

На правах рукописи



Снежко Николай Юрьевич

**Создание и исследование функциональных наноструктурных
композиционных покрытий $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$ и $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$**

Специальность 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные
материалы

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Красноярск – 2014

Работа выполнена в ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет»
на кафедре «Приборостроение и наноэлектроника»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Патрушева Тамара Николаевна

Официальные оппоненты: Мягков Виктор Григорьевич,
доктор физико-математических наук,
Институт физики СО РАН,
лаборатория физики магнитных пленок,
старший научный сотрудник

Михеев Анатолий Егорович,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный
аэрокосмический университет имени
академика М. Ф. Решетнева»,
кафедра летательных аппаратов,
заведующий кафедрой

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва

Защита диссертации состоится 18 декабря 2014 года в 14.00 часов на
заседании диссертационного совета Д 212.099.19 на базе Сибирского
федерального университета по адресу: 660074, г. Красноярск, ул. Киренского
26, ауд. УЛК 115.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Сибирского
федерального университета <http://www.sfu-kras.ru>.

Автореферат разослан: «__» ноября 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Редькин Виктор Ефимович

Актуальность

Одной из актуальных задач техники и технологии является разработка новых материалов для функциональных покрытий и технологий их нанесения на изделия, в том числе создание наноструктурного прозрачного проводящего композиционного покрытия с помощью растворного метода.

Актуальность изучения процессов создания сложнооксидных функциональных покрытий определяется требованиями современной электроники и техники. Пленки $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$ (ITO) относятся к прозрачным проводящим оксидам и находят широкое применение для производства плоских дисплеев, солнечных батарей и электрохромных и энергосберегающих стекол. В связи с широкой востребованностью ITO покрытий требуется разработка недорогого метода их изготовления.

Покрытия ITO получают на стеклянных подложках, а использование в качестве подслоя $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ (YZO) улучшает кристаллизацию ITO. При этом системы $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$ и $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ существуют в виде твердых растворов оксидов без образования химических соединений, то есть относятся к композиционным материалам [1]. YZO также является теплозащитным материалом, улучшающим работу электронных устройств.

Традиционные методы магнетронного и электронного напыления, газофазного осаждения и др., применяемые для получения прозрачных покрытий ITO и YZO осложнены использованием вакуума, дорогостоящего оборудования и небольшим объемом реакционных камер. Кроме того, используемые для синтеза чистые реактивы имеют либо высокую стоимость, либо требуется их специальная очистка, поскольку на функциональные характеристики наноструктурных материалов большое влияние оказывает наличие примесей. Важными требованиями, предъявляемыми к технологии получения функциональных покрытий, являются использование стабильных, недорогих исходных веществ и методов синтеза, обеспечивающих высокую химическую и фазовую однородность.

В данной работе для получения наноструктурных прозрачных проводящих покрытий высокой чистоты $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$ (ITO) и $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ (YZO) заданной стехиометрии из недорогих исходных веществ использован экстракционно-пиролитический метод, который был предложен в работах А.И. Холькина и Т.Н. Патрушевой [2]. Метод заключается в экстракции металлов из растворов их неорганических солей с целью очистки от примесей и перевода ионов металла в органическую фазу. Полученные экстракты – соли органических кислот – хорошо смачивают подложки любого типа и образуют самоорганизующиеся тонкие слои. Для получения ITO и YZO покрытий экстракты металлов In, Sn, Zr, Y и др. смешивают в необходимой стехиометрии In:Sn=9:1, Zr:Y=9:0,7 в растворе после уточнения концентрации металлов в экстрактах методом атомной абсорбции. Покрытия были нанесены накатыванием слоя экстракта на подложку из стекла, которая была предварительно очищена. После подсушивания подложка со смачивающей пленкой помещалась в печь для пиролиза на воздухе. Пиролиз смачивающей

пленки приводит к формированию многочисленных центров кристаллизации и наноструктурных оксидных покрытий, которые в результате отжига образуют заданные фазы сложного оксида.

Предмет исследования – способ получения прозрачных проводящих $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$ (ITO) и диэлектрических $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ (YZO) покрытий заданной стехиометрии из растворов экстрактов.

Цель диссертационной работы

Получение функциональных композиционных покрытий $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$ (ITO) и ZrO_2 , легированного оксидами Y, Ba, Mg, Ni новым экстракционно-пиролитическим методом и исследование их свойств.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи

1. Получение растворов прекурсоров – смесей экстрактов In:Sn=9:1, Zr:Y=9:0,7, Zr:Mg, Zr:Ba, Zr:Ni в соотношениях 1:1–1:0,1 после уточнения концентрации экстрактов и изучение процессов термического разложения экстрагируемых соединений металлов;
2. Исследование влияния режимов синтеза: температуры и времени отжига, химического состава на резистивные, оптические свойства и морфологию ITO покрытий и оптимизация процессов их синтеза;
3. Разработка методики получения слоистого композиционного материала $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$ (ITO) и $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ (YZO);
4. Исследование теплопроводности стекла с покрытиями $\text{ZrO}_2(\text{MgO})$, $\text{ZrO}_2(\text{BaO})$, $\text{ZrO}_2(\text{NiO})$.
5. Исследование возможности использования YZO покрытий для защиты СВЧ плат.

Методы исследований

Для решения поставленных задач использовались современные сертифицированные методы исследования и оборудование: атомно-абсорбционный спектрофотометр AAS-3 фирмы CARL ZEISS JENA, термоанализатор STA 449 F1, атомно-силовой микроскоп ACM Veeco Multi Mode Nano Scope IIIa SPM System, просвечивающий электронный микроскоп высокого разрешения JEOL JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ, спектрофотометр СФ-М400 и Фурье спектрометр Vertex 80 V, дифрактометр ДРОН-3, четырехзондовый метод, измеритель теплопроводности ИТ-λ-400, пакет прикладных программ для обработки полученных результатов на персональном компьютере, фотоэлектронный спектрометр SPECS (Германия), укомплектованный полусферическим энергоанализатором PNOIBOS 150 MCD 9, с энергией пропускания 20 эВ для обзорных спектров и 8 эВ для спектров высокого разрешения.

Положения, выносимые на защиту

1. Способ получения прозрачных проводящих покрытий экстракционно-пиролитическим методом.
2. Результаты экспериментальных исследований процессов синтеза ITO покрытий с целью определения морфологических, физических и оптических характеристик исследуемых материалов.

3. Создание слоистого композиционного покрытия ИТО/YZO для снижения поверхностного сопротивления, и теплопроводности материала.

Научная новизна

1. Впервые экстракционно-пиролитическим методом получены композиционные покрытия в виде прозрачных проводящих покрытий $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$ на подслое $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$.

2. Отработана методика снижения поверхностного сопротивления ИТО покрытий от 1 МОм/□ до 500 Ом/□ с прозрачностью более 90 % в видимой области спектра в оптимальных условиях температура отжига 550 °С и продолжительность 30 мин при толщине покрытия 300 нм.

3. Установлена закономерность влияния буферного слоя YZO на снижение поверхностного сопротивления ИТО покрытия до 200 Ом/□.

4. Показано снижение теплопроводности в 1,5–2 раза (от 0,3–4,0 до 0,15–2,1 в области температур 100–700 К) стекла с покрытиями ZrO_2 , $\text{ZrO}_2(\text{NiO})$ и $\text{ZrO}_2(\text{MgO})$ толщиной 300–450 нм, полученными экстракционно-пиролитическим методом.

5. Показано, что покрытия YZO толщиной 100 нм, полученные после пиролиза при 350°С, могут быть использованы для защиты СВЧ плат.

Практическая значимость и использование результатов работы

Предложены практические рекомендации по выбору технологических режимов получения экстракционно-пиролитическим методом покрытий оксида индия-олова (ИТО) и диоксида циркония, легированного оксидами иттрия, бария, магния и никеля, позволяющие регулировать процессы структурообразования и свойства композиционных покрытий. Полученные прозрачные проводящие покрытия ИТО были применены в качестве электродов для оксидных солнечных ячеек, сенсibilизированных красителем, и электрохромных стекол. Экстракционно-пиролитический метод применим для нанесения покрытий как на волокна, так и на большие поверхности.

Диссертационная работа нашла практическое применение в учебном процессе Сибирского федерального университета в дисциплине «Современные технологии микроэлектроники», по которой выпущено 2 учебных пособия «Растворные пленочные технологии», «Конструирование и технология оксидных солнечных ячеек».

