

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор Патрушева Т. Н.

Красноярск 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 Литературный обзор.....	10
1.1 Прозрачные проводящие оксидные покрытия.....	10
1.2 Свойства ТСО-материалов.....	14
1.2.1 Электрическая проводимость	14
1.2.2 Оптические свойства ТСО покрытий.....	17
1.3 Применение ТСО - покрытий	19
1.4 Методы получения ИТО покрытий	21
1.4.1 Методы вакуумного распыления мишеней	22
1.4.2 Метод ионного осаждения	24
1.4.3 Синтез из металлоорганического соединения	25
ГЛАВА 2 Защитные прозрачные оксидные покрытия.....	28
2.1. Свойства покрытия диоксида циркония.....	31
2.2 Методы получения покрытия диоксида циркония.....	33
ГЛАВА 3 Получение ИТО покрытий экстракционно-пиролитическим методом... 37	
3.1 Экстракционно-пиролитический метод.....	37
3.2 Выбор и подготовка подложек	44
3.3 Методики нанесения покрытий экстрактов на подложки	47
3.4 Определение толщины покрытия.....	52
3.1.1 Термическое разложение экстрактов	56
ГЛАВА 4 Формирование прозрачных проводящих покрытия	65
4.1 Исследование влияния состава покрытий In-Sn-O, In-Zn-O и Sn-Cd-O на поверхностное сопротивление.....	66
4.2 Исследование влияния термообработки ИТО покрытия на поверхностное сопротивление	69
4.3 Оптимизация процессов формирования проводящих покрытий InSnO в процессе отжига	74
4.4 Исследование нагрева ИТО покрытия на стекле	82
ГЛАВА 5 Исследование ИТО покрытия	84
5.1 Физико-химические методы исследования.....	84
5.2 Исследования структуры и состава ИТО покрытий	85

5.3 Исследование микроструктуры ITO покрытий	92
5.3 Оптические параметры ITO покрытий	97
ГЛАВА 6 Исследование покрытия диоксида циркония	102
6.1 Структура и микроструктура покрытий $ZrO_2(Y_2O_3)$	102
6.2 Защитные свойства покрытия $ZrO_2(Y_2O_3)$	106
6.3 Исследование теплопроводности покрытия на основе диоксида циркония	111
ВЫВОДЫ	120
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	122

ВВЕДЕНИЕ

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. Покрытия $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$ (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 ИТО покрытий и оптимизация процессов их синтеза;

3. Разработка методики получения слоистого композиционного материала $\text{In}_2\text{O}_3(\text{SnO}_2)$ (ИТО) 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 ААС-3 фирмы CARL ZEISS JENA, термоанализатор STA 449 F1, атомно-силовой микроскоп АСМ Veeco MultiMode NanoScope IIIa SPM System, просвечивающий электронный микроскоп высокого разрешения JEOL JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ, спектрофотометр СФ-М400 и Фурье спектрометр Vertex 80V, 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 ИТО покрытий с целью определения морфологических, физических и оптических характеристик исследуемых материалов.

3. Создание слоистого композиционного покрытия ITO/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 ITO покрытий от $1 \text{ МОм}/\square$ до $500 \text{ Ом}/\square$ с прозрачностью более 90 % в видимой области спектра в оптимальных условиях: температура отжига $550 \text{ }^\circ\text{C}$ и продолжительность 30 мин при толщине покрытия 300 нм.

3. Установлена закономерность влияния буферного слоя YZO на снижение поверхностного сопротивления ITO покрытия до $200 \text{ Ом}/\square$.

4. Показано снижение теплопроводности в 1,5–2 раза (от 0,3–4,0 до 0,15–2,1 в области температур 100–700 K) 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 $350 \text{ }^\circ\text{C}$, 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 (ITO) и диоксида циркония, легированного оксидами иттрия, бария, магния и никеля, позволяющие регулировать процессы структурообразования и свойства композиционных покрытий. Полученные прозрачные проводящие покрытия ITO 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 СПбГУ 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.

ГЛАВА 1 Литературный обзор

1.1 Прозрачные проводящие оксидные покрытия

Прозрачные проводящие оксиды (transparent conductive oxide, TCO) это материалы с хорошей оптической прозрачностью и высокой электропроводностью, которые находят широкое применение для производства большого разнообразия оптико-электронных приборов [2-6]. Большинство TCO это бинарные или тройные соединения, содержащие один или два металлических элемента. Поверхностное сопротивление TCO достигает $6 \text{ Ом}/\square$, а коэффициент поглощения в оптическом видимом спектральном диапазоне около 90 % в силу их широкой запрещенной зоны ($E_g > 3,0 \text{ эВ}$). Это замечательное сочетание проводимости и прозрачности, как правило, невозможно получить в собственных или нелегированных стехиометрических оксидах. Для получения высокой проводимости этих материалов, они должны быть нестехиометрическими по составу или должны быть легированы соответствующим элементом.

