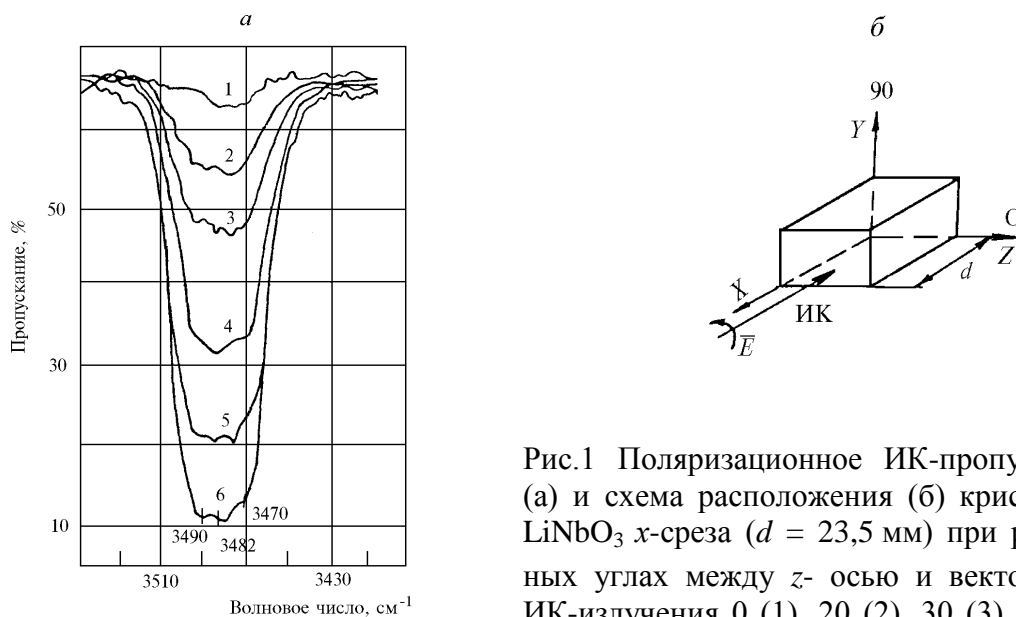


Рис.1 Поляризационное ИК-пропускание (а) и схема расположения (б) кристаллов LiNbO_3 x -среза ($d = 23,5$ мм) при различных углах между z - осью и вектором \vec{E} ИК-излучения 0 (1), 20 (2), 30 (3), 45 (4), 60 (5), 90° (6)



Рис. 2 Модель протонсодержащего центра

Взаимодействие монокристаллического оксида, например LiNbO_3 , с водными и безводными протонсодержащими средами сопровождается образованием протонированных слоев по реакции



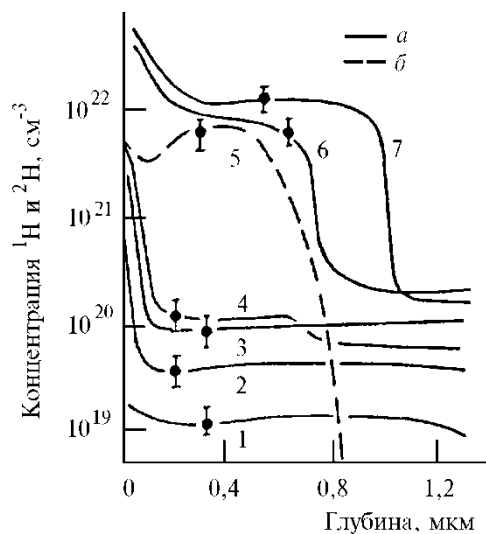


Рис. 3 Распределение ^1H (а) и ^2H (б) по глубине LiNbO_3 x -среза (1, 3, 6, 7) и (104) (2, 4, 5) после скола (1), полировки (2, 3), обработки в расплаве $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (4, 5, 7) и $\text{C}_6\text{H}_5\text{OOD}$ (6) при временах: 20 (4, 5); 40 (6), и 180 мин (7)

лов рассеяния (рис. 4). Результаты расчета параметров решетки исходной и новой фаз в протонированном LiNbO_3 , представлены в табл. 1, откуда видно, что тетрагональность новой фазы несколько ниже, а объем элементарной ячейки значительно больше.

Таблица 1 - Параметры решеток модифицированного LiNbO_3

| Фаза | Параметр | | | | |
|--|---------------|---------------|---------------|---------------------------|--------|
| | $a, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | $b, \text{Å}$ | объем эл.яч, Å^3 | c/a |
| LiNbO_3 ромбоэдрическая $R3c$ (объем) | 5,147 | 13,854 | - | 317,844 | 2,689 |
| $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$ ромбоэдрическая (слой) | 5,159 | 13,874 | - | 319,789 | 2,692 |
| $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$ ромбическая (слой) | 5,1493 | 13,8490 | 10,2884 | 783,686 | 2,6895 |
| HNbO_3 кубическая $Im\bar{3}$ | 7,645 | - | - | 446,820 | - |

Изучены вызванные приповерхностным протонированием изменения когерентного и некогерентного рассеяния тепловых нейтронов. Эффект уширения брегговских рефлексов наиболее четко проявляется на отражениях (204) и (116), что связано с возникновением механических напряжений в тонком слое после протонного модифицирования. Возрастание интегральной интенсивности рефлексов (102), (113) и (116) связано с гексагональным упорядочением протонов в исходной гексагональной фазе, причем с более высокой симметрией.

где $0,5 < x < 0,75$. Параметр x оценивался методом ядер отдачи и позволял определить концентрационный профиль распределения ионов водорода в приповерхностном слое кристаллов. Обнаружено, что состав протонообменных слоев соответствует значению параметра x в интервале $0,5 < x < 0,75$. Слои характеризуются почти прямоугольным концентрационным профилем распределения ионов H^+ от поверхности вглубь кристаллов (рис. 3).

Качественный рентгеновский фазовый анализ показал присутствие в протонированных слоях LiNbO_3 новых рефлексов как около линий фаз LiNbO_3 , так и вблизи малых уг-

Взаимодействие поверхности кристалла LiNbO_3 с расплавами органических кислот при температурах от 150 до 249°C сопровождается образованием протонообменных слоев. Бензойная кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ нашла наибольшее применение в качестве источника протонов. С использованием ее выполнено большинство работ по получению протонообменных слоев на LiNbO_3 . Степень протонного обмена зависит от времени и температуры реакции. В первые часы протонного обмена наблюдается квадратичная зависимость глубины протонообменного слоя от времени обработки, вычисленная с помощью формулы⁷:

$$h = 2\sqrt{t \cdot D(T)} \quad (1)$$

где T – температура модифицирования (К), h – глубина модифицирования (мкм), t – время обработки (ч), $D(T)$ – коэффициент диффузии ($\text{мкм}^2 \cdot \text{ч}^{-1}$) при температуре T .

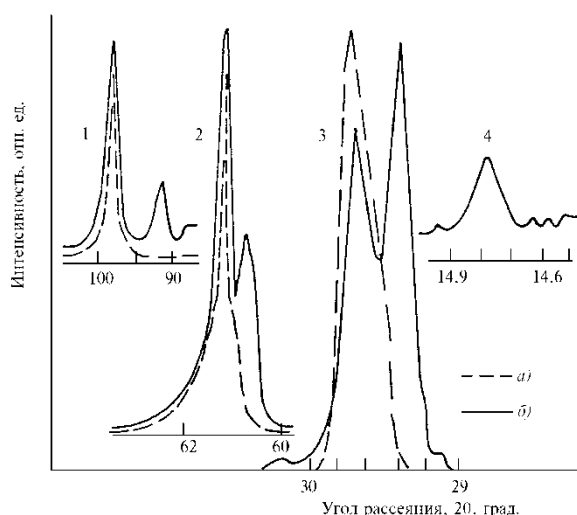


Рис. 4 Вид малоугловых рефлексов от исходного (а) и модифицированного LiNbO_3 (104) (б) по различным направлениям: (300) (1); (006) (2); (104) (3) и сверхструктуры (4)

На рис. 5, а и б показана зависимость между глубиной протонообменного слоя и $t^{1/2}$ для x - и z -срезов LiNbO_3 соответственно. Экспериментальные точки лежат на прямой, что указывает на то, что протонный обмен осуществляется по диффузионному механизму.

Для изучения ориентации примесных ОН-групп и установления природы протонсодержащих центров в модифицированных протонообменных слоях после обработки в расплаве бензойной кислоты использовались образцы в виде параллелепипедов. Обработка проводилась при 240°C в течение 7 ч с очень медленным нагреванием и охлаждением для предотвращения растрескивания, особенно LiNbO_3 , из-за пьезоэлектрической природы и внутренних электрических пробоев.

⁷ Jackel J.L. Proton exchange for high-index waveguides in LiNbO_3 / J.L. Jackel, C. E. Rice and J. J. Veselka // Appl. Phys. Lett.– 1982.–V.41(7).– P.607–608.

