

тость, будут хуже окрашиваться. Этот вывод подтверждается экспериментально.

Была проведена серия опытов по наполнению АОП, полученных в серной и хромовой кислотах, в 5% растворе сульфата меди (II) под напряжением 15В. По сравнению с сернокислотными, пленки из хромового электролита окрашивались значительно хуже. Все они имели бледный оттенок салатно-серого цвета, тогда как сернокислотные окрашивались в более насыщенные красные цвета. Этот факт говорит о том, что интенсивность окраски зависит, по-видимому, от пористости оксида, а цвет, наряду с другими факторами определяется структурными анионами или их отсутствием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом в составе анодного оксида алюминия можно выделить две структурные составляющие:

а) оксидная матрица – «хозяин», это Al_2O_3 , его состав практически не зависит от электролита и условий анодирования,

б) структурные анионы – «гости», их наличие, количество всецело определяются условием анодирования, качественным и количественным составом электролита.

Именно за счет структурных анионов можно наиболее эффективно управлять составом и свойствами пленок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Компанеев Е.Ю., Вихарев А.В. // Защита металлов. - 1978. - №4. - С. 441-444.
2. Черных М.А., Вихарев А.В., Овсянникова Н.Г. // Журнал прикладной химии. - 1981. - №10 - С. 2301-2303.
3. Вихарев А.А., Вихарев А.В., Вагина Э.А., Макаренко Л.Ю. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. - 2004. - т. 47. - №7. - С. 75-78.
4. Компанеев Е.Ю., Вихарев А.В. // Тезисы докладов Всесоюзной научно-практической конференции. Теория и практика электрохимических процессов. - Барнаул, 1990. - С. 136.
5. Вихарев А.В., Компанеев Е.Ю. // Труды АлтГТУ, 1995. - вып. 4. - С. 284-291.
6. Вихарев А.В., Верещагин В.И., Вихарев А.А., Заезжаева И.Н., Макаренко Л.Ю. // Ползуновский вестник. - Барнаул, 2004. - №4. - С. 104-107.
7. Богоявленский А.Ф., Липатова Н.Е., Шипулина Г.В. // Труды Казанского авиационного института. - 1966, №90. - С. 32.
8. Накомото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. - М.: Мир, 1991. - 505 с.
9. Вихарев А.В., Черных М.А., Компанеев Е.Ю., Вагина Э.А. // Защита металлов. - 1985. - №4. - С. 601-604.
10. Голубев А.И. Анодное окисление алюминиевых сплавов. - М.: Изд. АН СССР, 1961. - С. 199.
11. Толыпин Е.С., Старовойтов В.Н., Разбитной А.М. // Журнал прикладной химии. - 1992. - т. 65. - вып. 1. - С. 58-62.
12. Белов В.Т., Александров Я.И., Ишмуратова А.С. Анодное окисление (анодирование) алюминия и его сплавов. - М.: ЦНИИ Электроника, 1988. - С. 65.
13. Белов В.Т. Анодное окисление алюминия и его анодный оксид. - Казань, 1995. - С. 54.
14. Симура М., Таджима С. // Денки кагаку. - 1976. - т. 4. - №1. - С. 30-45.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦЕРИЯ(IV)

В.В. Козик, С.А. Кузнецова, О.С. Халипова

Из пленкообразующего спиртового раствора на основе нитрата церия (III) и салициловой кислоты на кремниевых подложках получены пленки SeO_2 . Показано влияние концентрации раствора и термической обработки пленки на ее морфологию поверхности и некоторые оптические и электрофизические свойства.

Ключевые слова: тонкие пленки, пленкообразующие растворы, получение оксида церия(IV)

ВВЕДЕНИЕ

Как уникальный полифункциональный материал, тонкие пленки SeO_2 используются при изготовлении катализаторов; защитных антикоррозийных покрытий металлов и сплавов; сенсоров; противозлектродов в электрохромных устройствах [1-3]; и, благодаря высокому значению показателя преломления оксида церия (IV), применяются в качестве

антиотражающих покрытий для кремниевых солнечных батарей [4].

Из всех известных способов получения оксидов РЗЭ [5], метод химического осаждения вещества из пленкообразующих растворов характеризуется высокой воспроизводимостью результатов и низкими температурами синтеза. Он позволяет легко регулировать соотношение компонентов в растворе и, добиваясь их полного смешения, получать од-

народные смеси с высокой пленкообразующей способностью [6]. Различные условия синтеза приводят к формированию кристаллитов разного размера и распределения по поверхности, т.е. определяют морфологию пленок, которая оказывает влияние на свойства, получаемого материала. Поэтому целью данной работы стало исследование зависимости оптических и электрофизических свойств пленок оксида церия (IV) от условий их синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки CeO_2 получали методом химического осаждения из растворов. Пленкообразующий раствор (ПОР) $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ – Sal – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ готовили на основе соли нитрата церия (III) и салициловой кислоты (Sal) в соотношении M:L = 1:1 в области концентраций 0,75 – 0,3 моль/л.

