

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЙ РОСТ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ТАНТАЛЕ

тельно, увеличивает подвижность и скорость разряда ионов. При этом поле, действующее в объеме пленки при данном токе, определяется объемными свойствами оксида, а не свойствами границы раздела. Высокая подвижность ионов способствует их локализации в соответствующих местах кристаллической решетки оксида тантала и служит предпосылкой образования пленки с более плотной структурой.

Зависимости, представленные на рис.2, по своему характеру также укладываются в рамки приведенных выше объяснений.

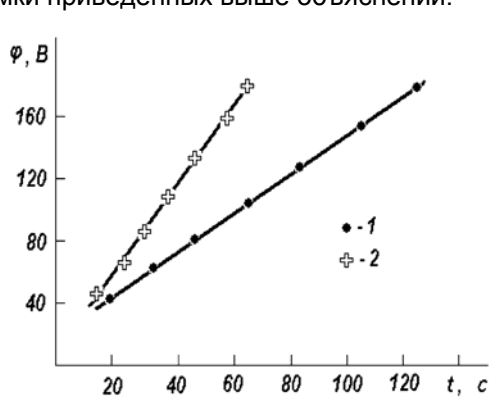


Рисунок 2 — Зависимость напряжения на границе оксид-электролит от времени оксидирования без освещения светом (1) и при освещении ультрафиолетовым светом (2)

Напряжение на границе раздела оксид-электролит пропорционально толщине растущей пленки. Если исходить из этого, многократно подтвержденного экспериментального факта, то скорость фотоиндуцированного роста заметно превышает скорость роста оксидного слоя в условиях отсутствия ультрафиолетового облучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовано явление фотоиндуцированного роста анодных оксидных пленок на тантале. Анализ интерференционной окраски, а также изучение свойств пленок в месте освещения их ультрафиолетовым светом показало, что свет стимулирует рост пленок. Это подтверждают опыты по измерению микротвердости для образцов, оксидированных без освещения, и образцов, оксидированных при освещении ультрафиолетовым светом, в зависимости от прилагаемой нагрузки, а также опыты по измерению зависимости напряжения на границе оксид-электролит от времени оксидирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юнг Л. Анодные оксидные пленки. — Л.: Энергия, 1967. — С. 218.
2. Тареев Б.М., Лернер М.М. Оксидная изоляция. — М., Энергия, 1975. — С.325.
3. Хасс Г., Тун Р.Э. Физика тонких пленок. Т.4. — М.: Мир, 1970. — С.168.

ТЕРМОИНЦИПИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ С ТЕРМОХРОМНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Т.Г. Черкасова, К.В. Мезенцев

Изучена возможность промышленного освоения технологии термохромных лакокрасочных материалов (ЛКМ), содержащих пигменты на основе координационных соединений металлов. Исследованы структурные превращения пигментов в твёрдой фазе. Проанализировано взаимное влияние основных и модифицирующих компонентов ЛКМ, а также различных технологических приёмов получения композиций с целью разработки унифицированной технологии получения термохромных ЛКМ обратимого и необратимого действия.

ВВЕДЕНИЕ

Отечественным производителям лакокрасочных материалов сложно конкурировать с зарубежными производителями по assor-

тименту и качеству выпускаемой продукции. К сожалению, ассортимент отечественного сырьевого рынка, особенно пигментов, пока ещё не отвечает растущим потребностям

производителей. Рынок российских пигментов насыщен дешёвыми материалами, удовлетворяющими массовый спрос, и отличается недостаточной стабильностью. Конкуренцию импортным материалам могут составить ЛКМ специального назначения:

- антикоррозионные,
- светоотражающие,
- термочувствительные и др. [1].

Термочувствительные пигменты служат химическими сенсорами в термоиндикаторных устройствах, которые используются для визуального контроля теплового режима [2]. Метод индикации температуры с помощью тонкоплёночных термочувствительных покрытий

- позволяет быстро и достаточно точно контролировать, а в ряде случаев регулировать, температурные колебания в широких пределах,

- не требует сложных операций и дорогостоящей измерительной аппаратуры,

- позволяет измерять температуру труднодоступных поверхностей любой формы и величины,

- пригоден для непосредственного измерения температурного поля и распределения тепловых нагрузок.

Создание термохромных ЛКМ сводится к разработке дешёвых, экономичных и экологически безвредных составов, доступных для серийного производства, удобных в обращении и обладающих благоприятными техническими характеристиками. Наиболее обширную группу пигментов для ЛКМ составляют термохимические пигменты, изменение цвета которых происходит за счёт того или иного химического превращения компонентов. Эти изменения окраски могут происходить быстро или медленно, обратимо или необратимо.