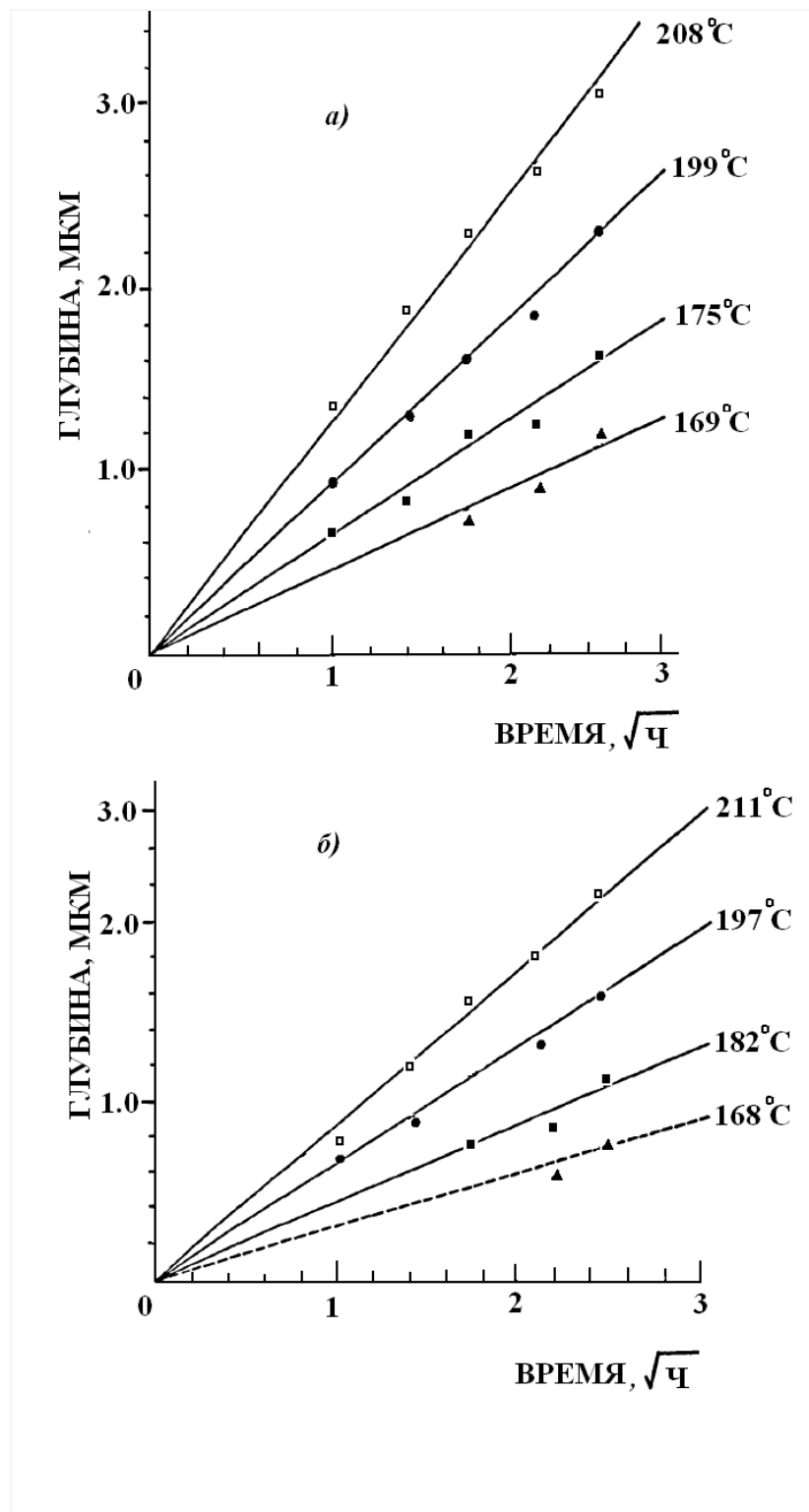


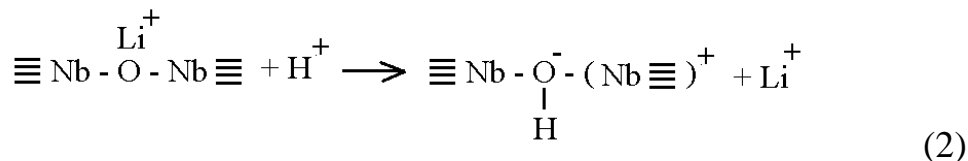
Рис. 5 Изменение глубины модифицирования в LiNbO_3 x-среза (а) и z-среза (б) от времени модифицирования в $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

При протонно-ионном модифицировании поверхности перенос H^+ в глубь кристаллов может быть представлен как эстафетный

$\text{OH}^- \dots \text{O}^{2-} \text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}^{2-} \dots \text{H}^+ \dots \text{O}^{2-} \text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}^{2-} \dots \text{HO} \text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}^{2-} \text{OH}^- \dots \text{O}^{2-} \rightarrow$. После модифицирования LiNbO_3 появляются две характерные полосы ИК-поглощения OH^-

групп. Узкая с максимумом при 3506 см^{-1} и широкая в области $3000\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$ с максимумом $\sim 3280 \text{ см}^{-1}$ (рис. 6). Как видно из рис. 6 полосам 3506 и 3280 см^{-1} присущ дихроизм. Полосе поглощения с максимумом при 3506 см^{-1} соответствует межкислородное расстояние $d_{\text{O}\dots\text{O}} = 0,336 \text{ нм}$. Можно предположить, что компенсирующий $V_{\text{Li}^+}^-$ протон в виде ассоциата (O^{*2-} , H^+ , V_{Li}^-) в слоях $\text{H}^+:\text{LiNbO}_3$ и $\text{H}^+:\text{LiTaO}_3$ лежит в занятой ионами O^{2-} и перпендикулярной Z-оси плоскости, а O–H-связь направлена вдоль одного из ребер общей грани вакантного – $(\dots)\text{O}_6$ – «кислородного» и литиевого октаэдров (рис.7). Это способствует появлению своеобразной протонсодержащей подрешетки, которая представлена упорядоченными примесными OH-группами.

Увеличению параметров решетки в модифицированном слое способствует изменение природы химических связей атома кислорода. Атом кислорода, имея четыре орбитали, может образовывать до четырех ковалентных связей, но образование более двух ковалентных связей происходит достаточно редко. В структуре LiNbO_3 связи Nb–O образуют преимущественно ковалентные связи, а Li–O – чисто ионного типа. Замещение $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$ в слое приводит к изменению характера распределения связей иона O^{*2-} , вовлеченного в ассоциат (O^{*2-} , H^+ , v_{Li}). Схематически это можно представить следующим образом:



Примесные OH-группы должны привести к изменению ковалентности по крайней мере одной Nb–O-связи. В уравнении (2) это представлено образованием O–H-ковалентной связи и ионизацией связи Nb–O. Изменение характера связей и их энергий образования должно привести к новой, несколько отличной от исходной, равновесной структуре кристалла в модифицированном слое. Это эквивалентно деформации октаэдров – $\text{NbO}_6 - \beta_1$ - фаза.

Появляющаяся после модифицирования LiNbO_3 и LiTaO_3 полоса поглощения в области $3000\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$ отнесена к валентным колебаниям вовлеченных в водородную связь примесных OH-групп (рис. 6 б, в). Их появление связано с образованием протонсодержащих центров в виде ассоциатов (O–H...O)-групп, вовлеченных в водородную связь при отношении $\text{H}:\text{XO}_3 \geq 1:2$, соединяющих группы NbO_3 , TaO_3 в пары, тримеры, цепочки и расположенных на общих ребрах, сопряженных между собой вакантного – $(\dots)\text{O}_6$ – «кислородного», расположенного в плоскости спайности и вакантного литиевого октаэдров (рис. 7). Появлению в слоях LiNbO_3 и LiTaO_3 протонсодержащих центров, вовлеченных в водородную связь предшествует предварительное заполнение ионами H^+ протонсодержащих центров в виде ассоциатов (O^{*2-} , H^+ , V_{Li}^-). Для уточнения ориентации OH-групп вовлеченных в OH-связь были изготовлены образцы с поверхностью (104). Из

рис. 8 видно, что поляризационные спектры ИК-пропускания полосы 3000–3400 см^{-1} при $\vec{E} \perp (104)$ имеют наиболее выраженный характер.