Покрyтия $\text{In}_{0,9}\text{SnO}_x$ (ITO) относятся к прозрачным проводящим оксидам (TCO) и являются полупроводниками *n*-типа с проводимостью, сравнимой с металлической, где ионы олова служат донорами электронов.

Исследования материалов прозрачных проводящих покрытий начались с исследования металлических тонких покрытий таких металлов, как золото со свойствами прозрачности в видимой области спектра. Позже выяснилось, что оксидные тонкие покрытия показали стабильность характеристик, как электрической проводимости, так и оптической прозрачности. Интерес к этим прозрачным проводникам можно проследить с XX века, когда впервые появились сообщения о CdO покрытиях. Первый TCO обнаружил Бадекег (1907) и это был CdO в форме тонкой пленки [7]. Позже было обнаружено, что тонкие сплошные покрытия ZnO, SnO₂, In₂O₃ и их сплавы также хороши как TCO [8].

Контролируемый допинг этих оксидов может улучшить их электрическую проводимость без ухудшения оптической передачи. С тех пор наблюдается растущий интерес к этим материалам с уникальными свойствами.

Для получения высокой проводимости оксидных материалов, они должны быть нестехиометрическими по составу или должны быть легированы соответствующим элементом. В настоящее время известно, что нестехиометрические и легированные покрытия оксидов на основе олова, индия, кадмия, галлия, меди и цинка и их смесей обладают прозрачностью в видимой области света и проводимостью. Основные важные полупроводники TCO – это примесные легированные ZnO, In₂O₃, SnO₂ и CdO, тройные соединения Zn₂SnO₄, ZnSnO₃, Zn₂In₂O₅, Zn₃In₂O₆, In₂SnO₄, CdSnO₃ и многокомпонентные оксиды, состоящие из комбинаций ZnO, In₂O₃ и SnO₂. Sn-легированных In₂O₃ (ITO) и F-легированных SnO₂. TCO тонкие твердые покрытия являются наиболее предпочтительными материалами для большинства приложений в настоящее время. Сейчас наиболее широко используется Sn-легированный In₂O₃ (ITO) [2, 9].

В дополнение к двоичным TCO прогресс также достигнут в разработке новых соединений в составе тройных и четверных оксидов.

Как показано в таблице 1, более двадцати различных TCO были получены и охарактеризованы [10–13], из которых ITO был предпочтительным.

Таблица 1 – TCO соединения

TCO	Добавки
SnO ₂	Sb, F, As, Nb, Ta
ZnO	Al, Ga, B, In, Y, Sc, F, V, Si, Ge, Ti, Zr, Hf, Mg, As, H
In ₂ O ₃	Sn, Mo, Ta, W, Zr, F, Ge, Nb, Hf, Mg
CdO	In, Sn
GaInO ₃	Sn, Ge
CdSb ₂ O ₃	Y

Проводимость недавно разработанных тройных, четверных и двоичных комбинаций TCO ниже, чем у ITO. Основной стратегией считается легирование

известного двоичного ТСО другими элементами, которые могут увеличить плотность электронов проводимости.

Считается, что замена In^{3+} на Sn^{4+} предоставляет электрон, поскольку Sn^{4+} должен действовать, как донор электронов [15]. Удельное сопротивление ρ для ИТО, по данным работы [14] составило $7,7 \times 10^{-5}$ Ом·см, с концентрацией свободных носителей заряда $2,5 \cdot 10^{21}$ см⁻³. Также встречается легирование неметаллическими элементами, например, ZnO:Ge (GZO), $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO) и $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ (ATO) [16,17]. Недавно AZO тонкие твердые покрытия с удельным сопротивлением $\rho \sim 8,5 \times 10^{-5}$ Ом·см были получены Агура и соавторами [18]. Несколько меньшим удельным сопротивлением обладал состав GZO, $\rho \sim 8,1 \times 10^{-5}$ Ом·см [19].

Легирование SnO_2 фтором увеличивает подвижность и концентрацию носителей электронов примерно в 2 раза [20]. Допирование SnO_2 ионом сурьмы изначально вводит ионы Sb^{5+} , которые выступают в качестве доноров. Если при легировании концентрация повышается выше определенного уровня, ионы Sb^{3+} начинают замещать ионы Sn^{4+} . Введение ионов Sb^{3+} генерирует акцепторный уровень, что компенсирует донорный уровень и увеличивает сопротивление [21].