Достоверность полученных результатов

Обеспечивается необходимым объемом экспериментальных исследований с применением математического аппарата, использованием точного регистрирующего и испытательного оборудования, обработкой полученных результатов с применением современных средств вычислительной техники, а также публикациями в рецензируемых журналах.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности **05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы**, область науки и техники п. 4 «Разработка новых материалов для функциональных покрытий и технологий их нанесения на изделия» и область исследований п. 1

«Изучение закономерностей физико-механических, физико-химических процессов получения дисперсных систем в виде частиц и волокон (в том числе и наноразмерных) из материалов на основе металлов, сплавов, интерметаллидов, керамики, углеродных, органических и других соединений. Создание технологии получения этих материалов.

Апробация результатов работы

Основные материалы диссертационной работы обсуждались на следующих научно-технических конференциях: XXI Всероссийское совещание по температуроустойчивым функциональным покрытиям. 26-28 апреля 2010г., Санкт Петербург; Научная конференция «Современные проблемы радиоэлектроники» 6–7 мая, 2010г. Красноярск; Всероссийская научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых. 20 апреля 2011г., Красноярск; Конференция молодых ученых РТ-2010г., Севастополь; Неделя науки СПбГПУ Материалы международной научно-практической конференции 6–11 декабря 2010г; Международная конференция по Химической технологии, 2011г. Волгоград; Международная конференция IEEE, СФУ. Октябрь 2011г., Красноярск; Международная конференция по химической технологии, март 2012 г. Москва.

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 20 научных работах, в том числе 4 статьи в ведущих рецензируемых изданиях, рекомендованных действующим перечнем ВАК. Получен патент № 2491372 «Способ получения прозрачных проводящих пленок InSnO».

Личный вклад автора

Диссертация является самостоятельной работой, обобщившей результаты, полученные лично автором, а также в соавторстве. Непосредственно автором в представленной работе выполнено: получение образцов для исследований и последующая термическая обработка. Соискатель выполнил анализ литературных данных по теме исследования, участвовал в общей постановке задач, получал и анализировал экспериментальные данные и проводил их статистическую обработку, оформил и получил патент РФ. Автор диссертационной работы получал и исследовал экстракты, разработал составы растворов-прекурсоров, исследовал процессы синтеза прозрачных проводящих ИТО и диэлектрических YZO функциональных покрытий.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы, содержащего 145 наименований. Полный объем работы составляет 135 страница, 50 рисунка и 15 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована актуальность темы, поставлена цель и определены задачи исследования. Сформулированы научная новизна и основные положения, выносимые на защиту, а так же практическая значимость полученных результатов.

В первом разделе рассмотрены прозрачные проводящие материалы, это примесные легированные In_2O_3 , SnO_2 и CdO , ZnO , тройные соединения Zn_2SnO_4 , ZnSnO_3 , $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$, In_2SnO_4 , CdSnO_3 и многокомпонентные оксиды, состоящие из комбинаций ZnO , In_2O_3 и SnO_2 . Легированные оловом оксиды индия обеспечивают редкое сочетание высокой электропроводности с оптической прозрачностью в видимой области спектра. Электропроводность оксидов обусловлена тем, что они по своей природе могут иметь кислородные вакансии и легирующие атомы металла. Помимо высокой проводимости ТСО покрытий должно иметь очень низкий коэффициент поглощения в видимой и ближней ИК области спектра (300–1100 нм). Пропускание в ближнем УФ (150–200 нм) ограничено энергией запрещенной зоны E_g , поскольку фотоны с энергией больше E_g поглощаются, ИТО покрытия не пропускают излучение в дальнем и среднем ИК-диапазоне длин волн (2–4 мкм).

Традиционные методы изготовления прозрачных проводящих ИТО покрытий включают в себя физические и химические процессы пленкообразования: процесс испарения в вакууме, магнетронное напыление на постоянном токе, высокочастотное магнетронное напыление, среднечастотное магнетронное напыление, ионно-лучевое распыление, метод физического осаждения паров (PVD) или химического осаждением паров (CVD). Для нанесения на большие поверхности целесообразно использовать растворные методы, которые включают методы спрей-пиролиза, центрифугирование (спин-коатинг).

Рассмотрены области применения прозрачных проводящих оксидных (ТСО) покрытий и возможности улучшения их свойств. Формирование ИТО покрытия на кристаллическом подслое $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, параметры решетки которого сопоставимы с параметрами решетки ИТО, приведет к улучшению его физических параметров.

Во втором разделе рассмотрены прозрачные диэлектрические покрытия. Оптимальным диэлектриком для изготовления просветляющего слоя является ZrO_2 . Теоретически ZrO_2 с коэффициентом оптического преломления $n \sim 2$ при толщине пленки, равной четверти оптической длины волны $W = \lambda/4n_d$, устраняет потери на отражение. В результате технологической обработки ZrO_2 проникает в микротрещины стекла и химически взаимодействует с атомами, входящими в состав стекла. На границе стекло-формируемого покрытия образуется промежуточное соединение ZrSiO_4 (циркон), которое обуславливает высокую адгезию покрытия. Описаны методы получения покрытий ZrO_2 , в том числе магнетронное распыление мишени Zr и электролитическое и термическое окисление тонких пленок Zr и золь-гель метод.

В третьем разделе описан экстракционно-пиролитический метод получения оксидных покрытий. При создании прозрачных покрытий в большинстве случаев решающее значение имеет степень чистоты используемых компонентов. Повышение степени чистоты компонентов композиционных материалов сопряжено со значительным усложнением технологий очистки, что отражается на их стоимости. Очевидно, что использование

экстракционно-пиролитического метода, обеспечивающего при получении экстрактов металлов глубокую их очистку от примесей, позволит значительно снизить затраты на получение материалов с заданными свойствами, а именно с низким поверхностным сопротивлением и прозрачностью ITO покрытий.

На рисунке 1 представлена принципиальная схема получения $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$ (ITO) и ZrO_2 (Y_2O_3 , BaO , MgO , NiO) пленок экстракционно-пиролитическим методом. Для экстракции металлов использованы катионообменные экстрагенты, в основном монокарбоновые кислоты, в частности н-каприловая кислота и α -разветвленные кислоты фракций $\text{C}_5\text{--C}_9$. Смесь α -разветвленных монокарбоновых кислот фракции $\text{C}_5\text{--C}_9$ (ВИК) является вторичным продуктом СПО «Каустик» г. Стерлитамак.

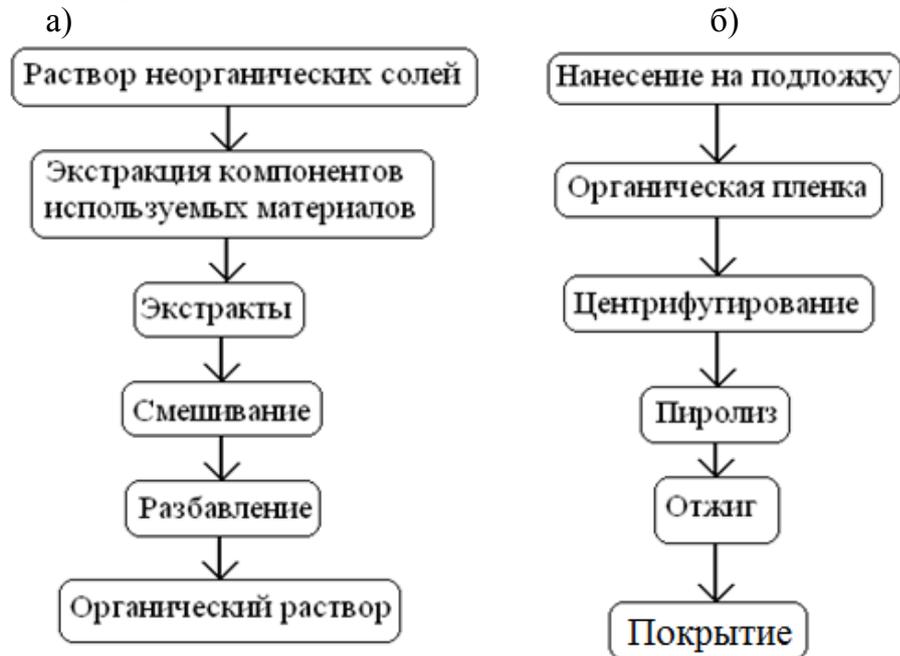
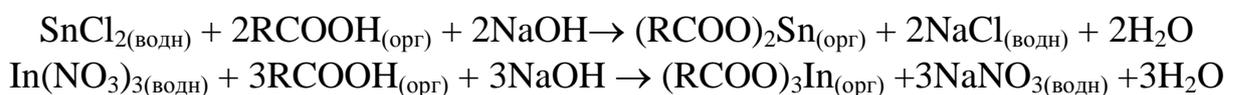


Рисунок 1 – Принципиальная схема экстракционно-пиролитического метода получения прозрачных оксидных покрытий
а – приготовление рабочих растворов, б – получение оксидных покрытий

В качестве исходных веществ использованы растворы неорганических солей SnCl_2 , $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, содержащие 1–3 % примесных атомов металлов. В процессе экстракции происходил переход основного металла в органическую фазу, тогда как примесные элементы оставались в водной фазе. Перед использованием ВИК подвергали перегонке для очистки экстрагента от внедренных металлов из металлической тары.