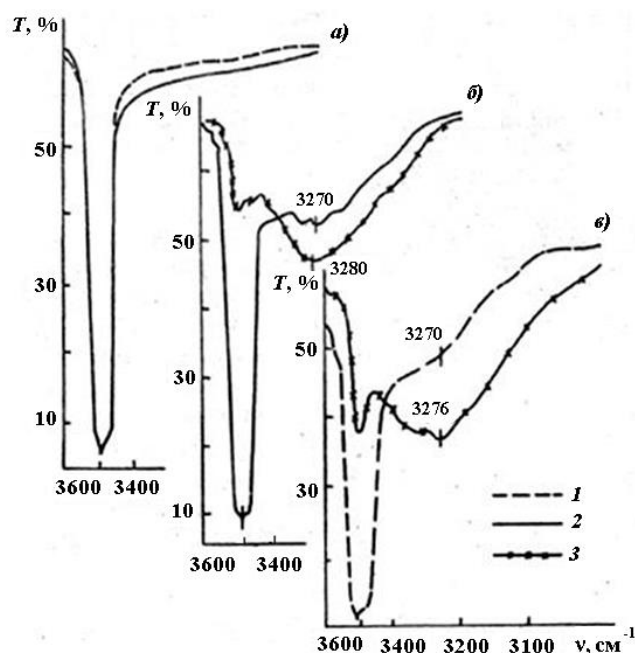


Рис. 6 ИК-пропускание ($T, \%$) $\text{H}^+:\text{LiNbO}_3$ z (а)-, x (б)- и y (в)-срезов при различных поляризациях излучения: 1 – $\vec{E} \parallel X$; 2 – $\vec{E} \parallel Y$; 3 – $\vec{E} \parallel Z$. Модифицирование проводилось в расплаве бензойной кислоты при 240°C в течение 7 ч

Наличие протона, вовлеченного в водородную связь, объясняет возможный механизм его передачи в кристаллической решетке LiNbO_3 вдоль наклонных к оси Z ребер октаэдров NbO_6 от одного аниона O^{2-} к другому по линии H -связи.

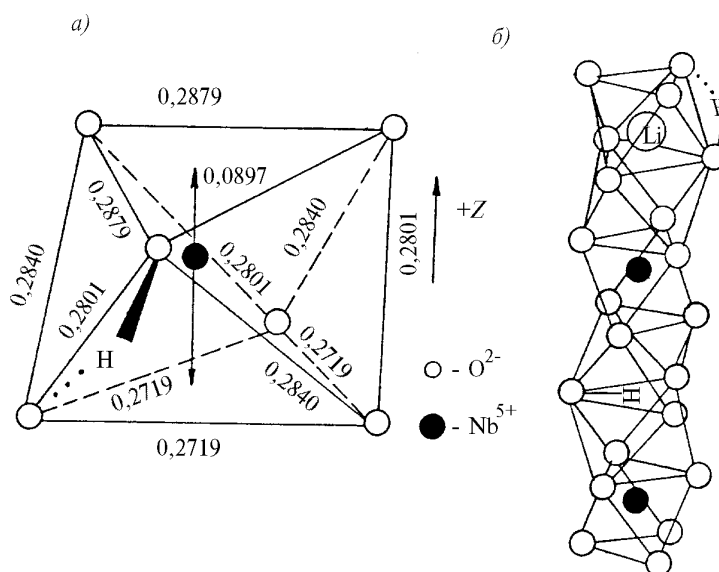


Рис. 7 Строение октаэдров NbO_6 (а) и фрагмента структуры вдоль z -оси (б) в LiNbO_3 .

Существование в LiNbO_3 непрерывной сетки межкислородных расстояний обеспечивается контактом октаэдров - NbO_6 - через их вершины, и все длины наклоненных к оси Z ребер октаэдров NbO_6 удовлетворяют условию $d_{\text{O}\dots\text{O}} < 0,29$ нм. Перемещение H^+ вдоль наклоненных к Z -оси ребер октаэдров - NbO_6 - можно представить как перенос вдоль общих ребер с $d_{\text{O}\dots\text{O}} = 0,2801$ нм - $(\dots)\text{O}_6$ - и $-\text{NbO}_6$ - октаэдров, расположенных параллельно плоскостям спайности. Параметры переноса H^+ должны определяться относительно наклоненных под углом $\sim 32,75^\circ$ к оси $+Z$ трех плоскостей спайности.

Среди оксидов наиболее полно такие требования удовлетворяются в LiNbO_3 и LiTaO_3 , где в полной мере проявляется картина приповерхностного протонного модифицирования. Водородносвязанные анионы O^{2-} в кристаллической решетке должны приводить к изменению локального равновесного расстояния $\text{O}\dots\text{O}$, возникновению дополнительных искажений кристаллических решеток LiNbO_3 и LiTaO_3 в приповерхностном слое и, как следствие, к появлению дополнительных механических напряжений в слое (β_2 - фаза).

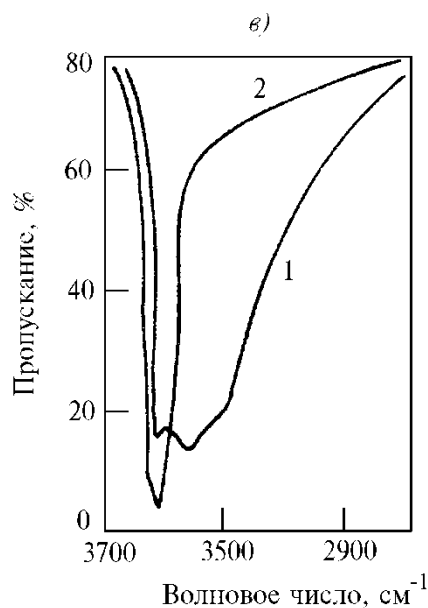


Рис. 8 Поляризационное ИК пропускание обработанного в расплаве $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (7 ч.) LiNbO_3 с плоскостью (104) (е) при перпендикулярном (1) и параллельном (2) направлениях вектора ИК-излучения к сколу кристалла по спайности

Обработка LiNbO_3 в расплавах органических кислот с добавлением оксидов и солей щелочных элементов (Na , K , Tl , Cu , Be , Mg , Ca , Sr , Cd , Ba и т.д.) при $180\div 240^\circ\text{C}$ приводит к увеличению их содержания в модифицированных слоях (табл. 2).

Протонно-ионный характер введения одно- и двухвалентных примесей по своей природе является приповерхностным и при высокой концентрации протон-содержащих центров происходит при более низких температурах. Такое легирование обеспечивается низкоактивационным переносом крупных ионов на глубину протонированных слоев. Относительные количества легирующих элементов контролировались методом масс-спектрометрии вторичных ионов.

Протонно-ионный режим легирования приповерхностного слоя LiNbO_3 ионами Cu^+ при низких температурах до 249°C в отличие от объемного легирования достигается при добавках к расплавам органических кислот до 0,1 мол. % Cu_2O . Шлифованные кристаллы LiNbO_3 окрашиваются в таком расплаве в течение 1 мин, а полированные пластины с плоскостью (104) после 6 ч взаимодействия имели буро-красную окраску, переходящую в светло-желтую после отжига при 490°C . Изменение окраски, связывается с переходом $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$ в легированных слоях и подтверждается ЭПР-исследованиями.

При обработке LiNbO_3 в Ва - и Тl - содержащих расплавах происходит, по-видимому, преимущественное замещение Nb, на что указывает также отсутствие в масс-спектрах молекулярных ионов NbLi^+ , NbLiO^+ , NbO^{2+} , NbO^{3+} .

Использование добавок BaCO_3 до 2 мол. % к расплавам $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ приводит к образованию в слое орторомбической фазы, близкой по составу к $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, что представляет практический интерес при создании планарных элементов акустоэлектроники.

Таблица 2 - Спектры масс вторичных ионов легированного LiNbO_3 z-среза

| Массовое число | Ион | Нормированные интенсивности массовых линий, отн. ед. | | | | | | |
|----------------|--------------------------------|--|--------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|
| | | Добавки в расплав $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (мол. %) | | | | | | |
| | | - | MgCO_3 (7,0) | Tl_2CO_3 (2,0) | Cu_2O (0,1) | FeO (1,0) | SrCO_3 (2,0) | BaCO_3 (2,0) |
| 1 | H^+ | 0,9 | 5 | 5,5 | 7,1 | 7,5 | 16,3 | 2,4 |
| 7 | Li^+ | 700 | 3 | 309 | 0,6 | 8,3 | 4,9 | 1,4 |
| 23 | Na^+ | 7 | - | 109 | 2,4 | 371 | 130 | 14 |
| 24 | Mg^+ , NaH^+ | 0,3 | 350 | 0,3 | 35 | 15 | 11 | 0,8 |
| 56 | Fe^+ | 0,8 | 2 | 7,7 | 24 | 53 | 12 | 2,5 |
| 63 | Cu^+ | - | 3 | 1,0 | 54 | 3,8 | 2,1 | - |
| 88 | Sr^+ | - | - | - | 0,4 | 0,3 | 22 | - |
| 93 | Nb^+ | 163 | 10 | 130 | 0,9 | 6,3 | 490 | 830 |
| 125 | NbO_2^+ | 3,7 | - | 39 | 0,7 | 0,1 | 5,2 | - |
| 131 | NbO_3^+ | 1,0 | - | 16 | 100 | 1,2 | 1,4 | - |
| 138 | Ba^+ | - | - | - | - | - | - | 54 |
| 205 | Tl^+ | - | - | 210 | - | - | - | - |

Из ИК-спектроскопических исследований установлено, что ионы Cu^+ и H^+ замещают в кристаллах LiNbO_3 и LiTaO_3 эквивалентные количества ионов Li^+ ;

тем самым в легированных слоях снижается концентрация протонсодержащих (ПС) центров, что может быть связано с замещением ионами Cu^+ образующихся вакансий V_{Li^+} в литиевых октаэдрах.