Для увеличения проводимости без потери прозрачности разработаны фазовые составы двойных и тройных ТСО [22, 23]. Сегрегированные фазы двойных систем включают ZnO-SnO_2 , CdO-ZnO и $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$. Несмотря на ожидания, электрические и оптические свойства этих двоичных ТСО были гораздо хуже, чем ИТО. Фазовая диаграмма тройной ТСО может быть схематически представлена посредством трехмерной или четырехмерной фазовой комбинации для наиболее распространенных тройных материалов ТСО на основе известных бинарных соединений ТСО. Соответственно, ТСО тройного соединения могут быть образованы комбинацией ZnO , CdO , SnO_2 , $\text{InO}_{1,5}$ и $\text{GaO}_{1,5}$ чтобы получить Zn_2SnO_4 , ZnSnO_3 , CdSnO_4 , ZnGa_2O_4 , GaInO_3 , $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$ и $\text{Zn}_4\text{In}_2\text{O}_7$. Однако, поскольку Cd и его соединения являются высокотоксичными, использование этих ТСО ограничено, хотя они имеют адекватные электрические и оптические свойства. Другие ТСО двоичного состава были синтезированы из

известных двоичных ТСО, а также из не-ТСО соединений, таких как $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ и р-типа CuAlO_2 .

Актуальна разработка более совершенных материалов и технологических методов их производства. Эта ситуация приводит к поиску альтернативных технологий изготовления ТСО – материалов.

Другие свойства материалов, которые имеют все большее значение, включают способность к травлению и химическая стабильность, термический коэффициент линейного расширения, кристалличность, пористость и возможность обработки при низких температурах. Кроме того, ТСО-материалы должны быть устойчивы к агрессивным средам, содержащим кислые и щелочные растворы, в окислительно-восстановительных средах и при высоких температурах.

1.2 Свойства ТСО-материалов

1.2.1 Электрическая проводимость

ТСО – широкозонные полупроводниковые оксиды, с энергией запрещенной зоны более 3,0 эВ, проводимость которых обеспечивается допингом кислородных вакансий либо внешних примесей. В отсутствие допинга эти оксиды становятся очень хорошими изоляторами [24], однако, при дефиците кислорода материал ведет себя как металл и становится проводящим.

Большинство ТСО являются "*n*-типа" полупроводниками. Оксиды по своей природе могут иметь кислородные вакансии и примесные атомы металла действуют как *n*-типа примеси. Поэтому представляет интерес разработка новых методов совместного допирования и непосредственного введения примесей.

Чтобы объяснить характеристики ТСО были предложены различные механизмы и несколько моделей, описывающих подвижность электронов [25-28]. Некоторые характеристики подвижности носителей и процессы, посредством которых зона проводимости заполнена электронами, были предложены в соответствии с электронными исследованиями структуры [29], например, подвижность носителей пропорциональна величине зоны проводимости. В случае внедрённых ионов металлов, плотность электронов проводимости часто связана с наличием непреднамеренно введенных донорных центров и, как правило, определяется металлическим междоузлем или кислородными вакансиями, которые производятся мелкими донорами или отдельными примесями, расположенными вблизи зоны проводимости [30,31,32].

В случае SnO₂ важная роль внедрения Sn в заполнение проводящих связей в дополнение к кислородным вакансиям окончательно поддержана расчетами первых принципов Kılıc и Zunger [33]. Было показано, что Sn, внедренный в вакансии, которые доминировали в дефектной структуре SnO₂ благодаря

многовалентности Sn, объясняет природу нестехиометрии этого материала и подготавливает небольшие донорные уровни, превращая материал в "*n*-типа" полупроводник. Электроны, освобожденные из этих дефектов, не скомпенсированы, потому что акцепторные примесные дефекты, состоящие из Sn и O внедрений, не образуются спонтанно.

Кроме того, свободные электроны обуславливают не прямые оптические переходы в видимой области спектра из-за большого разрыва между уровнем Ферми и уровнем энергии первого незанятого состояния. Таким образом, SnO₂ может иметь плотность носителей с незначительным влиянием на прозрачность [33]. Таким образом, при дефиците кислорода ИТО ведет себя как металл и становится проводящим, оптически прозрачным в видимом и поглощающим с высокой отражающей способностью в инфракрасном диапазоне.

Согласно данным С. Рамбеза и П. Воронова [34], концентрация и подвижность свободных носителей заряда в нанокompозитах (SnO₂)_x(In₂O₃)_{1-x} (от 0 до 1 масс. %) зависят от их компонентного состава (рисунок 1). Из измерения эффекта Холла было установлено, что основными носителями в (SnO₂)_x(In₂O₃)_{1-x} являются электроны.