Цвет и температура перехода зависят, прежде всего, от химического состава пигментов. Перспективность использования координационных соединений металлов, в частности, хрома (III), никеля (II), меди (I, II), с органическими и неорганическими лигандами в качестве термочувствительных пигментов обсуждалась ранее в работах [3-4].

В настоящее время развитие этого направления связано с изучением физико-химических процессов, происходящих в твёрдой матрице в результате температурного воздействия. Использование теоретических и практических разработок по созданию, исследованию и адаптации новых полифункциональных материалов позволит расширить ассортимент термочувствительных составов

и в скором времени решить актуальную задачу повышения надёжности термохимических измерений [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование структурных превращений в твёрдофазных системах аналогичных по составу промышленным ЛКМ выполняли с использованием специально синтезированных для этой цели пигментов на основе координационных соединений металлов [6-7].

Синтез изотиоцианатных комплексов с различными азот-, кислород- и серосодержащими органическими лигандами проводили из водных или водно-органических систем. Получены комплексные соединения катионного и анионного типа, с одной или двумя координационными сферами, представляющие собой мелкокристаллические окрашенные порошкообразные материалы, устойчивые при хранении. Введение органической компоненты в состав комплексов позволило проследить её влияние на изменение физико-химических свойств и расширить представления о возможных причинах термохромных превращений.

Соединения изучены методами электронной, ИК-, масс- и ЭПР-спектроскопии, магнетохимического, дифференциально-термического, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов, определены их некоторые физические константы.

В ходе исследований оценивалось влияние основных и различных модифицирующих (структурирующих, связующих, пластифицирующих, отверждающих) компонентов термоиндикаторных составов ЛКМ самостоятельно и в различном сочетании, а также различных технологических приёмов получения термохромных композиций с целью разработки унифицированной технологии получения термохромных ЛКМ обратимого и необратимого действия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование термических превращений комплексов металлов методами термogravиметрии, рентгенографии и масс-спектроскопии позволило установить закономерности изменения состава, структуры и свойств соединений в зависимости от природы комплексообразователей и лигандов, изучить кинетику разложения и определить состав газовой фазы и твёрдых продуктов термоллиза.

ТЕРМОИНИЦИИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ С ТЕРМОХРОМНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Термическое поведение комплексов определяется их составом и строением [8]. Так установлено, что начальной стадией термолитиза ионных соединений состава $(\text{Kat})_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (Kat – азот- и кислородсодержащие органические катионы) является деструкция катионных частей. Выше 180 °C в масс-спектрах преобладают ионы CS_2^+ (76 M), S_2^+ (64 M) и S^+ (32 M). Гетеробиметаллические соединения состава $[\text{M}(\text{L})_n][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (M – катионы редкоземельных элементов, L – азот-, кислород- и серосодержащие лиганды, $n=6-8$) обратимо изменяют окраску при нагревании до 125-220 °C, вследствие термической изомеризации, обусловленной лигандным обменом. При более высокой температуре происходит разложение изомеризованных продуктов: в газовой фазе регистрируются преимущественно молекулы CS_2 , $\text{S}(\text{CN})_2$ и ионы CH_3NCS^+ (73 M), $(\text{CH}_3)_2\text{S}_n^+$. Смешанные мостиковые соединения составов $[\text{M}_3(\text{SCN})_6\text{Cr}]$ и $[(\text{L})_n\text{M}(\text{SCN})_6\text{Cr}]$ (M – катионы тяжёлых металлов, L – азот-, кислород- и серосодержащие лиганды, $n=2-4$) термически наиболее устойчивы. Температуры начала разложения составляют 275-300 °C. Твёрдые продукты, образующиеся при разложении комплексов на воздухе, представляют собой смесь оксидов металлов.

Температура термохромного перехода является функцией скорости нагревания или охлаждения и для одного и того же вещества изменяется незначительно. Обратимое изменение окраски вызвано нарушением фазового равновесия между модификациями пигментов с различной термодинамической устойчивостью. Например, для псевдогалогенидных комплексов хрома было установлено существование близких по составу и строению модификаций, относящихся к различным структурным мотивам [9-10]. Необратимое изменение окраски практически всегда является следствием разложения вещества или удаления одной из фаз в процессе фазового перехода. В то же время, температура, характеризующая термохромный переход, может значительно изменяться при диспергировании вещества в твёрдой матрице или при смешивании с другими веществами в процессе изготовления ЛКМ.