В четвертой главе представлены результаты по моделированию структуры и свойств приповерхностных нарушенных слоев.

На основе обобщения прочностных свойств LiNbO_3 и LiTaO_3 различных ориентаций и пленок систем исследованы механизмы химического и механо-химического разрушения оксидов. Основным положением при рассмотрении прочностных свойств модифицированных слоев и пленок является положение о протонировании, как начальной кинетически заторможенной стадии разрушения оксидов, развивающегося в местах выхода на поверхность плоскостей спайности и механически нарушенных участков.

Для изучения закономерностей разрушения были использованы образцы шарообразной формы ($\varnothing 0,19 \div 0,5$ мм), подвергнутые обработке в расплавах $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ при 240°C до 24 ч, что позволило получить понарамную картину устойчивости LiNbO_3 различных кристаллографических ориентаций.

Повреждение LiNbO_3 у-среза становится заметным с первых минут модифицирования и образующийся слой достигает глубины 0,2 мкм. Совокупность физико-химических процессов может способствовать концентрированию механических напряжений на внутренней границе раздела, релаксирующих с образованием микротрещин.

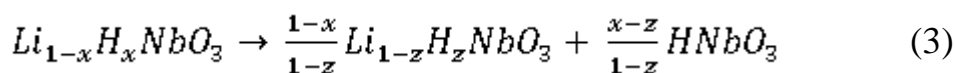
Увеличение содержания ионов H^+ ($C_{\text{H}^+} \geq 10^{19} \text{ см}^{-3}$) сопровождается уменьшением механической прочности протонированных материалов. Развита в работе модель разрушения образцов посредством выкалывания фрагментов вдоль плоскостей спайности позволяет объяснить значительное превышение глубины поврежденных участков по отношению к средней толщине протонированных слоев. Близость ориентации протонированной поверхности к какой-либо из таких плоскостей спайности облегчает разрушение оксидов.

Последовательное насыщение приповерхностных слоев ионами водорода сопровождается усилением напряжений между матрицей и модифицированным слоем, релаксация которых происходит путем растрескивания кристалла вдоль областей, близких по ориентации к одной из плоскостей спайности.

Образование метастабильных ромбических фаз часто сопровождается разрушением оксидов с образованием устойчивых фаз HNbO_3 и HTaO_3 . Для LiNbO_3 и LiTaO_3 со спайностью перпендикулярной к поверхности электронно-микроскопические исследования показали на разрушение вдоль линии их пересечения, являющиеся также местами образования фрагментов HNbO_3 и HTaO_3 . Протонное модифицирование оксидов с различной ориентацией показало, что наиболее устойчивы к разрушению перпендикулярные к оси Z поверхности, что важно при создании электрооптических устройств на основе LiNbO_3 и LiTaO_3 . Незаштрихованные области на рис. 9 а соответствуют поврежденным участкам сферы, а штриховые контуры неповрежденных областей - на её обратной стороне. Форма фигуры травления на сфе-

ре соответствует симметрии тригонального ромбоэдра, что подтвердило правильность выбранной в работе модели ромбоэдрических перестроек.

Установлено, что касательные к геометрическим центрам поврежденных областей плоскости соответствуют несовершенным спайностям оксидов с углом между ними в $93,5^\circ$ и направлением оси $Z - 32,75^\circ$ (рис. 9 в). Когда ориентация обрабатываемой поверхности приближается к одной из них, то интенсивно развивается механо-химическое разрушение оксидов



где $x > z$. Это приводит к развитию трещиноватости нарушенного слоя вдоль двух других плоскостей спайности с одновременным заполнением растущих трещин фазой $HNbO_3$ или $LiTaO_3$. Такое "расклинивающее" действие образующихся устойчивых фаз вызывает выкалывание фрагментов на глубину до 200 мкм и значительно превосходит толщину слоя ромбической фазы.

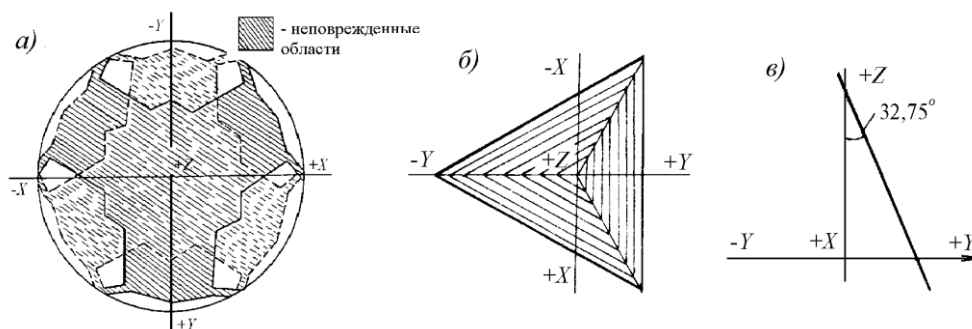


Рис. 9 Картина травления шара $LiNbO_3$ (а), ориентация поверхностей спайности (б) и проекции одной из них на ось Z (в)

Таким образом, развитие трещиноватой составляющей нарушенного слоя способствует не только более глубокому проникновению протонов в приповерхностный слой, но и приводит к выкалыванию фрагментов оксида вдоль локальных плоскостей спайности. Распространяющееся на глубину до 200 мкм разрушение соответствует толщине неупругонапряженного слоя. Отжиг протонированных $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ при температурах более $500^\circ C$ приводит к разрушению, сопровождающемуся образованием заполненных парами воды микрополостей. Разрушение подвижных протонсодержащих дефектных центров приводит к гидратации и образованию воды по реакции $2OH \rightarrow O^{2-} + H_2O$. В ИК спектрах отожженного $LiNbO_3$ наблюдается смещение полосы валентных колебаний $O-H$ связей в длинноволновую область (до 3484 см^{-1}). Показано, что увеличению прочностных свойств протонированных оксидов способствует ионное легирование, как при добавлении солей лития в расплавы органических кислот. В модифицированных слоях легирующее упрочнение связывается с переходом части ионов H^+ из протонсодержащих центров, вовлеченных в водородную связь в центры, локализованные на гранях, между вакантными кислородными и литиевыми октаэдрами.

Показано, что модифицирующий эффект поверхности оксидов существенно зависит от условий обработки поверхности и природы образующихся в приповерхностных слоях протонсодержащих дефектов.

В пятой главе представлены результаты исследований физико-химических процессов упорядочения наноразмерной структуры в протонированных слоях оксидов.

Методами волноводного распространения света и ядер отдачи установлено, что приповерхностные протонированные слои новой ромбоэдрической фазы характеризуются однородным ступенчатым распределением и значительным содержанием локализованных на ионах O^{2-} кислородной подрешетки протонов (до 10^{22} см^{-3}) в отличие от исходных образцов LiNbO_3 и LiTaO_3 , где их содержание не превышает $10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (см. рис. 3). Образование слоев сопровождается замещением части ионов Li^+ на H^+ и образованием $O-H$ -связей на кислородно-ниобиевом остове оксидов. Это способствует образованию упорядоченных мест локализации протонов и ориентации OH -групп в структуре LiNbO_3 и LiTaO_3 .

В ИК-спектрах протонированного LiNbO_3 наблюдается узкая полоса поглощения с максимумом при 3506 см^{-1} (полуширина $\sim 30 \text{ см}^{-1}$) и широкая $\sim 200 \text{ см}^{-1}$ в области $3300 - 3400 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 6). Установлена линейная зависимость оптической плотности при $\nu = 3506 \text{ см}^{-1}$ от толщины новой фазы для LiNbO_3 z - и x -срезов.

На дифракционных картинах модифицированного LiNbO_3 наблюдаются рефлексы, индицируемые в гексагональной сингонии, соответствующие фазе с пространственной группой $R3c$ и отмечаются новые рефлексы как около линий фазы LiNbO_3 , так и вблизи малых углов рассеяния (см. рис. 4).

На нейтронограммах модифицированного LiNbO_3 наблюдается увеличение ширины структурных брэгговских рефлексов, хорошо проявляющееся на отражениях (102), (113), что является следствием появившихся механических напряжений в тонком слое зерна (рис. 10 *a*). Возрастание интегральной интенсивности рефлексов (102), (113), (116) связано с упорядочением протонов по междоузлиям кристаллической решетки исходной фазы.

Вклад протонной подрешетки в интенсивности структурных рефлексов LiNbO_3 наблюдается лишь для отдельных кристаллографических плоскостей. Это говорит о том, что симметрия протонной подрешетки выше симметрии структуры LiNbO_3 . Отмечается также существенное возрастание фона после модифицирования LiNbO_3 в расплаве $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ при 240°C в течение 2 ч, обусловленное некогерентным рассеянием тепловых нейтронов на ядрах ^1H (рис. 10 *b*).