Рисунок 1 показывает, что добавление оксида индия к SnO₂ до 10 масс. % приводит к монотонному снижению концентрации и подвижности носителей от $8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ до $1,6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ и с $14,5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ до $2,1 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ соответственно. Этот эффект может быть вызван введением *n*-SnO₂ акцепторной примеси в трехвалентные ионы индия. Видимо, предел растворения SnO₂ в In₂O₃ составляет около 10 масс. % и увеличение In₂O₃ не уменьшает концентрации носителей заряда в (SnO₂)_x(In₂O₃)_{1-x}. В то же время, добавление диоксида олова до 10 масс. % в *n*-In₂O₃ приводит к увеличению значения концентрации электронов почти в тысячу раз и значения подвижности электронов на восемь порядков.

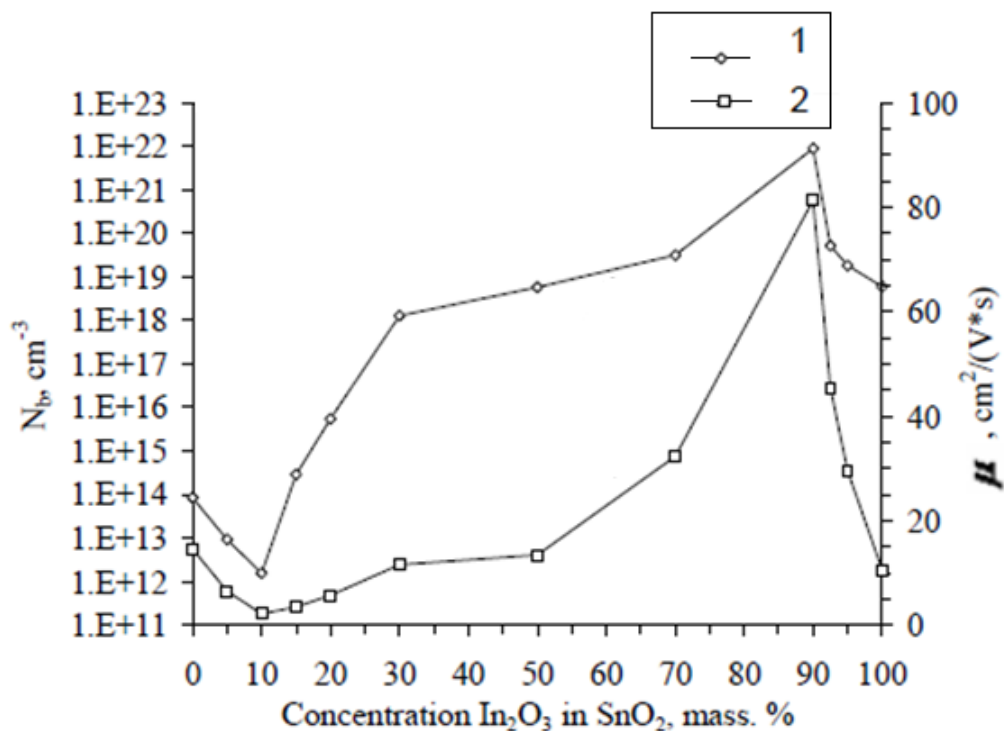


Рисунок 1 – Концентрация (1) и подвижность свободных носителей заряда (2) носителей свободного заряда в зависимости от состава нанокomпозитов $(\text{SnO}_2)_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ (от 0 до 1 масс.%) [34]

При увеличении концентрации In_2O_3 от 10 до 90 масс. % концентрации и подвижности электронов возрастают до $n = 9 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ и $\mu_n = 81,3 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{c})$, соответственно, затем оба параметра снижаются, а в чистом In_2O_3 их значения $n = 6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ и $\mu_n = 10,5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{c})$. Bellingham с соавторами [35] были первыми, кто сообщил, что подвижность и, следовательно, сопротивление прозрачных проводящих оксидов (ITO, ZnO) ограничены примесными рассеяниями носителей с концентрациями выше $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Высокие концентрации добавки SnO_2 уменьшают подвижность носителей до такой степени, что проводимость не увеличивается, и уменьшается оптическая прозрачность в ближней инфракрасной области.

1.2.2 Оптические свойства ТСО покрытий

Как упоминалось выше, помимо высокой проводимости, эффективность ТСО покрытия должна иметь очень низкий коэффициент поглощения в видимой и ближней ИК-области. Светопередача в ближнем УФ ограничена энергией запрещенной зоны E_g , поскольку фотоны с энергией больше, чем E_g , поглощаются [36,37].

В идеале, широкая запрещенная зона ТСО не должна поглощать фотоны в «окне» в УФ-видимый-ИК (*UV-VIS-NIR*) области. Тем не менее, не существует "идеального" ТСО покрытия, и даже если такие покрытия могут быть нанесены, эффекты отражения и интерференции будут влиять на светопередачу. Таким образом, 100 % прозрачность в широкой области спектра получить невозможно [38].