Перечень неорганических пигментов, применяемых в производстве цветowych индикаторных композиций, довольно обширен. Ещё обширнее ассортимент вспомогательных материалов и компонентов. Разнообразие практических требований к свойствам применяемых материалов требует постоян-

ного совершенствования технологии производства пигментов и создания новых композиций с учётом специфики эксплуатации промышленных объектов.

Чувствительность покрытий к температурным воздействиям зависит от их теплопроводности и скорости протекания химических и физических процессов в тонком слое термохромного материала. Поэтому термохромные композиции должны иметь высокие коэффициенты тепло- и теплопроводности, малую теплоёмкость и низкий коэффициент теплового линейного (или объёмного) расширения. Теплофизические и спектральные свойства термopигментов и термокомпозиций напрямую зависят от формы выпуска термоиндикатора: термopорошок, термopокраска, термopлак, термopаста, термopкарандаш.

Технологические операции, связанные с диспергированием пигментов в твёрдой матрице или суспендированием в подходящей системе наполнителей, связующих и растворителей существенно сказываются на характеристиках термopереходов, что почти всегда приводит к нестабильности результатов измерений, а, следовательно, снижает качество выполнения измерительных операций.

Столь существенный недостаток в значительной степени осложняет процесс производства термоиндикаторных композиций, так как из-за необходимости формирования сильнопигментированных многокомпонентных полимерных составов с низкомолекулярными примесями теплофизические свойства композиций снижаются, и возникает необходимость дополнительного контроля этих свойств на промежуточных и конечном этапах производства, что является нежелательным.

Свойства пигментов ЛКМ определяются, прежде всего, их химическим составом и структурой. Однако, как показали сравнительные испытания, цветовые характеристики и укрывистость ЛКМ одинакового состава зависят от дисперсности пигментов и степени агрегации первичных частиц. Первичные частицы, образуемые при тонком “сухом” помоле кристаллических материалов, способны взаимодействовать между собой и связующими, образуя агрегаты переменного состава и сложные агломераты.

Из-за высоких адгезионных сил, действующих между кристаллитами, агрегаты не разрушаются при измельчении или последующем растворении и не имеют внутренней поверхности, способной к адсорбции. При “мокром” помоле такие образования как агре-

гаты и агломераты удаётся разрушить. Тогда при диспергировании пигментов в системе модифицирующих и структурирующих компонентов расслаивания не происходит и стабильность систем повышается.

Размер частиц является важнейшим показателем, определяющим качественные характеристики пигментов. Во всех случаях из осаждённых пигментов и систем микродисперсных наполнителей были получены термостойкие образцы ЛКМ с наилучшими эксплуатационными характеристиками.

При изучении составов с различной степенью пигментации установлено, что увеличение содержания наполнителей резко снижает реологические характеристики получаемых пигментных паст и порошков. В меньшей степени это относится к термостойким. Микробаритовые и микрокальцитовые наполнители вследствие особенностей кристаллической решётки минералов характеризуются не только геометрической анизотропностью частиц, но и достаточно высокой химической инертностью. Они представляют собой агрегаты пластинчатого или игольчатого строения, что объясняет их неизомерную структуру. Оксидный титановый наполнитель характеризуется наилучшими физико-механическими и технологическими свойствами, а также декоративными и защитными свойствами из всех испытанных материалов, и содержит частицы глобулярного строения.

Разная твёрдость материалов наряду с различными дисперсностью, маслоёмкостью, спектрально-колористическими показателями позволяют регулировать состав производимых ЛКМ в соответствии со степенью измельчения наполнителей. Повышению качества способствуют

- более тонкое измельчение материала наполнителя,
- чередование операций измельчения, классификации и отжига наполнителей.

Эти операции способствуют увеличению удельной поверхности активных наполнителей, росту свободной поверхностной энергии и энергии адгезии наполнителей и связующих.

Высокая степень упаковки твёрдой фазы позволяет снизить расход плёнообразователей и связующих на лаковой основе. Добавка полиамидной смолы в качестве отвердителя повышает седиментационную устойчивость порошков и паст и улучшает реологические характеристики ЛКМ при производстве и в процессе нанесения на подложку. В целом создание высоконаполненных износостойких

материалов способствует снижению затрат на производство продукции и повышению её конкурентоспособности.

Связующие на основе эпоксидных смол и полиамидов сочетают в себе высокие прочностные, диэлектрические, теплофизические, адгезионные и другие свойства, которые улучшают качество тонкоплёночных термостойких покрытий.