При изучении условий концентрирования протонов в кристаллах LiNbO_3 показано, что эффективное межпримесное взаимодействие приводит к изменению межкислородных расстояний с последующим расслаиванием структуры в трех направлениях. Показан механизм последовательного заполнения решетки LiNbO_3 протонами и вызываемое тем самым естественное формирование наноразмерной

модулированной структуры в нескольких кристаллографических направлениях. При расположении ионов H^+ в точках A_1 и A_2 возникает угловое несоответствие между матричной и протонной подрешетками с углом α между сторонами A_1A_2 и fe (рис. 11). При распределении протонов в точках A_1 и A_3 , а также A_1 и A_4 появляются несоответствия с углами β ($\alpha < \beta$) и γ ($\gamma < \beta < \alpha$) соответственно. Угол несоответствия ξ между сторонами A_1A_5 и fe равен 60° и подрешетки оказываются с одинаковой ориентацией. Следовательно, между этими подрешетками при попадании протонов в точки A_1 и A_5 структурное несоответствие и механические напряжения исчезают.

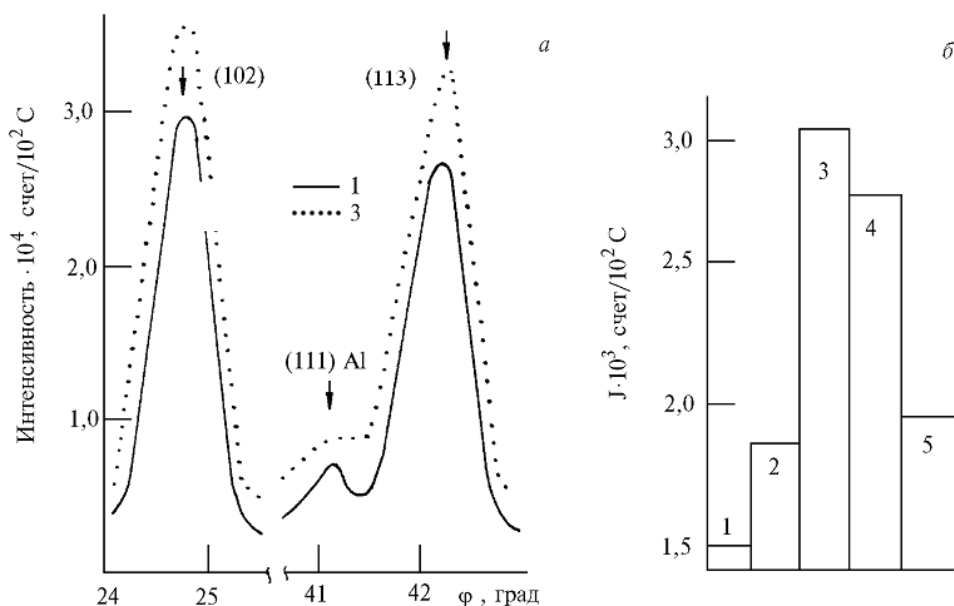


Рис. 10 Нейтронограмма порошкообразного $LiNbO_3$ ($d = 5\text{ мкм}$) (а) и изменение амплитуд некогерентного рассеяния (б) исходного (1), обработанного в среде H_2 при 823 К в течение 1 ч (2), расплаве C_6H_5COOH (3), с добавками Cu_2O (0,1) мол.% (4) и дополнительного отжига при 773 К в течение 0,5 ч (5)

Когда расстояние между соседними протонами становится равным A_1A_2 (nA_1A_2 , где $n=1, 2, \dots$), угловое несоответствие между подрешетками компенсируется появляющимися в слое упругими напряжениями. Этому способствуют изменения значений $R_{O \dots O}$ между протонно-связанными анионами O^{2-} .

Разориентация матричной и протонной подрешеток при одинаковой симметрии связана с несоответствием структур их электростатических полей, стремящихся одинаково сориентировать подрешетки. Увеличение концентрации ионов H^+ приводит к двум разнородно ориентированным в общей матрице структурам, каждая из которых обладает собственной устойчивостью. Устойчивость протонной подрешетки по отношению к сохраняющейся матричной сопровождается возникающими между ними структурными несоответствиями, реализуемыми разрушением последней.

Показано, что локализация протонов в двух различных по природе местах в LiNbO_3 и LiTaO_3 вызывает поглощение с отличными валентными колебаниями

О–Н-связей, причем полоса водородно-связанных подвижных протонсодержащих центров наиболее сильно проявляется для ориентаций, близких по нормали к плоскостям спайности. Для LiNbO_3 (среза 104), обработанного в течение 6 ч в расплаве $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ и отожженного при 240°C в течение 6 ч, широкая полоса с максимумом при $\sim 3280\text{ см}^{-1}$ имеет значительную интенсивность и ее правое крыло простирается до 2500 см^{-1} . Это связано с пространственной ориентацией водородно-связанных цепочек вдоль плоскостей спайности. Отжиг модифицированного LiNbO_3 при температурах выше $(290 \pm 5)^\circ\text{C}$ вызывает поглощение с максимумом 3506 см^{-1} , связанное с локализацией протонов в точках A_1 и A_5 (см. рис. 11). Синхронно с уменьшением количества водородно-связанных структурных элементов исчезают полосы в спектрах КР при 172 и 600 см^{-1} оксидов после отжига ($T > 380^\circ\text{C}$).

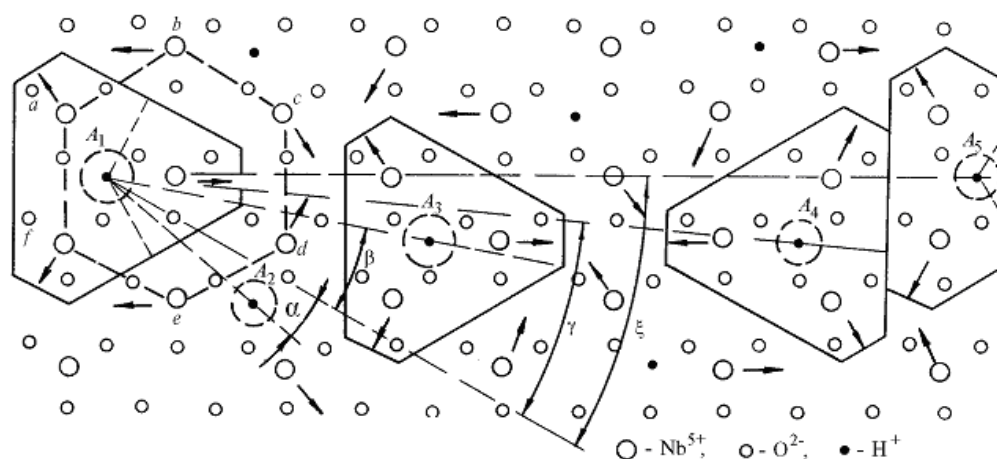


Рис. 11 Схема углов несоответствия между наномерной и матричной решетками в точках A_2 , A_3 , A_4 и A_5

Наблюдаемая в LiNbO_3 относительная неизменность кислородно-ниобиевого ковалентного остова подтверждается незначительными изменениями параметров элементарной ячейки после модифицирования и дополнительного отжига. Изменения касаются в основном подсистемы $(\text{Li}^+ - \text{H}^+)$, и поэтому характер решетчатых колебаний в наноразмерных слоях существенно не изменяется, несмотря на большую степень замещения ионов Li^+ на H^+ . Снижение количества водородно-связанных наноразмерных фрагментов тесно связано с трансформацией профилей распределения $\Delta n_e = f(x)$ из ступенчатого в градиентный. Помимо линий слоя и матрицы на дифракционных картинах модифицированного LiNbO_3 наблюдаются небольшие линии новой фазы (см. рис. 4). Проведенные рентгено- и нейтронографические исследования подтвердили образование в модифицированных слоях близкой к матричной протонной гексагональной подрешетки, когерентного рассеяния и увеличения объема элементарной ячейки. Также установле-

но существование на базе ромбической решетки сверхструктуры. На рис. 4 и таблице 3 представлены вид малоуглового рентгеновского рефлекса от ромбической сверхструктуры и значения его длины модуляции по различным кристаллографическим направлениям. Методом аппроксимаций рассчитаны размеры напряженных наноблоков новой фазы в модифицированных слоях по отношению к фазе подложки (см. табл. 3). По парам линий вдоль разных направлений и их полуширине рассчитаны размеры областей напряженного состояния и представлены значения микронапряжений, возникающих вдоль исследуемых направлений. Вдоль направлений (006), (300) микронапряжения больше, чем в направлении (104), и достигают значений 12,7 кг/мм². Установлена корреляция между упругими напряжениями на пластинах z- и y-срезов и значением Δn_e .

Протонная подрешетка способствует формированию устойчивых увеличенных межкислородных расстояний и, следовательно, геометрическому квантованию структуры в приповерхностном слое матрицы. Система наноблоков допускает одновременное совокупное вращение с взаимопроникновением их друг в друга и образованием сверхструктуры, специфической для данного кристаллографического типа.