ПОР наносили на подложки из монокристаллического кремния методом центрифугирования, при скорости вращения центрифуги MPW-3410 2000 об./мин. На рисунке 1 представлена технологическая схема синтеза оксида церия (IV) в тонкопленочном состоянии. Полученные оксидные пленки отжигали в различных временных и скоростных режимах. Температура отжига была установлена нами на основании данных термического анализа высушенного при 60 °C ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ – Sal – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [7].

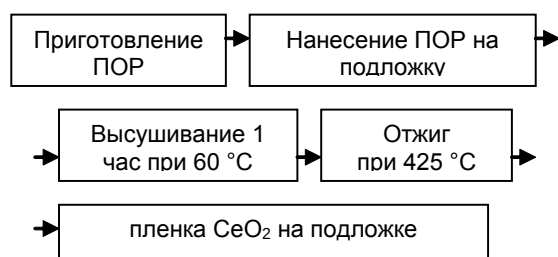


Рисунок 1. Схема синтеза тонких пленок CeO_2

Структурные параметры и фазовый состав полученных образцов определяли рентгенофазовым анализом (РФА). РФА проводили на дифрактометре XRD-6000 (CuK α – излучении) с использованием баз данных PCPDFWIN и программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Морфологию поверхности синтезированных пленок исследовали на атомно-силовом микроскопе C3M Solver HV (ACM). Оптические свойства по поверхности (показатель преломления - n; толщину - d) изучали на лазерном эллипсометре ЛЭФ – 3М. Удельное сопротивление образцов устанавливали четырех зондовым

методом на вольтметре В7-40 и амперметре Ф195.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [7] нами было установлено, что тонкие пленки CeO_2 со стабильными свойствами могут быть получены из пленкообразующей системы предложенного состава на 4 – 15 сутки с момента приготовления раствора. В это время между процессами, протекающими в ПОР, наступает равновесие, что подтверждается постоянным значением вязкости раствора. РФА показал, что термическая деструкция высушенного ПОР при температуре 425 °C в течение 1 часа приводит к образованию 100% фазы CeO_2 кубической модификации с параметрами кристаллической решетки $a = 5,410$ нм.

Варьирование условий синтеза тонких пленок (скорость нагрева муфеля, время отжига и охлаждения образцов) не изменяет фазовый состав получаемых образцов, но оказывает влияние на их морфологию (рис. 2) и, в конечном счете, на физико-химические свойства (табл. 1).

Таблица 1

Оптические и электрофизические свойства пленок CeO_2

№	$\dot{U}_{\text{нагрева,}}^{\circ}/\text{мин}$	$t_{\text{отж.,}}^{\circ}\text{мин}$	n	d, нм	$\rho \cdot 10^{-3}, \text{ Ом}\cdot\text{м}$
1	14	60	2,23	32,41	8,5
2	14	60	2,81	18,81	0,11
3	14	120	2,59	14,36	8,06
4	5	60	2,63	21,06	1,87
5	5	120	2,17	12,63	32,5

По результатам атомно-силовой микроскопии установили, что CeO_2 в тонкопленочном состоянии на монокристаллическом кремнии образует кристаллиты сферической формы (рисунок 2).

Резкое охлаждение тонких пленок (табл.1, образец № 1), которые были получены в муфельной печи при температуре 425 °C в течение 1 часа со скоростью нагрева 14 °/мин и резком охлаждении, приводит к формированию на поверхности Si толстой пленки CeO_2 . На рисунке 3 видно, что кристаллиты плотно прилегают друг к другу, образуя агломераты до 150 нм.

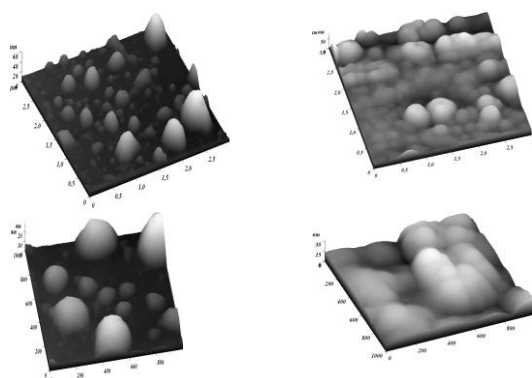


Рисунок 2. Морфология поверхности пленок CeO_2 , синтезированных при разной скорости нагрева муфеля (а, б – $14^\circ/\text{мин}$; в, г – $5^\circ/\text{мин}$)

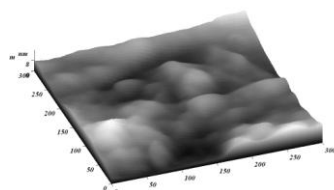


Рисунок 3. Морфология поверхности пленки CeO_2 резко охлажденной

Такие пленки обладают высоким удельным сопротивлением $7,3 - 9,7 \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Медленное охлаждение, напротив, способствует образованию сферических кристаллитов (рис. 2 а, б) разбросанных по поверхности с максимальным размером в диаметре порядка 250 нм (рис. 2 б). Данные образцы (№ 2) характеризуются более высоким показателем преломления, меньшей толщиной и сопротивлением (табл.1, образец №2).