Оптические свойства пропускания T , отражения R и поглощения A , определяются показателем преломления n , шириной запрещенной зоны E_g , и геометрией [39,16]. Геометрия включает толщину покрытия, однородность и шероховатость поверхности пленки. T , R и A являются внутренними свойствами и зависят от химического состава и твердой структуры материала, в то время как внешняя геометрия – это внешние свойства.

Существует отрицательная корреляция между концентрацией носителей и положением края поглощения ИК, но положительная корреляция между концентрацией носителей и УФ краем поглощения, поскольку E_g увеличивается при больших плотностях носителей (Moss-Burstein эффект). В результате области светопередачи ТСО и проводимость связаны.

На ширину окна пропускания покрытия в видимой области спектра ТСО покрытия, нанесенной на прозрачную подложку, влияют не только оптические параметры покрытия, но и оптические свойства подложки. Показатель преломления n_{sub} наиболее распространенных подложек $\sim 1,45$ для плавленого кварца и $\sim 1,6$ для различных стекол. Коэффициент экстинкции субстрата (k_{sub}),

как правило, $<10^{-7}$, следовательно, любое поглощение света будет происходить в покрытии, где $k_{film} > k_{sub}$. Для покрытий толщиной более 100 нм могут наблюдаться несколько интерференционных полос, при максимальных и минимальных значениях T , когда длины волн или толщины варьируются. В этом случае пик пропускания (T_{max}) равен светопередаче подложки [39]. Минимальное светопропускание образца (T_{min}) в воздухе выражается уравнением:

$$T_{min} = \frac{4 \cdot n^2 \cdot n_{sub}}{(1 + n^2) \cdot (n^2 + n_{sub}^2)}, \quad (1.1)$$

Так как в большинстве покрытий ТСО значения n в видимой области находятся в диапазоне 1,8–2,8, T_{min} находится в диапазоне 0,8–0,5. T_{min} хорошо аппроксимируется соотношением:

$$T_{min} = 0,051 \cdot n^2 - 0,545 \cdot n + 1,654. \quad (1.2)$$

В видимой области n уменьшается с длиной волны, тем не менее T_{min} увеличивается, но не будет превышать $\sim 0,8$. Когда коэффициент отражения покрытия является незначительным и не влияет на светопередачу, то $T_{max} < T_{sub}$ и T_{min} также уменьшается.

Когда толщина ТСО покрытия уменьшается, T увеличивается, а поверхностное сопротивление (R_s) уменьшается. Объединяя вместе оптические и электрические свойства покрытия, поглощение в покрытие (A) задается выражением [2]:

$$A = 1 - e^{-\frac{\sigma}{R_s}}$$

где σ – проводимость, R_s – поверхностное сопротивление

Для повышения проводимости требуется использовать более толстые покрытия, в результате чего увеличивается потеря мощности излучения. В настоящее время только высококачественные ИТО, полученные вакуумным

распылением ($R_S = 10 \text{ Ом/см}^2$), удовлетворяют условию, при котором поглощение ниже 10 %. Для более низких коэффициентов поглощения (A) могут быть использованы покрытия с более низкой проводимостью, например, при $A = 0,002$ коэффициент поглощения A ниже в ~ 8 раз, это позволяет использовать более толстые покрытия. Сочетание толщины покрытия, электропроводности и коэффициента экстинкции определяет поглощение потока излучения. Однако, когда считается общая светопередача T , необходимо учитывать отражение и интерференцию, которые зависят от показателя преломления подложки и покрытия, а также от толщины покрытия [40].

Поскольку полезность ТСО покрытий зависит как от их оптических, так и электрических характеристик, то оба параметра должны рассматриваться вместе с устойчивостью к агрессивным средам, стойкостью к истиранию, работой выхода электрона и совместимостью с подложкой и другими компонентами устройств для конкретных приложений.

1.3 Применение ТСО - покрытий

За последнее десятилетие применения прозрачных проводящих покрытий растут стремительными темпами. ТСО находят широкое применение для производства разнообразных оптико-электронных приборов, таких как дисплейные электроды для тонких органических электролюминесцентных, жидкокристаллических, плазменных телевизоров, и мониторов с сенсорным экраном, автомобильных навигационных систем и мобильных телефонов [50].

Три крупнейших применения тонких покрытий прозрачного проводящего оксида, это солнечные батареи, электрохромное стекло и термоизолирующее стекло.