Таблица 3 - Параметры ромбической сверхструктуры в модифицированном LiNbO₃

| Параметр | Направление <i>hkl</i> | | |
|---|------------------------|-------|-------|
| | (104) | (006) | (300) |
| Период модуляции Λ , нм | 22,3 | 2,9 | 17,0 |
| Размер областей когерентного рассеивания D , нм | 19,9 | 2,7 | 10,0 |
| Размер напряженных областей L , нм | 439,7 | 161,3 | 114,0 |
| Микронапряжения σ , кг/см ² | 2,1 | 12,7 | 11,5 |

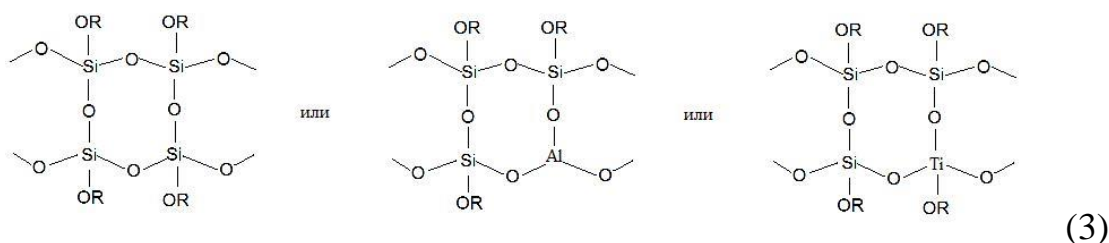
Высокая концентрация ионов Н⁺ в протонно-модифицированной области кристаллов с протонной подрешеткой дает возможность образования не только плотной сетки Н-связей, но и обратимых деформационных смещений центров ХА_n относительно друг друга. Это нашло экспериментальное подтверждение в оксидных ромбоэдрических плотноупакованных структурах, тетраэдрических полупроводниковых соединениях и сопровождается образованием упругонапряженных наноразмерных слоев, появлением новых низкочастотных фононных линий и изменением условий брэгговского отражения при рентгенодифракционных исследованиях. При развороте октаэдров NbO₆ на угол 1,2° упругие смещения в модифицированном LiNbO₃ носят обратимый характер.

В шестой главе представлены результаты экспериментальных исследований протонно-гидратационных процессов, происходящих в золь-гель-синтезе оксидных пленок элементов III–V групп периодической таблицы в зависимости от условий формирования пленкообразующих растворов и разных режимов термообработки. Исследовано влияние протонного модифицирования на изменение показателя преломления и прочность оксидных слоев и пленок. Предложен меха-

низ формирования оксидных слоев элементов III–V групп периодической таблицы, получаемых золь-гель-методом.

Для исследований готовились пленкообразующие растворы двухкомпонентных оксидных систем: $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{--Ta}_2\text{O}_5$, $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$, $\text{TiO}_2\text{--Nb}_2\text{O}_5$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ и трехкомпонентной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--MgO}$, приготовленные в спирто-водных растворах.

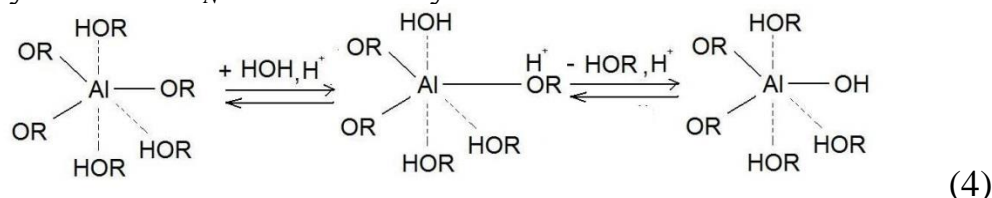
При гидролитической поликонденсации элементоорганических соединений III–V групп при кислотном катализе имеют место две конкурирующие реакции: реакция образования линейных или разветвленных полимеров и реакция образования циклов. Синтез полимеров с неорганическими цепями молекул, осуществляемый с помощью реакции гидролитической поликонденсации при использовании мономеров или прекурсоров с функциональностью больше 2 приводит преимущественно к циклическим и циклоразветвленным молекулам:



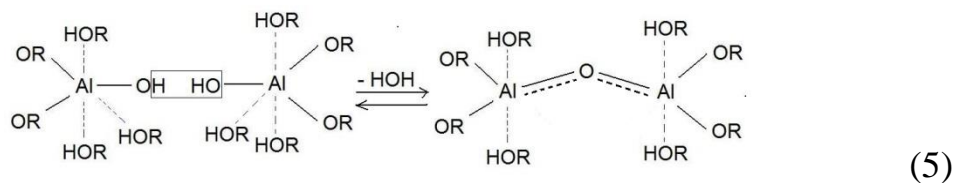
Элементы III–V групп, характеризующиеся наличием вакантных nd -орбиталей, способны акцептировать электроны от более электроотрицательного атома. При этом могут реализоваться два механизма такого взаимодействия при осуществлении золь-гель синтеза при частичном гидролизе алкоксидов и последующей их поликонденсации:

- увеличение координационного числа атома за счет образования донорно-акцепторных σ -связей p -орбиталей лигандов с d -орбиталями атома,
- повышение кратности связи $\text{Э} \leftrightarrow \text{O}$.

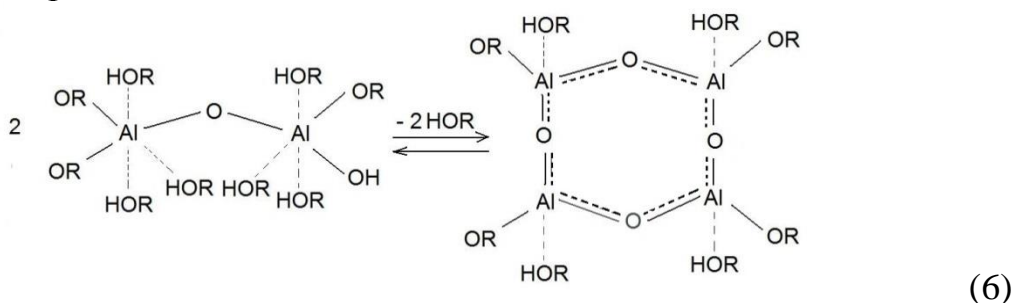
Первый механизм взаимодействия реализуется на начальной стадии частичного гидролиза и образуются мономеры с одной или двумя функциональными OH-группами по S_N2 – механизму



При образовании линейных димеров, тримеров и т. д. в результате гидролитической поликонденсации элементоорганических соединений III–V групп за счет d -орбиталей оксидообразующего элемента и делокализованных электронов неподеленных $2p$ - и $2s$ - пар кислорода возникает донорно-акцепторная связь ($d_\pi - p_\pi$), повышающая кратность связи и уменьшающая длину связи $\text{Э} - \text{O}$.



Поэтому образование ($d_{\pi} - p_{\pi}$)-связей между оксидообразующим элементом и кислородом в группах Э–О–Э и Э–О–Н значительно уменьшает возможность образовывать комплексы атомов оксидообразующих элементов с молекулами спирта, воды и т. д. Дальнейшая циклизация димеров, тримеров усиливает эту тенденцию и делает пленкообразующие растворы устойчивыми довольно продолжительное время.



Если создавать условия, при которых в результате частичного гидролиза алкоксидов металлов в кислой среде и дальнейшей поликонденсации продуктов их частичного гидролиза в системе будет поддерживаться функциональность ≥ 2 , то можно получить стабильные пленкообразующие коллоидные растворы, сохраняют пленкообразующие свойства от нескольких недель до нескольких месяцев. Указанная функциональность ≥ 2 легко достигается регулированием соотношения $f = \text{H}_2\text{O}/\text{Э}(\text{OR})_z$, концентрациями раствора и кислоты. При этом должно выполняться условие $1 < f < z$. Образование ($d_{\pi} - p_{\pi}$)-связей изменяет механизм гидролиза OR-групп циклических полимеров с S_N2 на S_N1 , скорость которого пропорциональна концентрации циклов в зольном растворе.

В связи с тем, что связь Э–О полярная, то циклы могут объединяться в мицеллы при помощи электростатических сил взаимодействия и образовывать блочно-иерархические структуры. Дисперсность мицелл также регулируется указанными параметрами.

Более качественные покрытия получают из разбавленных растворов. Но из-за маленькой толщины однослойных покрытий наносятся многослойные покрытия. В разбавленных пленкообразующих растворах, когда мицеллы окружены большим слоем дисперсионной среды, равновесие сдвинуто в сторону алкоголиза. При испарении растворителя на поверхности подложки равновесие реакции сдвигается в сторону гидролиза и происходит агрегация дисперсной фазы золя в гель за счет образования водородных и оксосвязей.

На стадии предварительной сушки происходит окончательный гидролиз при взаимодействии с парами воды, содержащимися в воздухе. Дальнейшая сушка

нанесенных покрытий с последующей термообработкой ведет к образованию оксидной пленки.

С использованием дисперсионных уравнений параболических и ступенчатых волноводов и развитых современных представлений аддитивного прогнозирования физико-химических свойств веществ и волноводных профильных исследований изучено получение пленок оксидных систем с варьируемым показателем преломления на поверхности и по толщине и способность к протонному модифицированию. Показана близкая к расчётным аддитивность рефрактивных вкладов в системах $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{--Ta}_2\text{O}_5$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$ при получении пленок из оксидов элементов III-IV групп периодической таблицы с заданным распределением показателя преломления по толщине и на поверхности. Показано влияние условий нанесения, соотношения оксидных компонентов и протонирования на распределение показателя преломления.