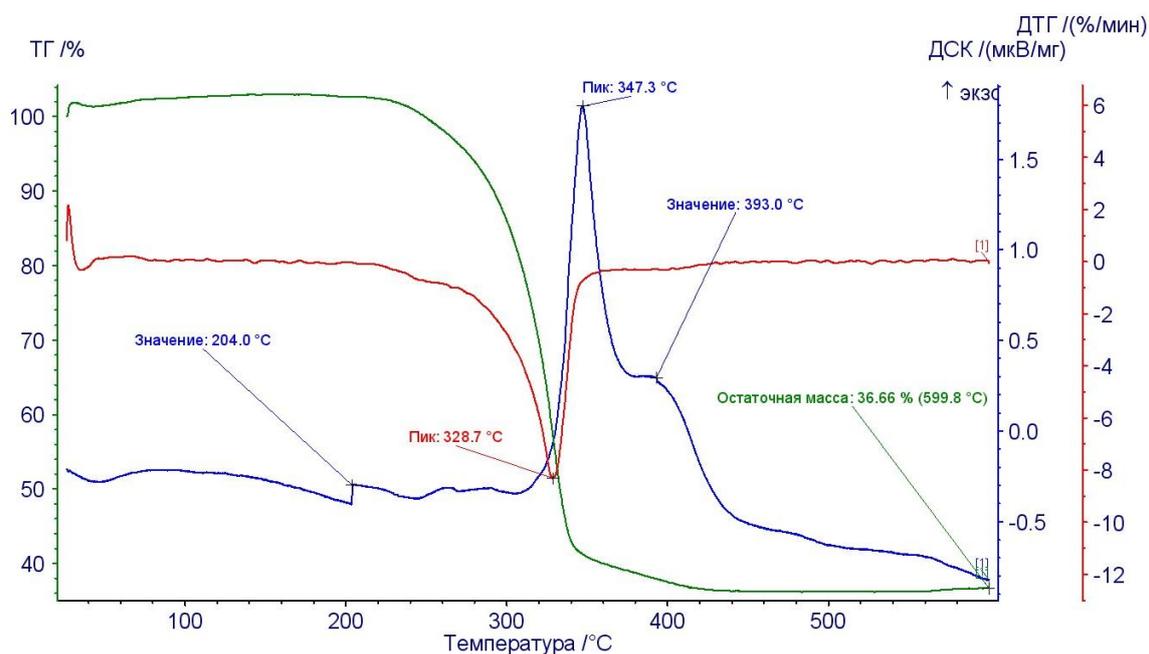
Для экстракции требуемого количества целевого металла в систему добавлялся раствор, содержащий расчетное количество гидроксида натрия в соответствии с уравнением:



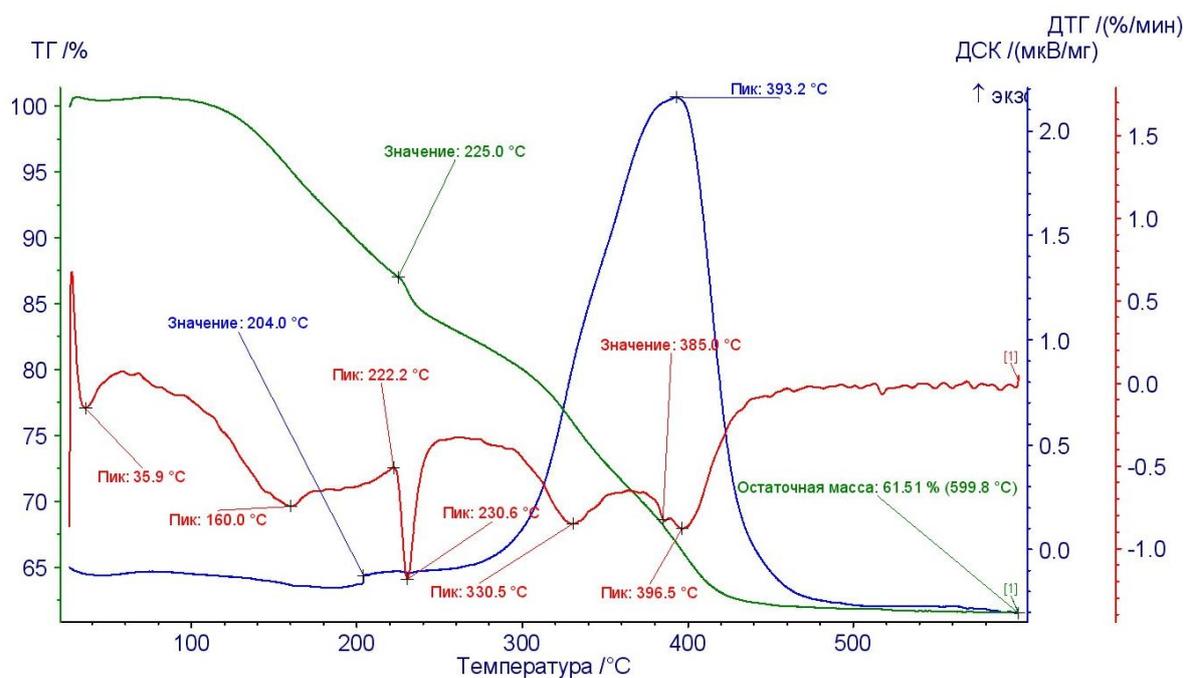
Метод получения прозрачного проводящего покрытия InSnO (ITO), включает экстракцию In и Sn из растворов неорганических солей карбоновыми кислотами и отделение органической фазы (экстрактов) от водных.

При экстракции легко гидролизуемых металлов (Sn , Zr и др.), образующих гидролизованные, обычно полимеризованные карбоксилаты, процесс экстракции существенно усложняется. Образующиеся полимерные соединения циркония или олова позиционируются на границе раздела фаз, препятствуя диффузии металла в фазу экстрагента. Поэтому необходимо постепенное добавление щелочи до тех пор, пока в органической фазе не образуются экстрагируемые соединения.

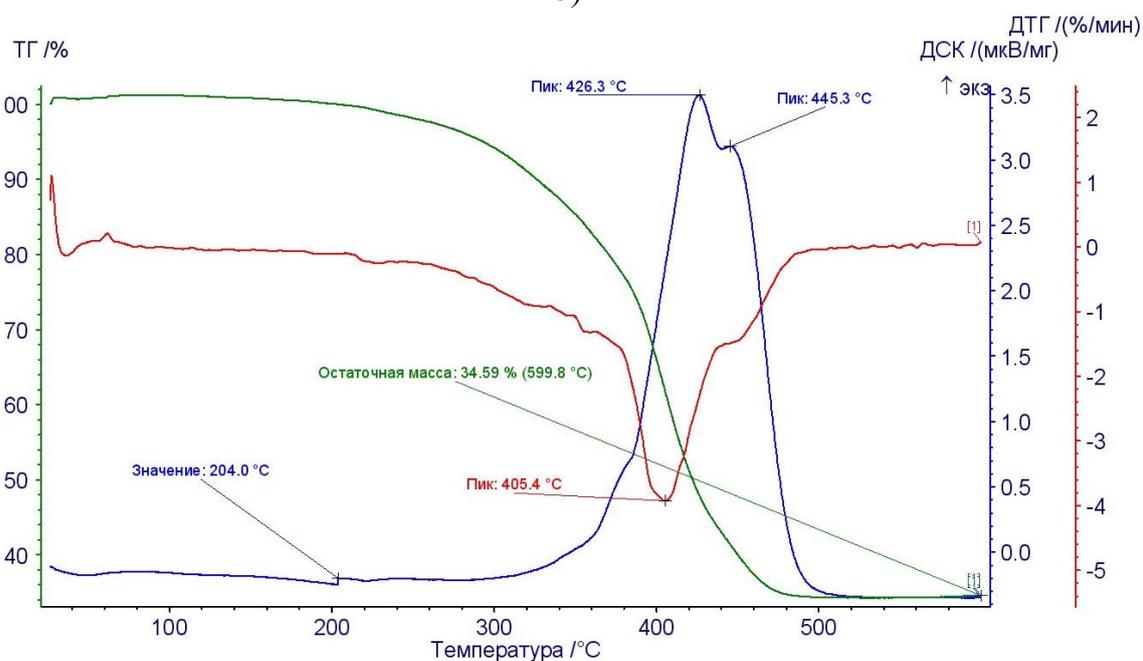
Исследование термического разложения экстрактов проводили методом дериватографии. Кривые термического разложения карбоксилата Zr показаны на рисунке 2. Потеря массы начинается от 190°C в связи с испарением избытка ВИК. Скорость реакции возрастает в области $230\text{--}330^\circ\text{C}$, а при $430\text{--}450^\circ\text{C}$ происходит разложение карбоксилата с максимальной скоростью процесса, завершающееся при 450°C образованием оксидов металлов. При этом формирование оксидов металлов происходит практически одновременно в узком температурном интервале.