В оконном стекле, как правило, проводимость не имеет значения, но высокая инфракрасная отражательная способность нужна для того, чтобы

получить хорошее светопропускание в видимом диапазоне, при сведении к минимуму передачи тепла. Покрытие ИТО отражает инфракрасные лучи подобно металлическому зеркалу, что даёт возможность использовать её в качестве теплозащитного покрытия. Это даёт возможность минимизировать затраты на кондиционирование воздуха в летний период и расходы на отопление в зимнее время в зданиях, оснащенных окнами с соответствующим покрытием [41–42].

ТСО используются для создания проводящих покрытий на материалах, защищающих от электростатических зарядов [43–47]. ТСО-покрытия наносятся на прозрачные материалы, используемые для рабочих поверхностей и дверей кабинетов, особенно в чистых помещениях, используемых для сборки электроники, в целях предотвращения вредного накопления статического заряда. В этом применении относительно высокое сопротивление поверхности может допускаться [48].

Прозрачные нагревательные элементы могут быть выполнены из покрытий ТСО. Они применяются для электрообогрева в авиации и для автомобильного стекла. Преимуществом по сравнению с традиционными нагревателями горячим воздухом является то, что они могут иметь гораздо более короткое эффективное время размораживания и равномерные большие рабочие зоны. Для этого применения требуется либо использование покрытий с очень низким поверхностным сопротивлением или источник питания высокого напряжения. Нанесение покрытий ТСО на окна пассажирских транспортных средств доказало, что они технически успешны, но коммерческий провал был обусловлен высокой стоимостью дополнительного генератора для доставки необходимого напряжения. Если в автомобильной промышленности будут применяться более высокие напряжения, как уже широко обсуждается, то это применение может оказаться более коммерчески важным [49].

ТСО покрытия могут быть использованы в качестве защитных для уменьшения электромагнитных помех и обеспечения визуального доступа. Они могут быть также использованы для предотвращения излучения от корпуса, мешающего другим устройствам, или чтобы избежать ввода излучения в корпус,

создающего помехи электронным устройствам изнутри. Одним из возможных примеров является окно бытовых микроволновых печей, которое изготавливается из перфорированного металлического экрана, предотвращающего визуальное наблюдение. Утечка СВЧ-излучения должна быть сведена к минимуму, чтобы предотвратить вред пользователям, а также исключить помехи от беспроводных устройств, которые используют электромагнитные волны в диапазоне 2,45 ГГц. В то время как прозрачные проводящие покрытия были предложены пятьдесят лет назад, попытки ввести микроволновые окна с покрытиями ТСО на рынок не были успешными, в связи с высокой стоимостью. Конструкции низкой стоимости в настоящее время разрабатываются.

Для создания солнечных батарей, антистатических покрытий, электрохромных стекол, прозрачных обогревателей, потребность в которых приобретает всё большую актуальность, требуется разработка масштабной технологии нанесения покрытий. Один из лучших пленочных материалов для этих приложений – оксид индия-олова $\text{In}_9\text{SnO}_{15}$ (ITO). Выбор ITO обусловлен его электрооптическими свойствами и относительной легкостью кислотного травления.

1.4 Методы получения ITO покрытий

Традиционные методы изготовления прозрачных проводящих ITO - покрытий включают химические и физические процессы пленкообразования, такие как процесс испарения в вакууме, и процесс распыления, а именно DC магнетронного напыления [51, 52], ВЧ магнетронного напыления, среднечастотного магнетронного напыления [53], ионно-лучевого распыления [54], а также метод физического осаждения паров (PVD), или химического осаждением паров (CVD) [55], спрей-пиролиз, центрифугирование (спин-коат),

золь-гель метод, метод термического испарения, метод электронно лучевого испарения [56, 57].

Физические и химические свойства получаемых ИТО покрытий (удельное сопротивление, оптическое пропускание, шероховатость) соответствуют методу нанесения и условиям процессов.

Наличие сырья и затраты на метод изготовления также являются важными факторами в выборе наиболее подходящей стоимости ТСО-материалов. Выбор метода, как правило, связан с учетом оптимального функционирования ТСО покрытия для конкретного использования при сведении к минимуму затрат производства.

1.4.1 Методы вакуумного распыления мишеней

ИТО покрытия традиционно наносят вакуумным распылением мишеней, нагретых до высоких температур, при низких температурах подложки [58].

Электрические и оптические характеристики и стабильность ИТО-покрытий, формируемой вакуумным распылением, включая магнетронное распыление, выше, чем ИТО-покрытий, формируемой термическим испарением или CVD-методом. Среди вышеназванных методов изготовления тонкого покрытия распыление превосходит остальные тем, что оно может обеспечить прозрачные проводящие покрытие ИТО с относительно низким сопротивлением. Существуют процессы распыления на постоянном токе (DC) разряда и радиочастотного (РЧ) разряда [59, 60]. Распыление на постоянном токе разряда (DC - распыление) традиционно используется, поскольку обеспечивает стабильный разряд и обладает отличной управляемостью.