В последнем разделе этой главы выявлены закономерности влияния протонирования на устойчивость пленок оксидных систем к агрессивным средам. Установлено, что протонирование в расплаве $\text{C}_6\text{H}_6\text{COOH}$ при 180°C имеет неоднозначное действие. В пленках оксидных систем и разном соотношении компонент протонное модифицирование может сопровождается неизменностью оптических параметров, увеличением показателя преломления или разрушением поверхности. Повышение показателя преломления характеризовало устойчивость пленок к разрушению, что связано, по-видимому, с увеличением концентрации H^+ , поляризационных состояний и отсутствием гидратации. Неизменность оптических параметров пленок после модифицирования также можно связать с их повышенной химической прочностью. Установление корреляционной зависимости между протонированием оксидных покрытий с их химической стойкостью и механической прочностью легло в основу разработки методики определения влагопрочности пленочных и оптических многослойных покрытий, обеспечивающая экспрессность и замену испытаний на химическую и механическую прочность. Вместо действующей на оптико-механических предприятиях методики по ОСТ-1901-85, где влагопрочность покрытий определяется в течение 10 суток, разработан способ обработки оптических изделий в безводной протонсодержащей среде при температурах от 120 до 200°C 15 мин с последующим визуальным контролем нарушений. Для деталей с покрытиями, относящихся к 0, I, II группам механической прочности (ОСТ-1901-85) разработанная методика обеспечивает контроль химической прочности вместо контроля прочности к уксусной кислоте. Получена хорошая корреляция с прочностными испытаниями при механическом истирании. Наличие следов травления в 90% случаев коррелирует с низкой механической прочностью покрытий. Разработанный экспрессный метод определения прочностных свойств пленок и многослойных покрытий заменяет все влаго-, химо- и механопрочностные испытания без деграционных изменений с течением времени. Внедрение данной методики прочностных испытаний позволяет осуществить 100% контроль и увеличить выход годной продукции.

Главной целью практического приложения положений и выводов работы является многоплановое решение задач получения тонкослойных и пленочных материалов на основе анион-дефицитных оксидов с комплексом заданных свойств, для которых применение модифицирующего действия приповерхностного протонирования и повышение прочностных свойств целесообразно и дает значительный эффект. Разработанная технология пленок оксидных систем дала возможность создания волноводов с регулируемым профилем показателя преломления и способствовала разработке эффективных путей совмещения с пленочными детектирующими структурами на Si и LiNbO₃.

Практическая реализация золь-гель метода получения оксидных волноводных пленок позволила получить α -Al₂O₃ с блочно-иерархической структурой, обладающего уникальными механическими свойствами при значительно низких температурах по сравнению с традиционным методом.

В заключении обобщены основные выводы и результаты исследования.

В приложении помещены материалы, касающиеся практического использования полученных результатов исследования.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Значительные изменения оптических и механических свойств протонированных слоев LiNbO₃, LiTaO₃, Ba₂NaNb₅O₁₅ при обработке в расплавах органических кислот и водных растворах HCl и H₂SO₄ со ступенчатой внутренней границей раздела инициируются образованием приповерхностных упорядоченных наноструктур. Используя методы элементного и спектрального анализа, отражающие уровень концентрирования ионов H⁺ на необходимую глубину и распространение волноводного света с высоким наведенным показателем преломления в полученных слоях в сочетании с поляризационной спектроскопией и данными дифракции рентгеновских лучей, тепловых нейтронов и электронной микроскопии позволяют с достаточной степенью надежности выделять экспериментальные результаты приповерхностного слоя от объема материала.

2. Изучением закономерности изменения твердофазных взаимодействий и формирования метастабильных протонсодержащих фаз H_xLi_{1-x}NbO₃, H_xLi_{1-x}TaO₃ выявлены основные механизмы проявления протонного модифицирования приповерхностных слоев LiNbO₃, LiTaO₃, Ba₂NaNb₅O₁₅ и тонкопленочных покрытий из оксидов элементов III–V групп с гексагональной плотнейшей упаковкой кислорода при обработке в расплавах органических кислот и водных растворах HCl и H₂SO₄ при температурах до 250 °С, проявляющееся в:

- протонировании до концентрации $1,49 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ и глубиной 10 мкм;
- образовании в протонообменном слое упорядоченной протонсодержащей гексагональной подрешетки из периодически распределенных примесных ОН-групп;

- недиффузионным концентрационным профилем распределения ионов H^+ по толщине слоя;
- образовании двух типов дефектных протонсодержащих центров: локализованных и делокализованных на атомах кислорода кислородной подрешетки;
- наличия сопутствующего приповерхностного легирования одно- и двухвалентными ионами Na^+ , K^+ , Cu^+ , Tl^+ , Be^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} и Sr^{2+} .

3. Ступенчатый концентрационный профиль распределения ионов H^+ по толщине протонированных слоев является результатом большого различия коэффициентов диффузии ионов H^+ и Li^+ ($D_{H^+} \gg D_{Li^+}$). Высокой подвижности H^+ в оксидной подрешетке $LiNbO_3$ способствует образование непрерывной сетки водородных связей с межкислородными расстояниями $d_{O...O} = 0,280 - 0,285$ нм на наклоненных к Z-оси ребрам октаэдров NbO_6 .

4. Исследование закономерностей образования протонномодифицированных слоев при протонной имплантации показало, что облучение пластин $LiNbO_3$ наносекундными протонными пучками с высокой плотностью мощности ($E=120-250$ кэВ; I до 80 А/см², $t = 20-100$ нс) приводит в зависимости от количества импульсов к увеличению концентрации протонов на глубину до 2 мкм без заметных нарушений поверхности и наблюдается формирование отчетливой ступенчатой внутренней границы слой-объем и спаданию концентрации H^+ в сторону внешней поверхности.

5. Структурными методами исследования показано, что в протонированном слое локализация протонов сопровождается изменением межкислородных расстояний, укрупнением элементарной ячейки и переходом к ромбической фазе. Обладая максимальной кристаллохимической активностью, протоны в соответствии с особенностями эквипотенциальных картин своих неравновесных электростатических полей создают гексагональную решетку. Наблюдаемое на нейтронограммах протонированного $LiNbO_3$ возрастание интегральной интенсивности рефлексов (102), (103), (116) связано с упорядочением протонов на атомах кислорода кристаллической решетки исходной фазы. При концентрации протонов $\geq 2 \cdot 10^{22}$ см⁻³ заметному повреждению подвергаются близкие по ориентации к одной из плоскостей спайности области.

6. Методом ИК поляризационной спектроскопии показано, что локализация ионов H^+ в двух различных по природе местах в $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ вызывает поглощение с отличными валентными колебаниями O-H- связей, причем полоса водородно-связанных подвижных центров наиболее сильно проявляется для ориентаций, близких по нормали к плоскостям спайности. Для $LiNbO_3$ (104), обработанного в течение 6 ч в расплаве C_6H_5COOH и отожженного при $240^\circ C$ в течение 6 ч, широкая полоса с максимумом при ~ 3280 см⁻¹ имеет значительную интенсивность и ее правое крыло простирается до 2500 см⁻¹. Это связано с пространственной ориентацией водородно-связанных фрагментов O-H...O параллельно плоскостям спайности.

7. Свойства приповерхностных нарушенных слоев тесно связаны с природой образующихся дефектных центров, возникающих в результате повышенной концентрации вакансий в катионной подрешетке при механической обработке. Методом ядер отдачи установлено частичное протонирование и модифицирование нарушенных слоев в приповерхностной области LiNbO_3 и LiTaO_3 после механической обработки, облегченное сопутствующим ионным обменом $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$ и предпочтительным распространением вдоль плоскости спайности. С помощью метода масс-спектрометрии вторичных ионов показано влияние режимов механической обработки оксидов в протонсодержащих средах на формирование внутренней границы раздела с объемом и сопутствующее протонному модифицированию легирование нарушенных слоев ионами Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Fe^{2+} .

8. Для устранения влияния фазовых переходов и снижения температуры легирования кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 и других оксидов разработана протонно-ионная технология легирования, заключающаяся в обработке в расплавах органических кислот с добавками солей одно – и двух валентных ионов при температуре 240 °С. Установлены кинетические закономерности формирования легированных слоев и природа образующихся протонсодержащих дефектных центров. Исследовано влияние приповерхностного протонно-ионного легирования на модовые спектральные характеристики полученных волноводов и условия формирования внутренней границы с объемом.

9. На основе динамической модели ромбоэдрических перестроек и взаимодействия гексагональной протонной подрешеткой с материнской кристаллической структурой развита картина структурного упорядочения устойчивых протонсодержащих дефектных центров и показаны пути создания объемных субструктур. Из комплексных волноводных, спектральных, рентгено - и нейтронографических исследований определены параметры субструктур в модифицированных слоях протонированных LiNbO_3 и LiTaO_3 различных ориентаций.