а)



б)



в)

Рисунок 2 – Термограммы карбоксилатов а) индия, б) олова, в) циркония
 1 – кривая потери массы, 2 – дифференциальная кривая потери массы,
 3 – температурная кривая

Для уточнения концентрации металла в органической фазе проводилась реэкстракция его из органического экстракта в 10–20 % раствор HCl в 3–5 стадий для полного выделения металла в водную фазу. Реэкстракты анализировали методом атомной абсорбции для уточнения концентрации растворов экстрактов. Полученные результаты позволили рассчитать и

приготовить растворы прекурсоров с заданным соотношением компонентов. Полученные экстракты In и Sn смешивали в соотношении 9:1.

Перед нанесением на подложки смеси экстрактов в органический раствор добавляется растворитель для достижения оптимальной концентрации пленкообразователя. Установлено, что оптимальная концентрация раствора для получения равномерных слоев с хорошей адгезией составляет 2 %.

Покрытие ИТО наносится на прозрачную подложку из стекла типа Soda Lim либо кварцевое стекло. Подготовку подложек проводили обработкой в растворе хромового ангидрида концентрированной HNO_3 . Затем подложки промывали, нейтрализовали и снова промывали и высушивали.

Выбор подложек играет важную роль в технологии получения покрытий. Для достижения ориентированного роста параметры кристаллической решетки пленки и подложки должны быть близки. Поскольку ZrO_2 , стабилизированный иттрием (YZO) и In_2O_3 имеют кубическую структуру, то его целесообразно использовать в качестве подслоя для роста ИТО слоя. Экстракционно-пиролитическим методом были получены прозрачные покрытия ZrO_2 (Y_2O_3) на стекле, которые использовались в качестве буферного слоя для ИТО покрытия.

Для создания равномерного слоя подложку центрифугируют вместе с нанесенными экстрактами со скоростью 1500–3000 об/мин, после чего подложку подсушивают при 100–130 °С до удаления свободной и химически связанной воды.

Толщина смачивающих пленок оценена на основании измерения поверхностного натяжения растворов в 40–50 нм. После удаления органической составляющей толщина слоя оксида в соответствии с термогравиметрическими данными потери массы составляла 30–35 нм.

В четвертом разделе описаны процессы оптимизации синтеза прозрачных проводящих покрытий InSnO из растворов экстрактов.

Полученная органическая пленка на подложке после подсушивания и удаления растворителя подвергается термической обработке (пиролизу) на воздухе при 400–500 °С до разложения органики с получением аморфных или нанокристаллических продуктов пиролиза. При этом операции нанесения смеси экстрактов In и Sn, вращения, подсушивания и пиролиз осуществляют в цикле от 5 до 30 раз в зависимости от требуемой толщины получаемого покрытия. Толщина покрытия, полученного в десятом цикле, с учетом взаимопроникновения слоев составила 250–300 нм.

Реакционно способные оксиды металлов вступают во взаимодействие друг с другом при повышении температуры, формируя сложнооксидные композиты в заданном соотношении металлов при пониженных (по сравнению с твердофазным синтезом из оксидов металлов) температурах и за меньшее время синтеза.

Исследована зависимость поверхностного сопротивления ИТО покрытия от толщины в пределах 300 до 900 нм (10–30 слоев) и температуры пиролиза от 450 до 600 °С (рисунок 3). Из рисунка 16 видно, что с увеличением числа слоев от 1 до 4 поверхностное сопротивление достигает минимального значения.

Повышение температуры термообработки от 450 до 600 °С приводит к снижению поверхностного сопротивления первого слоя от 200 до 20 кОм/□, а последнего (10-го) с 9 до 1.5 кОм/□.

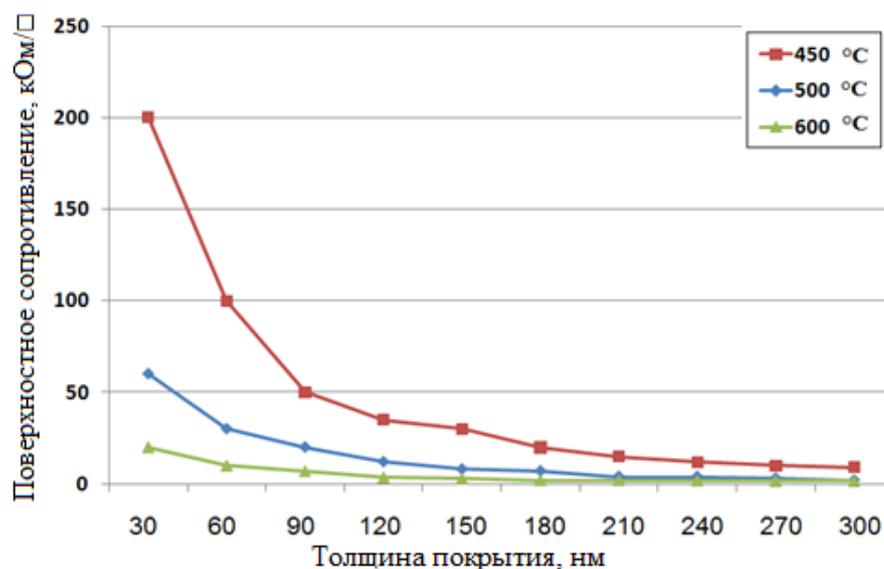


Рисунок 3 – Зависимость поверхностного сопротивления ITO покрытий различной толщины от температуры пиролиза

Оптимизация технологических процессов получения проводящего прозрачного покрытия осуществлялась при варьировании температуры, времени пиролиза и толщины покрытия. Полученные экспериментальные данные были использованы для расчета оптимальных параметров синтеза ITO пленок использованием симплекс-решетчатого плана Шеффе. Проведено планирование эксперимента получения прозрачных проводящих покрытий InSnO (ITO) на поверхности стекла. Симплекс-решетчатые планы, предложенные Шеффе, обеспечивают равномерный разброс экспериментальных точек по (q-1)- мерному симплексу. Экспериментальные точки представляют {q,n}- решетку на симплексе, где q – число компонентов смеси; n – степень полинома.

Для решения задач на диаграммах состав – свойства предполагается, что изучаемое свойство является непрерывной функцией аргументов и может быть с достаточной точностью представлено полиномом Шеффе.

Задав значения функций x_1 , – температуры отжига в пределах 400–600 °С, x_2 , – время отжига 10–60 мин, x_3 – толщину покрытия 150–450 нм, провели серию экспериментов с применением максимальных и промежуточных параметров отжига. Вычисления осуществлены по компьютерной программе SOM (Simplex Optimization of Mixtures). В результате получен треугольник (рисунок 4), согласно которому установлены минимальные значения функции y (поверхностное сопротивление). Полученная функция отклика соответствует виду «стационарного уменьшения» и кривая минимального сопротивления

(5710м) получена при следующих оптимальных условиях: температуры 544°C, времени отжига 15 мин и толщине покрытия 351 нм.

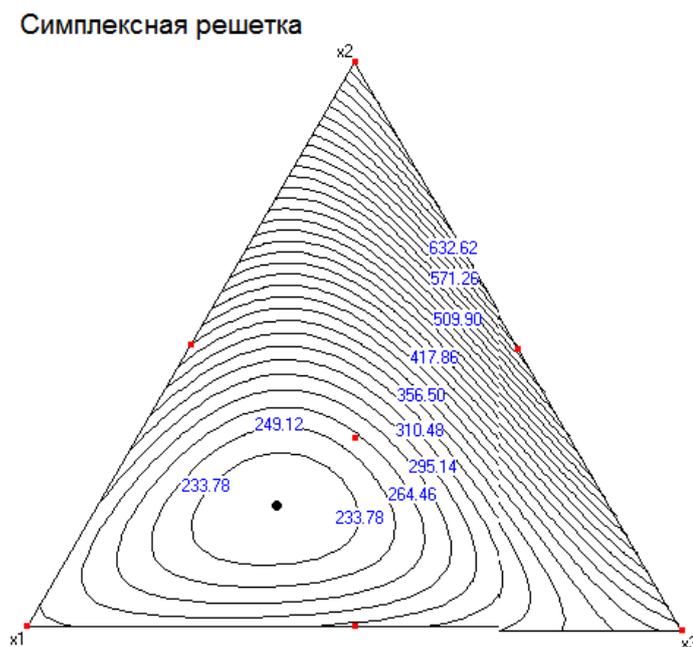


Рисунок 4 – Симплекс-решетчатый план Шеффе для поиска оптимальных условий формирования ИТО покрытия

Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) были исследованы ИТО покрытия, полученные экстракционно-пиролитическим методом и коммерческие образцы ИТО полученные вакуумным магнетронным распылением мишени (рисунок 5).