Выбор отвердителя во многом определяет температурно-временные условия переработки термочувствительных красок и паст, их жизнеспособность и реологические свойства. Пентафталевые лаки типа ПФ-060, также как использованные в производстве смолы типа Л-19 и ЭПК-11 в соответствующем растворителе показали удовлетворительную совместимость с твёрдофазными компонентами термоиндикаторных составов, хорошие физико-механические свойства (эластичность, твёрдость, адгезию), быстрое высыхание (менее 30 минут) при однократном нанесении слоя покрытия. Температура стеклования составов составила от 30 до 65 °С (оптимальная температура стеклования 45-60 °С).

Современные тенденции развития технологии термоиндикаторных материалов направлены на усовершенствование термочувствительных составов, оптимизацию технологии их изготовления и повышение точности измерения.

Нами экспериментально подтверждено, что модернизированная технология термопигментов на основе координационных соединений позволяет получать материалы как в твёрдом, так и вязко-текучем состоянии. Получаемые материалы могут выступать в роли чувствительных элементов обратимых или квазиобратимых термоиндикаторов, имеющих несколько цветовых переходов. Приготовление материалов происходит в одну-две стадии, в результате чего технология их получения является более энерго- и трудоэкономичной. Основными операциями являются: приготовление растворов и осаждение комплексов в виде мелкодисперсных порошков, фильтрация и сушка пигментов, получение термоиндикаторных композиций требуемого состава и формы.

Реализуемость технологии обеспечивается её сравнительной простотой и доступностью сырья. В качестве сырья для приготовления термочувствительных составов используются химические вещества и материалы, выпускаемые серийно отечественными производителями. Технология синтеза пигментов, изучения их состава, физико-

ТЕРМОИНЦИПИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ С ТЕРМОХРОМНЫМИ СВОЙСТВАМИ

химических свойств и эксплуатационных характеристик предусматривает применение стандартных операций, устройств, лабораторного оборудования и методического обеспечения.

В целом технология производства термочувствительных ЛКМ мало чем отличается от технологии других ЛКМ и не является более энерго- и трудозатратной. Вместе с тем, разрабатываемая технология достаточно гибкая в аппаратурном оформлении и позволяет получать широкий ассортимент термоиндикаторных покрытий различного состава, формы и диапазона действия при сохранении малых масштабов производства.

Рынок термохромных ЛКМ в настоящее время не насыщен и постоянно растет. Оценив состояние рынка, следует ожидать, что новые материалы, по своим техническим свойствам и эксплуатационным характеристикам в скором времени обеспечат устойчивую конкуренцию на рынке и найдут своего потребителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе лабораторных исследований авторами были получены и испытаны новые композиции термочувствительных пигментов на основе координационных соединений металлов с органическими и неорганическими лигандами, обладающие заданными физико-химическими свойствами.

Полученные композиции являются перспективными в практическом плане материалами, так как обладают комплексом уникальных свойств, главные из которых:

- яркая окраска пигментов и чёткие температуры переходов;
- способность обратимо изменять окраску при определённой температуре, диапазон изменения температуры зависит от состава композиции и охватывает область от 45 до 220 °С;
- устойчивость при хранении длительный период времени и термическая стабильность в условиях эксплуатации;
- отсутствие составляющих, обладающих токсичностью и агрессивностью по отношению к поверхности контролируемого материала;
- возможность измерения температуры труднодоступных поверхностей любой формы и величины, непосредственное измерение температурного поля и распределения тепловых нагрузок;

- растворимость в органических растворителях и индифферентность к наиболее часто применяемым наполнителям и связующим;

- долговечность термочувствительного покрытия;

- экологическая чистота материалов, безопасность в процессе изготовления и эксплуатации, исключение специальных мероприятий по утилизации.

Свойства разрабатываемых материалов обуславливают перспективу их применения в качестве термочувствительных пигментов для синтетических ЛКМ. Открываются широкие возможности для исследования тепловых явлений и процессов на предприятиях химической и нефтехимической промышленности, машиностроительного и топливно-энергетического комплекса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ламбрев В.Г., Стокозенко В.Н. Российский рынок ЛКМ // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2005. – № 1-2. – С. 4-8.
2. Абрамович Б.Г. Термоиндикаторы и их применение. – М.: Энергия, 1972. – 224 с.
3. Черкасова Т.Г., Мезенцев К.В. Новые обратимые термохимические индикаторы // Вестник ЗСО РАЕН. – 2000. – Вып. 3. – С.112-115.
4. Мезенцев К.В. Изучение особенностей термохромных превращений изотиоцианатных комплексов хрома (III) // Физико-химические процессы в неорганических материалах. Матер. VIII Международ. конф. – Кемерово, 2001. – С. 118.
5. Черкасова Т.Г., Мезенцев К.В. Совершенствование технологии термочувствительных материалов как перспективное направление повышения надёжности термохимических измерений // Безопасность жизнедеятельности предприятий в угольных регионах. Матер. VI Международ. науч.-практ. конф. – Кемерово, 2005. – С. 96-99.
6. Черкасова Т.Г., Татарлинова Э.С., Мезенцев К.В. и др. Синтез и кристаллографическое исследование псевдогалогенидных комплексов хрома (III), кадмия (II) и ртути (II) // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Матер. XV Международ. науч.-технич. конф. Реактив-2002. – Уфа, 2002. – С.116-117.
7. Черкасова Т.Г., Татарлинова Э.С., Мезенцев К.В. и др. Структуры и физико-химические свойства разнолигандных комплексных соединений редких и редкоземельных элементов // Вестн. Кузбасс. гос. технич. ун-та. – Кемерово, 2002. – № 1. – С. 74-79.
8. Черкасова Т.Г., Мезенцев К.В. Термолиз комплексных соединений металлов с изотиоцианатохромат(III)-ионом // Аналитика Сибири и Даль-