Процессы реактивного распыления страдают от того, что химическая реакция происходит не только на получаемом слое, но и на металлической мишени. Кроме того, однородный поток газа и однородное распределение газа в камере необходимы для достижения высокого качества ТСО покрытий. В

настоящее время разрабатываются все более крупные машины с очень сложными процессами измерения и системами управления газовым потоком для стабилизации процесса реактивного распыления.

Процесс **магнетронного плазменного распыления** [61] наиболее распространен. Этот процесс включает плазму на поверхности мишени в закрытом магнитном поле, порожденном одним или несколькими магнитами, расположенными позади мишени. Благодаря высокой скорости формирования покрытия, процесс магнетронного распыления на постоянном токе, который сочетает в себе ток разряда и процесс магнетронного распыления используется в настоящее время, как аппарат массового производства для формирования прозрачных проводящих ITO-покрытий. В последнее время аппарат магнетронного распыления на постоянном токе получил дальнейшее развитие, чтобы выполнять распыление по всей поверхности мишени, когда эксцентрично вращающийся магнит расположен за мишенью.

При распылении, как известно, температура подложки и парциальное давление кислорода влияют на сопротивление прозрачного покрытия проводящего ITO. При увеличении температуры подложки уменьшается сопротивление покрытия. Поскольку сопротивление обратно пропорционально произведению плотности носителей и подвижности, есть оптимальное парциальное давление кислорода, где сопротивление сводится к минимуму при балансировании между концентрацией носителей и подвижностью. С одной стороны, концентрация носителей в образовавшейся ITO покрытии становится выше при низком парциальном давлении, потому что много вакансий кислорода существует в покрытие, в то время как подвижность носителей тока снижается. С другой стороны, концентрация носителей в ITO покрытие, формирующейся при более высоком парциальном давлении, становится меньше, так как количество вакансий кислорода уменьшается, а подвижность носителей повышается.

Метод распыления имеет недостаток в том, что он не чистый, поскольку мишени крепятся к стене камеры, что приводит к появлению примесей в покрытие. Кроме того, поскольку давление кислорода не может быть высоким,

контроль состава ограничен. Далее, так как процесс не может проводиться при высоком вакууме, требуемый низкий уровень или нулевой уровень кислорода не может быть эффективно реализован. Более того, поскольку толщина тонкого покрытия не контролируется, то режим роста атомного слоя не может быть осуществлен [62].

Хотя ИТО покрытия, изготовленные напылением рассматривают как покрытия с лучшими свойствами, недостатки этого метода - сложное получение In-Sn-O или In-Sn мишеней.

Метод лазерного распыления [63–65] для производства покрытий позволяет распылять практически любые по составу мишени, причем состав получаемых покрытий близок к составу мишеней. Довольно высокая стоимость оборудования окупается его эффективностью и простотой управления процессом. Еще одно преимущество лазерного распыления – возможность использования той же техники для профилирования поверхности. Для распыления использовали эксимерные лазеры ArF ($\lambda=93$ нм), KF ($\lambda=248$ нм) [63], XeCl ($\lambda=398$ нм) [64], лазеры на иттрий-алюминиевом гранате с неодимом Nd:YAG ($\lambda=1064, 532$ нм) [65]. Использовались также инфракрасные CO₂-лазеры ($\lambda=10$ мкм) как для распыления мишеней, так и для модификации поверхности. Излучение от лазера, как правило, подается под углом к поверхности (30–40°), фокусируется на поверхность мишени внутри вакуумного объема. Распыляемый материал осаждается на нагреваемую подложку. Осаждение может вестись как в вакууме, так и в атмосфере определенного состава.

1.4.2 Метод ионного осаждения

Для достижения высокой прозрачности в видимом диапазоне, и низкого поверхностного сопротивления 50–140 Ом/□ ИТО покрытий используется метод ионного осаждения (IAD) [66–67]. Осаждение покрытий проводилось в полностью автоматизированной вакуумной камере с крио-накачкой, оснащенной

резистивным источником, электронной пушкой, контроллером скорости/толщины из кварцевого кристалла, 3 кВт кварцевой лампой – нагревателем и криогенным охлаждением поверхности Мейснера.