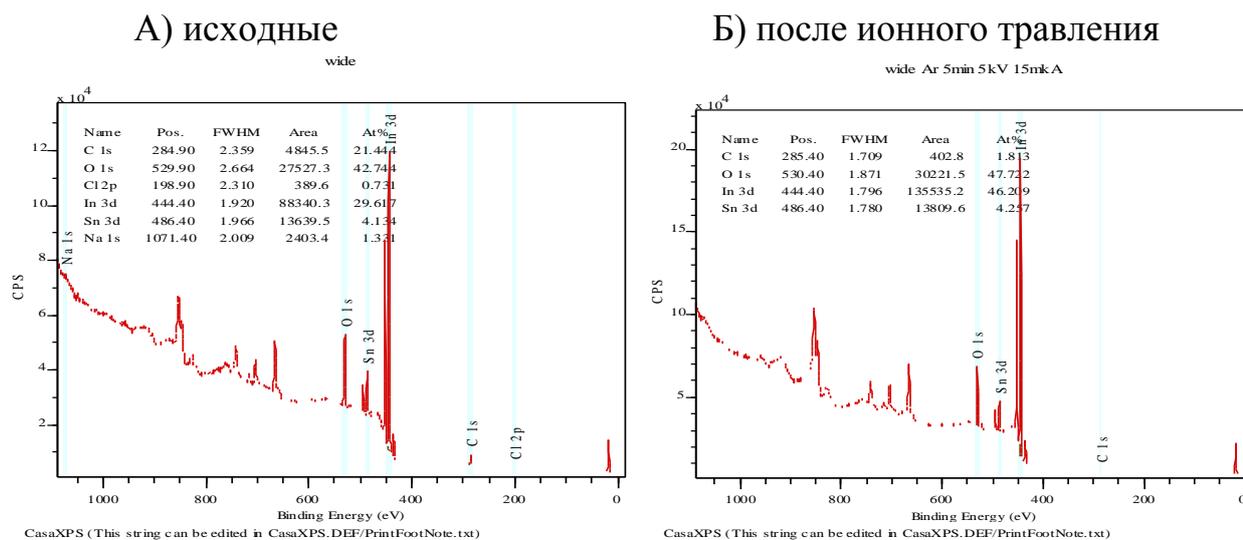


Рисунок 5 – РФЭС ИТО покрытий, полученных экстракционно-пиролитическим методом

Была исследована исходная поверхность покрытий (А) и поверхность после снятия слоя порядка 2 нм ионным травлением (Б).

Согласно данным РФЭС, элементный состав ИТО покрытий приведен в таблице 1. Из данных таблицы можно видеть, что покрытия, полученные экстракционно-пиролитическим методом, характеризуются меньшим содержанием углерода и примесных элементов (Cl, Mo, Ca, Na).

Таблица 1 – Элементный состав поверхности ИТО

Элемент, ат. %	Коммерческие ИТО покрытия		ИТО покрытия, полученные ЭП-методом	
	исходные	после ионного травления	исходные	после ионного травления
In	18,9	43,8	29,6	46,2
Sn	2,5	4,0	4,1	4,2
O	31,5	43,7	42,7	47,7
C	22,9	5,1	21,4	1,8
Cl	0,7	-	0,7	-
Ca	0,8	0,6	-	-
Mo	0,09	-	-	-
Na	2,2	2,4	1,3	-

На основании проведенных исследований можно заключить, что РФЭС спектры коммерческих ИТО покрытий и полученных их растворов экстрактов практически идентичны. Соотношение основных компонентов In:Sn также близко к оптимальному (9:1).

Исследована морфология ИТО покрытий, полученных экстракционно-пиролитическим методом. Размер зерна и однородность материала играют важную роль в их функциональной активности. ИТО покрытия толщиной 300 нм после отжига при 600 °С имели однородную структуру, размер зерна около 6 нм и шероховатость в пределах 5 нм (рисунок 6, а).

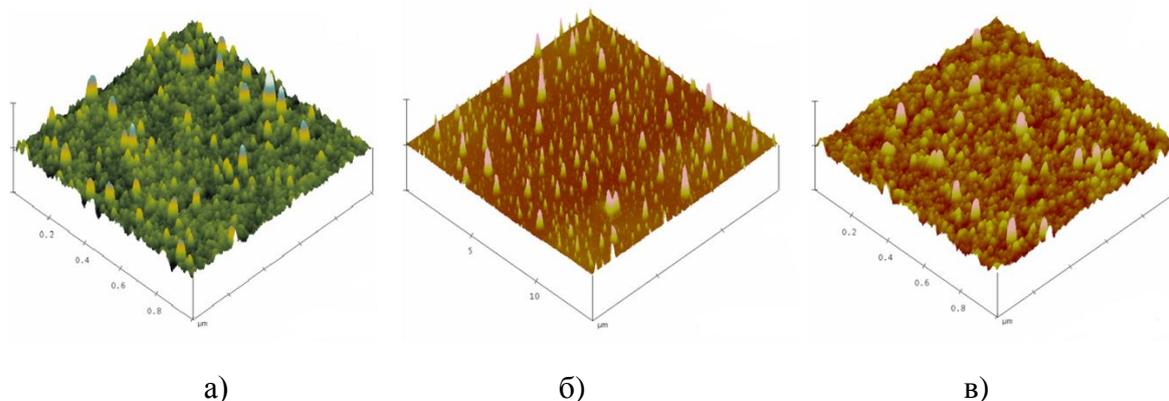
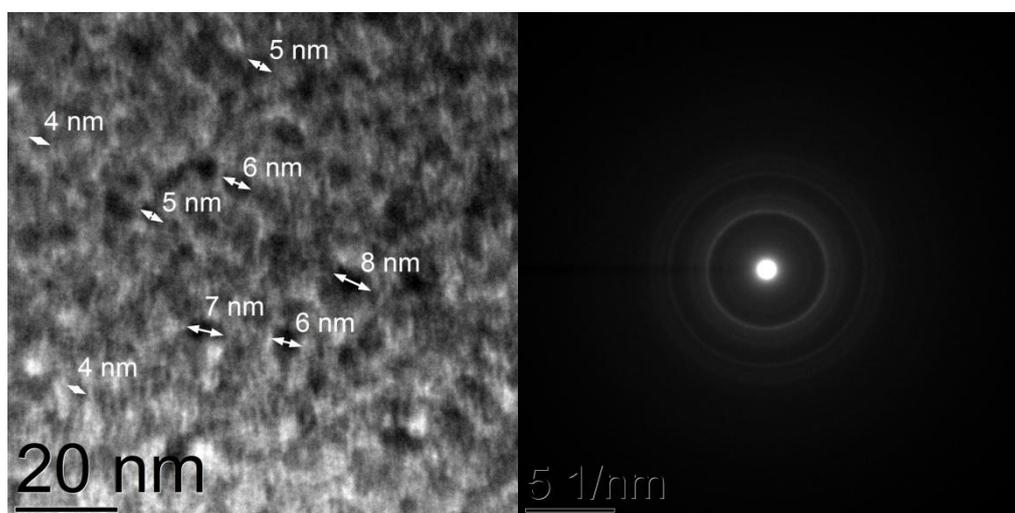


Рисунок 6 – АСМ исследование морфологии ИТО покрытий толщиной 300 нм (а), 450 нм (б), 600 нм (в), отожженных при 600 °С в течение 30 мин

Исследовано изменение морфологии с увеличением толщины ИТО покрытий, отожженных при 600 °С. (рисунок 6, а, б, в). Повышение толщины покрытия от 300 до 600 нм посредством нанесения дополнительных слоев привело к росту диаметра зерен от 6–9 до 25–30 нм. При этом установлено, что повышение толщины покрытия приводит к снижению его поверхностного сопротивления.