него Востока. Тез. докл. VII конф. – Новосибирск, 2004. – С. 365.

9. Черкасова Т.Г., Мезенцев К.В. Синтез и кристаллическая структура моногидрата гексаизотиоцианатохромата (III) 2-аминопиридиния // Журн. неорганич. химии. 2002. – Т. 47. № 2. – С. 271-277.

10. Черкасова Т.Г., Мезенцев К.В. Синтез и кристаллическая структура комплекса гекса(изотиоцианато)хромата (III) гидро-бис(N-оксид пиридина) // Координац. химия. 2002. – Т. 28. № 7. – С. 510-515.

ФОРМИРОВАНИЕ ВЫПРЯМЛЯЮЩИХ КОНТАКТОВ МЕТАЛЛ – ПОЛУПРОВОДНИК ТИПА $A^{III}B^V$ С ПРОМЕЖУТОЧНЫМ НАНОСЛОЕМ ХАЛЬКОГЕНИДОВ

С.А. Безносюк, С.Е. Лебеденко, С.М. Сподарев, А.В. Привалов, Л.В. Фомина

Исследовано влияние промежуточного нанослоя халькогенидов на рост стойких к деградации диодных контактов металл-полупроводник $A^{III}B^V$. Сделана оценка кристаллохимических и термодинамических параметров исследуемых процессов.

ВВЕДЕНИЕ

Наблюдаемые в последние десятилетия впечатляющие достижения вычислительной техники, информатики, радиоэлектроники базируются на успехах микроэлектроники, которая формирует элементную базу всех современных средств приёма, передачи и обработки информации, автоматизированных систем управления. Руководствуясь революционными технологическими принципами, совершенствуя методы синтеза, микроэлектроника расширяет области применения новых материалов для создания приборных структур.

Диапазон характеристических размеров полупроводниковых структур 100 – 10 нм является перспективным в современной микроэлектронике [1]. Создание структур размерами 1000 – 100 нм требует определённых технологических решений, формирование же структур с линейными размерами меньше 100 нм базируется на иных физических законах, а именно, на законах квантовой механики и химии.

Для обеспечения стабильности электрофизических параметров полупроводниковых приборов и интегральных схем необходимо совершенствование технологии создания контактов металл – полупроводник, являющихся базовыми элементами электронных устройств. Теоретические и экспериментальные исследования показали, что важную роль в создании барьерных гетероструктур металл – полупроводник играет наноскопиче-

ское слоёвое строение границы раздела контактирующих материалов, которое задаётся последовательностью технологических стадий, формирующих приграничную область.

ХАЛЬКОГЕНИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКА

Одним из перспективных направлений модификации поверхностных слоёв полупроводников является халькогенидная пассивация [2-4]. В качестве реагентов применяются пары серы и селена, водные растворы соответствующих солей, органические халькоген-содержащие вещества. Результатом халькогенидной пассивации является преобразование оксидной поверхностной плёнки в слой халькогенидов элементов третьей и пятой групп в случае арсенидов, а в случае фосфидов – халькогенидов третьей группы, так как связи P–S на поверхности полупроводников не зафиксированы. Замещение атомов кислорода на атомы халькогена происходит в одной – двух поверхностных элементарных ячейках полупроводника. Толщина сформированного слоя халькогенидов составляет 0.7 – 1.5 нм согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [2]. Как правило, после халькогенирования на поверхности полупроводника присутствует смесь различных халькогенидов. Халькогениды $A_2^{III}B_3^{VI}$ характеризуются большим числом полиморфных модификаций; для них реализуются и решётка сфалерита, и гексагональная вюрци-