10. На основе развития теории диэлектрических смесей и концепции протонно-ионного модифицирования с использованием дисперсионных уравнений параболических и ступенчатых волноводов показана близкая к расчетным аддитивность рефрактивных вкладов в системах $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$, $\text{SiO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ при получении однослойных и многослойных оксидных покрытий элементов III-V групп периодической таблицы с заданными значениями изменения профиля показателя преломления по толщине от прямоугольного до параболического и способность их при определенных соотношениях компонент к протонированию и модифицированию.

11. Золь-гель синтез, при исключении гидратационных процессов, формирует блочную иерархическую многоуровневую структуру. В Al_2O_3 такая многоуровневость приводит к подвижности блоков протонсодержащих структурных элементов на каждом из структурных уровней, повышенной пластичности и, как следствие, понижению температуры его получения.

12. Эффект протонирования зависит от соотношения оксидных компонент и достигает 2×10^{19} см⁻³ в пленках TiO₂ – Nb₂O₅. В пленках с низкой механической прочностью протонирование сопровождается гидратацией и разрушением, что способствовало созданию экспресс метода контроля их влагонепроницаемости и установления корреляции с механическими прочностными свойствами.

13. Установлено, что протонное модифицирование является кинетически заторможенной стадией гидратации и механо-химического разрушения оксидов, которые развиваются в местах выхода на поверхность плоскостей спайности механически нарушенных участков пленок. Показана картина механо-химического разрушения модифицированных оксидов различных ориентаций, происходящего посредством выкалывания фрагментов вдоль плоскостей спайности.

14. Достигнутый широкий круг практических результатов при разработке новых тонкослойных и пленочных материалов на основе LiNbO₃, LiTaO₃, Ba₂NaNb₅O₁₅ и оксидов элементов III-V групп периодической таблицы обеспечивается реализацией научных положений работы в области прогнозирования модифицирующего действия приповерхностного протонирования оксидов с гексагональной плотнейшей упаковкой кислорода, управления оптическими и прочностными свойствами, формирования наноструктур, приповерхностного упорядочения и протонно-ионного легирования.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ В изданиях, индексируемых в международных базах данных Scopus или Web of Science

1. **Borodin Yu.V.** Al₂O₃ produced by the sol-gel method for microcomposite ceramics / A.N. Sergeev, V.I. Vereshchagin, V.V. Evstigneev, **Yu.V. Borodin**, A.A. Vikharev // Glass and Ceramics. – 1998. – V. 55 (9-10). – P. 288–289.
2. **Borodin Yu.V.** Determination of the wet strength of oxide coatings on glass / N.A. Sergeev, B.S. Semukhin, **Yu.V. Borodin** // Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika). – 1998. – V. 55 (9-10). – P. 303–304.
3. **Borodin Yu.V.** Boron nitride for microcomposite ceramics produced by proton-carbon treatment / B.S. Semukhin, V.I. Vereshchagin, M.A. Sergeev, **Yu.V. Borodin**, I.V. Zakharov // Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika). – 1999. – V. 56 (5-6). – P. 187–189.
4. **Borodin Yu.V.** Computer simulation of microcomposite ceramics with high transcrystalline mobility / V.I. Vereshchagin, M.A. Sergeev, **Yu.V. Borodin**, O.G. Shevelev // Refractories and Industrial Ceramics. – 1999. – V. 40(9-10). – P. 429–432.

5. **Borodin Y.V.** Boron nitride with packets of nanotubes for microcomposite ceramics / V.I. Vereshchagin, M.A. Sergeev, B.S. Semukhin, **Y.V. Borodin** // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2000. – V. 41(11-12). – P. 440–443.
6. **Borodin Yu.V.** Inhomogeneity and mesostructure of oxide coating on glass / N.A. Sergeev, **Yu.V. Borodin**, M.N. Frolova // *Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika)*. – 2000. – V. 57 (5-6). – P. 205–206.
7. **Borodin Y. V.** Nanomodified Strengthening of Oxide Materials / Y. V. Borodin // *Journal of iron and steel research international*. – 2010. – Vol. 17. Supplement 1. – P.122–125.
8. **Borodin Y.V.** Low-temperature nanodoping of protonated LiNbO₃ crystals by univalent ions / Y.V. Borodin // *Technical Physics*. – 2015. – V. 60(1). – P. 107–111.
9. **Borodin Y.** The effect of protonation on structural modification in layers / **Y. Borodin**, T. Zadorozhnaya, S. Ghyngazov // *Materials Science Forum*. – 2019, 942. – P. 21–29.
10. **Borodin Y.** Simulation of structural transformations in modified near-surface layers of crystals / **Y. Borodin**, A. Mantina // *Materials Science Forum*. – 2019, 970. – P. 276–282.
11. **Borodin Y.V.** Structural Organization of Nanocomposite Crystals / **Y.V. Borodin**, S.A. Ghyngazov, A.P. Klishin // *Russian Physics Journal*. – 2019. – V. 61(10). – P. 1887–1893.
12. **Borodin, Y.V.** Formation of Structural-Phase States in Alumina Ceramics VK-95 by Sintering in a Constant Magnetic Field / A.P. Klishin, S.V. Rudnev, S.A. Ghyngazov, V.I. Vereschagin, **Y.V. Borodin** // *Russian Physics Journal*. – 2019. – V. 62(2). – P. 378–381.
13. **Borodin Y.V.** Spectroscopy of nanoscale crystalline structural elements / **Y.V. Borodin**, K.V. Sysolov, V.R. Rande, G.V. Vavilova, O. Starý // *Bulletin of the University of Karaganda – Physics*. — 2020. — V. 99(3). — P. 46–53. DOI 10.31489/2020Ph3/46-53.
14. **Borodin Yury** Method of Polarizing Infrared Spectroscopy for Studying the Orientation of Protons in Protonated Crystals / **Yury Borodin** In: I. V. Minin et al. (eds.), *Progress in Material Science and Engineering, Studies in Systems, Decision and Control* (Springer Nature Switzerland AG, 2021). – V.351. – P.179–186. DOI 10.1007/978-3-030-68103-6_16.

В российских изданиях из перечня ВАК РФ

15. **Бородин Ю. В.** Исследование наноконпозиционной структуры полученного из золь-гель растворов Al₂O₃ / **Ю. В. Бородин** // *Вектор науки Тольяттинского государственного университета*. – 2011 – №. 2(16). – С. 55–56.
16. **Бородин Ю.В.** Исследование наноконпозиционной структуры материалов рентгенографическим методом [Электронный ресурс] / **Ю. В. Бородин**, В. Ф. Мышкин, В. А. Хан // *Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный*

журнал Куб ГАУ) / Кубанский государственный аграрный университет. – 2011. – № 72 (08). – [С.17–23]. – Заглавие с титульного листа. – Свободный доступ из сети Интернет. – Доступ по договору с организацией-держателем ресурса. – Adobe Reader. Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2011/08/pdf/24.pdf>
<http://elibrary.ru/item.asp?id=17034975>.

17. **Бородин Ю.В.** Эллипсометрические исследования нанокomпозиционной структуры оксидных покрытий [Электронный ресурс] / **Ю. В. Бородин**, В. Ф. Мышкин, В. А. Хан // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал Куб ГАУ) / Кубанский государственный аграрный университет. – 2011. – № 72 (08). – [С.1–5]. – Заглавие с титульного листа. – Свободный доступ из сети Интернет. – Доступ по договору с организацией-держателем ресурса. – Adobe Reader. Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2011/08/pdf/25.pdf>
<http://elibrary.ru/item.asp?id=17034973>.
18. **Бородин Ю.В.** Исследование нанокomпозиционной структуры пленок $Al_2O_3-TiO_2$ методом волнового распространения света / **Ю. В. Бородин**, А. Нкубе // Контроль. Диагностика. – 2012 – №. 13 – С. 190–191.
19. **Бородин Ю.В.** Диагностика диаспороподобной структуры $AlOOH$, полученного по золь-гель технологии / **Ю.В. Бородин**, К.С. Скорюпина // Контроль. Диагностика. – 2013. – № 13. – С. 78-79.

Публикации по итогам конференций в изданиях, индексируемых Scopus и Web of Science

20. **Borodin Yu. V.** Impact of nanosecond proton beam processing on nanoblocks of copper [Electronic resource] / Yu. V. Borodin A.Y. Mantina // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – Vol. 168 : Radiation-Thermal Effects and Processes in Inorganic Materials (RTEP2016). – [012101, 4 p.]. – Title screen. – Свободный доступ из сети Интернет. Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/168/1/012101>
<http://earchive.tpu.ru/handle/11683/37780>.

Авторское свидетельство

21. А.С. № 1762597 СССР, кл. С 30 В 31/04, 29/30. Способ легирования монокристаллов литийсодержащих оксидных соединений медью // **Бородин Ю.В.**, Верещагин В.И. и др. № 4844733/26; заявлено 02.07.90; опубл. 15.05.92.

Монография

22. **Бородин Ю.В.** Нанокomпозиционные структуры в тонком слое. Монография / **Ю.В. Бородин**, М.Э. Гусельников, А.Н. Сергеев. – Томск, Изд-во ТПУ, 2007. – 104 с.