На рисунке 7а, представлено электронно-микроскопическое изображение, а на рисунке 7б, картина дифракции электронов. Средний размер кристаллических зерен составляет 6 ± 2 нм. Кристаллические зерна однородны по размерам, благодаря используемому растворному методу, в котором формируются многочисленные центры кристаллизации, и зарождение твердой фазы происходит в узком диапазоне температур.



а)

б)

Рисунок 7 – Электронно-микроскопическое изображение ИТО покрытия (а), картина дифракции электронов (б).

Одной из основных характеристик прозрачных проводящих покрытий является коэффициент оптического пропускания. Измерения на спектрофотометре СФ-М400 пленки ИТО с вычетом поглощения подложки (рисунок 8) характеризовались более чем 80 %-ным коэффициентом пропускания света в видимом диапазоне. При этом на длине волны видимого света 580 нм коэффициент пропускания близок к 100 %, что очень важно для практических применений прозрачных проводящих покрытий, например, в оптоэлектронике.

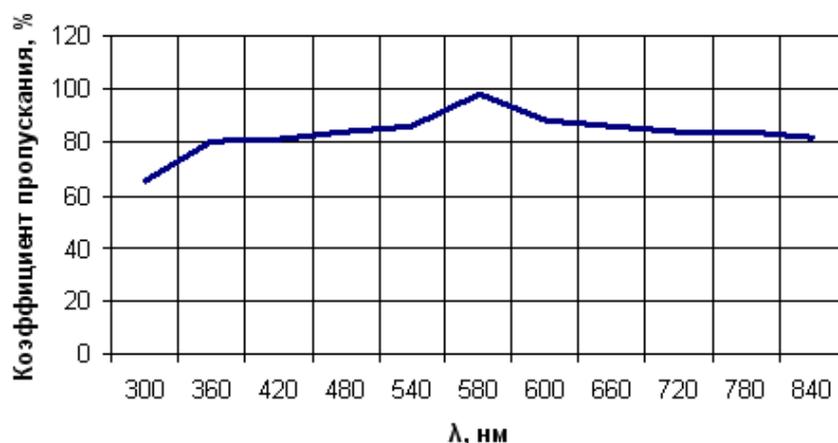


Рисунок 8 – Спектры пропускания стекла с ITO покрытием

Исследования спектров пропускания на Фурье спектрометре Vertex 80V в ближнем ИК и видимом диапазонах (без вычета пропускания подложки) показали, что толщина покрытия в пределах 300–600 нм незначительно влияет на пропускание света. ITO пропускают в видимом и ближнем ИК-диапазоне и поглощают в среднем и дальнем ИК (рисунок 9). Волнообразный характер спектров обусловлен текстурой покрытия, характерной для растворных методов нанесения.

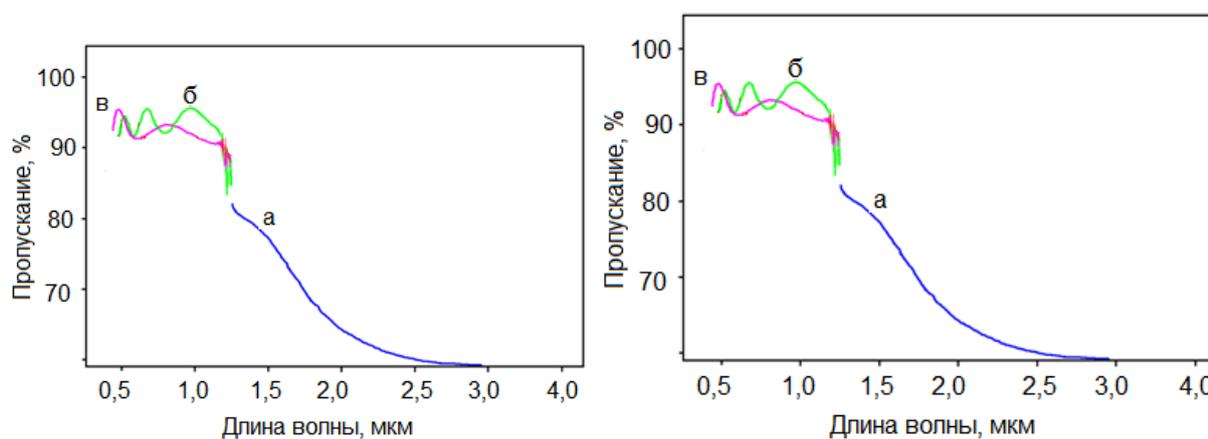


Рисунок 9 – Спектры ИК диапазона ITO покрытий на кремнии (а), на стекле (б) и на кварце (в)

Полученные в оптимальных условиях ITO покрытия были исследованы методами РФА (рисунок 10). Рентгенофазовый анализ ITO покрытий, полученных экстракционно-пиролитическим методом, показал, что большинство линий в спектре соответствуют In_2O_3 . Наличие пика оксида олова подтвердило, что покрытия оксида индия-олова состоит из смешанной фазы, а не одной, что является одним из основных требований для проводящих электродов. На основании данных РФА размер зерна по уравнению Шеррера составил 6 нм (рисунок 10).

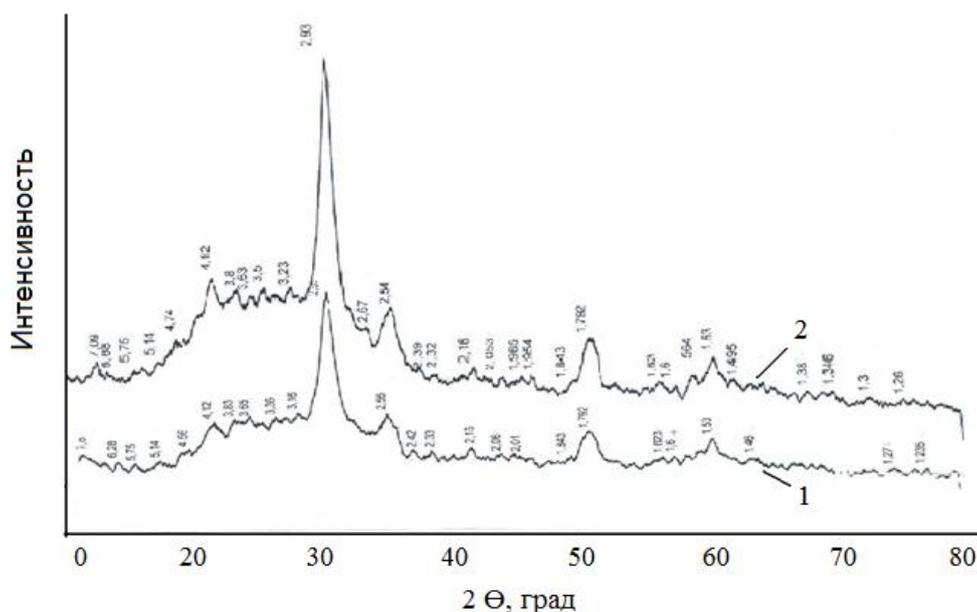


Рисунок 10 – РФА ИТО толщиной 300 нм, полученных экстракционно-пиролитическим методом на стекле (1) и на стекле с подслоем $ZrO_2 (Y_2O_3)$

Было также показано, что введение подслоя ZrO_2 способствует дополнительному снижению поверхностно сопротивления ИТО покрытия. Полученные нами на подслое диоксида циркония ИТО покрытия характеризовались значительным снижением поверхностного сопротивления до $200 \text{ Ом}/\square$ и высокой прозрачностью. РФА показал, повышение кристалличности ИТО на подслое YZO по сравнению с ИТО на стекле.

Полученные покрытия были использованы в качестве электродного материала для оксидных солнечных ячеек, сенсibilизированных красителем, и электрохромных стекол. Изготовленные устройства показали эффективность, сравнимую с устройствами, использующими коммерческие ИТО электроды.

Исследование покрытий диоксида циркония также явилось важным этапом диссертационной работы. Покрытия диоксида циркония обладают превосходными защитными свойствами. Возможность использования стабилизированного иттрием диоксида циркония $ZrO_2 (Y_2O_3)$ (YZO) в качестве износостойкого, термобарьерного, огнеупорного, коррозионностойкого покрытия обусловлена высокой механической и химической прочностью и стабильностью.

Покрытия YZO были приготовлены экстракционно-пиролитическим методом. АСМ микрофотографии YZO покрытия (рисунок 11) показывают трансформацию морфологии поверхности в процессе отжига. После пиролиза при $350 \text{ }^\circ\text{C}$ и отжига при этой температуре покрытие имеет гладкую ровную поверхность (рисунок 11а) и состоит из округлых зерен, однородных по размеру и форме. Размер зерна составляет около 10 нм.