Уменьшение скорости отжига пленок CeO_2 с $14^\circ/\text{мин}$ до $5^\circ/\text{мин}$ (табл. образец № 4) способствует формированию агрегатов размером до 500 нм , содержащих порядка 3-8 зерен (рис. 2 в, г). Изучая пленки на АСМ, было установлено, что данные образцы имеют меньший разброс по размеру зерна. Кристаллы, расположены плотно и имеют четкую огранку. Большой размер кристаллита дает возможность получать и более толстые пленки, которые имеют сопротивление порядка $1,66 \cdot 10^{-3} - 2,08 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{м}$.

Концентрация пленкообразующего раствора также оказывает влияние на толщину пленок CeO_2 . На рисунке 4 представлена зависимость толщины пленок CeO_2 от концентрации пленкообразующего вещества для образцов полученных при скорости нагрева муфельной печи $14^\circ/\text{мин}$ в течение 1 часа и медленно охлажденных, так как эти условия

являются оптимальными для синтеза наиболее равномерных тонких пленок.

Как видно из графика, снижение концентрации ПОР приводит к закономерному уменьшению толщины пленок. При нанесении на кремниевые подложки второго слоя CeO_2 , из ПОР соответствующей концентрации, эта закономерность сохраняется.

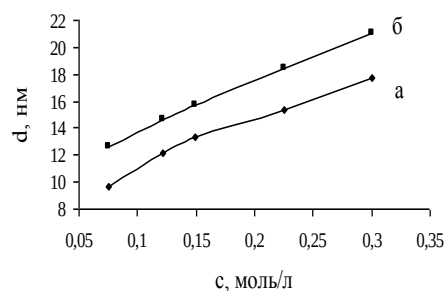


Рисунок 4. Зависимость толщины (d) пленок CeO_2 от $C_{\text{ПОР}}$: а – один слой; б – два слоя

Уменьшение количества пленкообразующих веществ в растворе приводит к формированию более тонкой пленки с высоким сопротивлением (табл. 2) что может быть связано со снижением концентрации носителей заряда [8].

Таблица 2

Зависимость удельного сопротивления от толщины пленки CeO_2

$C_{\text{пор}}, \text{ моль/л}$	d, нм	$\rho \cdot 10^{-3}, \text{ Ом}\cdot\text{м}$
0,075	9,55	1,64
0,125	11,81	1,42
0,15	12,95	1,29
0,225	14,43	0,61
0,3	16,9	0,05

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Свойства CeO_2 в тонкопленочном состоянии определяются условиями их термической обработки и концентрацией ПОР. Для получения тонких пленок с низким сопротивлением необходимо проводить термическую обработку образцов при $v_{\text{нагр.}} = 14^\circ/\text{мин}$ и медленно их охлаждать. Меньшая скорость нагрева муфельной печи способствует формированию толстых пленок с большим сопротивлением. Получение образцов с более низким сопротивлением становится возможным при использовании ПОР с высокой концентрацией.

Исследование проводится при поддержке фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольман Е.К., Разумов С.В., Тумаркин А.В. // Техническая физика. – 1999. – Т.25. – №11. – С. 47 – 51.
2. Серебренников В.В., Якунина Г.М., Козик В.В., Сергеев А.Н. Редкоземельные элементы и их соединения в электронной технике. – Томск: изд. Томского университета, 1979. – 143 с.
3. Аношин Ю.А., Петров А.И., и др.// Техническая физика. – 1994. – Т.64. – № 10. – С. 118 – 123.
4. Иванов В.К., Полежаева О.С., Третьяков Ю.Д. // Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева. – 2009. – Т. LIII. – №2. – С. 56 – 67.
5. Верещагин В.И., Козик В.В., Сырямкин В.И., Погребенко В.М., Борило Л.П. // Полифункциональные неорганические материалы на основе природных и искусственных соединений. – Томск: изд. Томского университета, 2002. – 358 с.
6. Патрушева Т.Н., Моторин Ф.М., Виноградов С.А., Сенсор на основе оксида олова, полученный из растворов экстрактов. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2006. – Т.14. – №1.– С. 39 – 45.
7. Козик В.В., Кузнецова С.А., Халипова О.С.// Химическая технология. – 2010. – Т.11., вып. 4. – С. 203 – 208.
8. Кутолин С. А., Чернобровкин Д. И. Пленочное материаловедение редкоземельных соединений. – М.: Металлургия, 1981. –178 с.