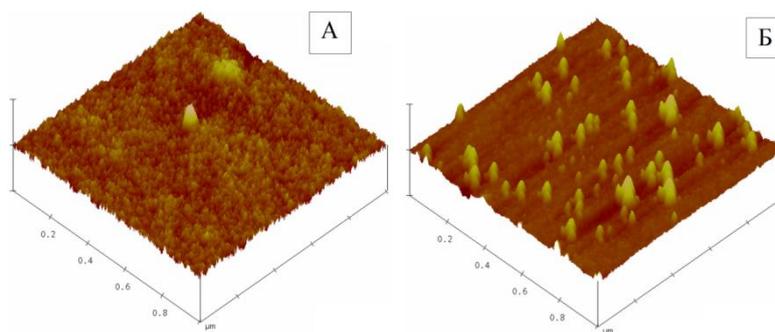


Рисунок 11 –Морфология YZO покрытия, 3 слоя, отожженного при 350 °С, 1 час (а), 600 °С, 1 час (б)

После отжига при 500 °С в течение 1 часа наблюдается увеличение размеров зерен и изменение их формы в конусообразную, при этом ширина зерна составляет 20–30 нм, а высота приближается к 50 нм (рисунок 12,б). Укрупнение зерен происходит по обычному тонкопленочному механизму – нуклеации и роста зародышей при термообработке за счет подвижности атомов.

Рентгенофазовый анализ (РФА) показал, что YZO покрытие, полученное после пиролиза экстрактов при 300–600 °С имеет нанокристаллическую структуру (рисунок 12), в которой тетрагональная фаза диоксида циркония проявляется пиком при 30 2 θ . Размер зерна, оцененный по полуширине пика в уравнении Шеррера, составляет около 6 нм, то подтверждается данными атомно-силовой микроскопии.

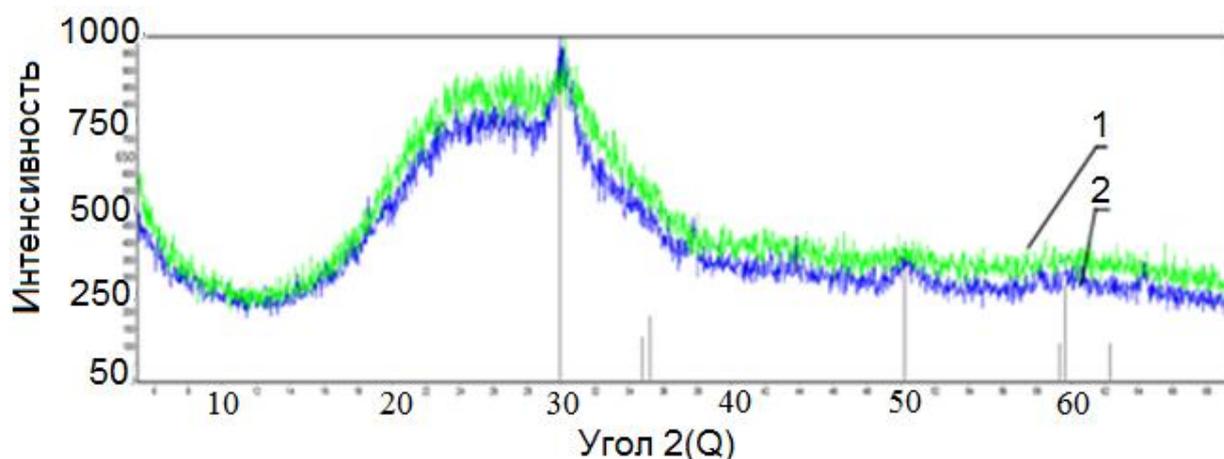


Рисунок 12 – Дифрактограмма YZO покрытия, полученного в результате пиролиза экстрактов при 350 °С (1) и после отжига при 600 °С (2)

Полученные после пиролиза при 350–400 °С наноструктурные покрытия являются сплошными и способны защитить поверхность от влияния внешней среды.

Исследована теплопроводность стекла с покрытиями диоксида циркония, легированного иттрием, магнием, барием и никелем. Измерение зависимости коэффициента теплопроводности (λ) от температуры проводилось

на приборе ИТ-λ-400 в лаборатории кристаллографии Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН. Установлено, что коэффициент теплопроводности стекла с покрытием ZrO_2 в 1,5–2 раза ниже, чем стекла без покрытия.

Исследовано теплопроводность стекла с покрытиями ZrO_2 , легированных Ni, Mg, Ba. Введение никеля приводит к снижению коэффициента теплопроводности образцов стекла с покрытием ZrO_2 (NiO) в 2–2,2 раза. При этом увеличение толщины покрытия приводит к более заметному снижению λ образцов. Введение Mg в состав ZrO_2 также привело к снижению λ образцов с покрытием ZrO_2 (MgO) в 2–2,4 раза. При этом повышение температуры отжига приводит к увеличению λ образцов с покрытием в связи с менее плотной структурой кристаллического слоя.

Таблица 2 – Коэффициент теплопроводности образцов стекла с покрытиями на основе диоксида циркония

Т, К	Коэффициент теплопроводности, λ Вт/(м·К)							Стекло
	ZrNiO ₃		ZrMgO ₃		ZrBaO ₃	ZrBa _{0,1} O _{2,1}	ZrO ₂	
	450 °С 300 нм	450 °С 500 нм	450 °С 300 нм	600 °С 300 нм	450 °С 300 нм	450 °С 300 нм	450 °С 300 нм	
100	0,15	0,15	0,15	0,15	0,20	0,20	0,20	0,30
200	0,50	0,40	0,45	0,48	0,40	0,35	0,40	0,50
300	0,65	0,55	0,50	0,51	0,60	0,48	0,55	0,70
400	0,80	0,65	0,60	0,65	1,00	0,65	0,70	0,95
500	1,10	0,80	0,64	0,70	1,40	0,90	1,00	1,20
600	1,80	1,30	1,20	1,30	2,30	1,40	1,50	2,00
700	3,30	1,80	1,65	2,10	4,50	2,10	2,00	4,00

Установлено, что покрытие диоксида циркония снижает коэффициент теплопроводности стекла в области температур 400–700 К, при повышенной температуре λ стекла превышает λ стекол с пленкой ZrO_2 на 30–70 %, тогда как при низких температурах изменений λ практически не наблюдалось (таблица 2).

Проведены исследования СВЧ схем с покрытием диоксидом циркония. Любое защитное покрытие в той или иной степени понижает коэффициент передачи (КП) и коэффициент стоячей волны (КСВН). Поэтому была поставлена задача: найти защитное покрытие с минимальным влиянием на СВЧ параметры схем. Потери электромагнитного поля характеризуются коэффициентом передачи (КП) на данной частоте.

Для исследования была собрана схема СВЧ, включающая мосты Lange (рисунок 13, а) работающие на сверхвысоких частотах (СВЧ) 1–2 ГГц.

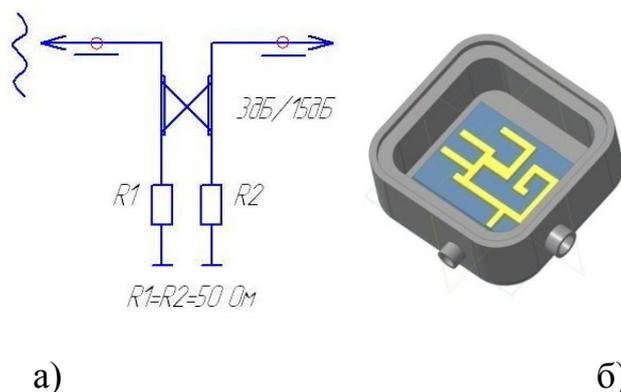


Рисунок 13 – Электрическая схема моста Ланже (а) и СВЧ - схем (б)

Влияние пленок на СВЧ характеристики устройств исследовалось методом измерения коэффициента передачи (КП) и коэффициента стоячей волны (КСВН) в зависимости от напряжения на приборе Р2М–18. Результаты измерений макета (рисунок 13, б) с нанесенным на микрополосковую схему YZO покрытия приведены на рисунок 14. Измерены образцы СВЧ-схем без покрытия и покрытые YZO толщиной 30, 60 и 120 нм. Из полученных данных следует, что несение покрытий толщиной 30–60 нм практически не влияет на значения модуля КП и КСВН. Более толстые покрытия увеличивали потери КП и КСВН. На графике (рисунок 14) поставлены измеряемые метки на рабочих частотах СВЧ схемы.

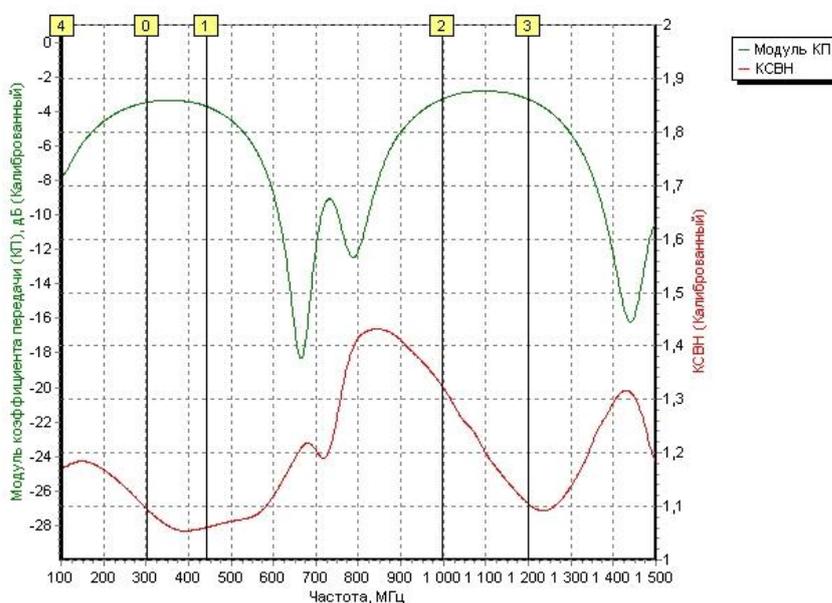


Рисунок 14 – Коэффициент передачи (КП) и коэффициента стоячей волны (КСВН) СВЧ схемы без защитного покрытия

Дальнейшее повышение толщины покрытия привело к снижению параметров СВЧ-схем. Таким образом, YZO покрытия могут быть использованы в качестве защитного покрытия, не влияющего на параметры СВЧ-схем.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Функциональные наноструктурные композиционные покрытия In_2O_3 (SnO_2) (ITO) на подслое ZrO_2 (Y_2O_3) (YZO) с поверхностным сопротивлением 200 Ом/□ и прозрачностью более 90 % в видимой области спектра получены экстракционно-пиролитическим методом.

2. Получены экстракты индия, олова, циркония и иттрия и показано, что процессы их термического разложения происходят в области температур 400–500 °С. Повышение температуры пиролиза обуславливает рост дефектности по кислороду, что приводит к улучшению электропроводности.

3. Определены оптимальные условия получения прозрачных проводящих ITO покрытий с использованием симплекс-решетчатых планов Шеффе: температура 544 °С, время отжига 15 мин и толщина покрытия 351 нм.

4. Изучена зависимость морфология ITO-покрытий от толщины и температуры отжига и установлен факт снижения размера зерна от 25 до 6 нм с повышением температуры отжига от 400 до 600 °С в результате рекристаллизации оксидных пленок и роста диаметра зерен от 6–9 до 25–30 нм с увеличением толщины покрытия от 300 до 600 нм.

5. Исследования спектров пропускания ITO покрытий на стекле и кремнии показали более чем 80 %-ный коэффициент пропускания света в видимом диапазоне, при этом ITO покрытие поглощает ИК-волны от 1,2 мкм и далее.

6. Установлено, что наноструктурное покрытие диоксида циркония снижает коэффициент теплопроводности стекла в 1,5–2 раза в области температур 130–430 °С. Легирование никелем и магнием улучшает этот результат.

Основное содержание диссертации отражено в публикациях:

статьи, опубликованные в изданиях из перечня, рекомендованного ВАК:

1. Патрушева, Т.Н. Оксидные защитные пленки, полученные экстракционно-пиролитическим методом / Т.Н. Патрушева, А.И. Холькин, **Н.Ю. Снежко**, Д.Б. Гершевич // Химическая технология 2010. № 12. С. 3-8.
2. Патрушева, Т.Н. Оксидные защитные пленки для кремниевых солнечных батарей / Т.Н. Патрушева, Г.Н. Шелованова, **Н.Ю. Снежко**, А.В. Полюшкевич, А.И. Холькин // Альтернативная энергетика и экология 2011. №3 С. 8–15.
3. Патрушева, Т.Н. Получение фотоанода многослойной структуры для солнечных элементов с применением экстракционно-пиролитического метода / Т. Н. Патрушева, В. Попов, Г. Прабху, А.В. Попов, А.В. Рыженков, **Н.Ю. Снежко**, Д.А. Морозченко, В.Д. Зайковский, А.И. Холькин // Химическая технология. 2013. № 2. С. 79-85.
4. Патрушева, Т. Н. Исследование теплопроводности стекла с тонкими пленкам на основе ZrO_2 / Т.А. Енютина, В.С. Болдырев., С.Г.

Марченкова, **Н.Ю. Снежко**, В.С. Федяев, Д.А. Морозченко, А.И. Холькин // Химическая технология 2013. Т.14, № 11. С. 657–662.

публикации в материалах научно-технических конференций:

1. Патрушева, Т.Н. Защитные пленки на основе оксидов, полученные экстракционно-пиролитическим методом / Т.Н. Патрушева, Т.А. Енютина, А.И. Холькин, **Н. Ю. Снежко** // XXI Всероссийское совещание по температуроустойчивым функциональным покрытиям. 26-28 апреля 2010. Санкт-Петербург С. 104-105.
2. **Снежко Н. Ю.** Исследование теплопроводности тонких пленок диоксида циркония и сложных оксидов на его основе / Н.Ю. Снежко, М.А. Костюнина, М.Ю. Абашева, И.А. Митяева, А. Молчанов, Т.А. Енютина // Сборник трудов XIII конференции «Современные проблемы радиоэлектроники» Красноярск 6–7 мая 2011. С. 427-430.
3. Патрушева, Т.Н. Защитные покрытия для кремниевых солнечных батарей / Т.Н. Патрушева, **Н.Ю. Снежко** // Новосибирск Школа молодых ученых 2011. С. 243.
4. Патрушева, Т.Н. Нанокристаллические пленки для оксидных солнечных ячеек / Т.Н. Патрушева, А.В. Попов, А.И. Холькин, **Н.Ю. Снежко** // Тезисы докладов Международной конференции по Химической технологии. Волгоград 2011. С. 16.
5. Патрушева, Т.Н. Защитные наноструктурные пленки диоксида циркония / Т.Н. Патрушева, Т.А. Енютина, А.И. Холькин, **Н.Ю. Снежко** // Тезисы докладов Международной конференции по Химической технологии. Волгоград 2011. С. 19–21.
6. Патрушева, Т.Н. Оптимизация технологических процессов получения проводящей пленки InSnO / Т.Н. Патрушева, Д.С. Сватков, Д.А. Морозченко, В.В. Меньшиков, **Н.Ю. Снежко** // Международная конференция IEEE. 15–16 сентября. 2011 г. Красноярск, СФУ.
7. Патрушева, Т.Н. Формирование тонких защитных покрытий для пористых сред / Т.Н. Патрушева, А. В. Полюшкевич, Г.Н. Шевованова, Т.А. Енютина, А.И. Холькин, **Н.Ю. Снежко** // XXI Всероссийского совещания по температуроустойчивым функциональным покрытиям. 26-28 апреля 2010. Санкт Петербург. С. 99–100.
8. Патрушева, Т.Н. Защитные оксидные пленки / Т.Н. Патрушева, Т.А. Енютина, **Н.Ю. Снежко** / Доклад Школы-конференций молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные Материалы» Новосибирск 2010. С. 136.
9. Патрушева, Т.Н. Растворная технология изготовления гетероструктурного фотоанода для оксидных солнечных ячеек / Т.Н. Патрушева, А.В. Полюшкевич, **Н.Ю. Снежко** // Неделя науки СПбГПУ Материалы международной научно-практической конференции. 6–11 декабря 2010г. С. 97.

Патент РФ № 2491372 Российская Федерация. Способ получения прозрачной проводящей пленки InSnO / Патрушева Т.Н., Снежко Н.Ю., Патрушев В.В.; заявитель и патенто-обладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Сибирский федеральный университет". № 2012111841; заявлено 27.03.2012; опубликовано 12.04.2013.

Список использованных источников

1. Стрекаловский, В.Н. Оксиды с примесной разупорядоченностью: состав, структура, фазовые превращения. / В.Н. Стрекаловский, Ю.М. Полежаев, С.Ф. Пальгуев // М.: Наука. – 1987. 160 с.
2. Холькин, А.И. Экстракционно-пиролитический метод получения оксидных функциональных материалов / А.И. Холькин, Т.Н. Патрушева // М.: Ком Книга. –2006. 276 с.