Обычно пластиковые субстраты, не могут быть нагреты выше 100 °С. Это ограничение может быть смягчено при использовании энергетического процесса для включения кислорода в покрытия с помощью кислородных ионов [68–69]. Использование широкого пучка источника холодных ионов с катода является идеальным, поскольку он работает в чистом кислороде. Еще одно преимущество этого метода в том, что не требуется аргон (который необходим для распыления и для ионизации горячих источников накаливания). Таким образом, процесс может быть запущен при низком давлении 10^{-4} Торр. Новые ионные источники могут произвести ионный ток повышенной плотности и вызывают более быстрое осаждение покрытий. Параметры ионного источника: низкие скорости осаждения и потоки кислорода при давлении в $2 \cdot 10^{-4}$ Торр.

Показано, что методом ионного осаждения ИТО-покрытий могут быть получены при температуре окружающей среды с поверхностным сопротивлением 60 Ом/см², с прозрачностью более 90 % [70–71]. Высокая прозрачность покрытий с повышенным сопротивлением может быть получена введением большего количества кислорода. Покрытия с низким сопротивлением имеют повышенную толщину, что приводит к снижению уровня их прозрачности.

Возможно, вакуумные методы будут оставаться существенными в технологии для покрытия жестких носителей, таких как стекло, но на фоне растворных процессов, включая печать и использование органических материалов и наночастиц, уже получены серьезные достижения и, как ожидается, они будут доминировать на рынке гибких приложений в течение нескольких лет.

1.4.3 Синтез из металлоорганического соединения

Для получения ИТО - покрытий использовались также технологии химического осаждения пара (CVD) [72–73], электролитического осаждения [74]

спрей-пиролиза и золь-гель [75]. Покрытия ITO получали при комнатной температуре вращением, погружением и спрей методами, используя растворы металлоорганических соединений и суспензии, подготовленные с уже кристаллическими наночастицами, полностью рассеянными в воде или спирте. Метод золь-гель [76–78] может произвести высококачественные покрытия низкой стоимости с широкой возможностью изменения свойств покрытий при изменении состава раствора.

Прозрачные полупроводниковые тонкие покрытия ITO:Ti, подготовленные процессом золь-гель [79], были нанесены вращением на бесщелочные стеклянные подложки. Покрытия были отожжены в атмосфере воздуха при температуре 550 °C в течение 1 часа и далее отожжены в восстановительной атмосфере. Увеличение количества добавки Ti до 0,53 вес.% привело к получению плотных гладких слоёв с большими размерами кристаллитов (20–30 нм). Двойные слои ITO с 0,53 вес.% Ti, подвергнутые восстанавливающей обработке в газе, показали самое низкое поверхностное сопротивление (60 Ом/□) со средним коэффициентом пропускания 87 % при 550 нм.

Для подготовки золя ITO - порошок (производитель Nanogate) был диспергирован в небольшом количестве полиэтиленгликоля (PEG200) и 3,6,9-триоксадекановой кислоты (TODA), как рассеивающего реагента (TODA меньше 5 вес. % относительно ITO). Смоченный порошок ITO был рассеян механически, используя три ролика в течение 15 минут со скоростью 170 об/мин и с расстоянием 5 нм между роликами. Этот процесс деформирует порошок и производит гомогенную массу ITO. Средний размер частиц составлял 20–25 нм. Ti-изопророксид (CARN 546-68-9) был растворен в дибензиловом эфире C₁₄H₁₄O (Fluka) и добавлен к массе ITO, чтобы получить отношение Ti:ITO в пределах от 0.53–16 вес. %. Золь был растворен в дополнительном количестве дибензилового эфира и размешивался 1 час при комнатной температуре. Полученную суспензию центрифугировали при 4000 об/мин в течение 20 минут, чтобы удалить остающиеся большие скопления и фильтровали фильтрами с ячейками 0,2 мкм.

Метод покрытия вращением применялся, чтобы создать прозрачные проводящие покрытия (устройство 1001 CPSII от CONVAC). Подложки – низко железистое боросиликатное стекло (C-glas) и плавленный кварц, были очищены в бидистиллированной воде и затем высушены в печи при температуре 500 °С, 1 час. Однослойные и многослойные покрытия вращали со скоростью 1000 об/мин, 15 с. Слои были сначала высушены на воздухе в течение нескольких минут, а затем выдержаны в печи 1 час при температуре 300–900 °С на кварцевой подложке и 550 °С на подложке С-стекла.

На масштабные покрытия наносят несколькими методами.

1) Гибким, но дорогостоящим является процесс магнетронного распыления. Обычно несколько (например, 20–60) поворотных мишеней установлены в длинных модульных системах вакуумной камеры (например, 40–160 см длины) для нанесения многослойных структур, где стеклянные панели проходят под различными катодами со скоростями ~ 1 см/сек. Как правило, эти системы работают непрерывно в течение двух недель, после чего расходуемые мишени заменяют на другие.

1) Покрытия изготавливаются при атмосферном давлении методом химического осаждения из паровой фазы (APCVD), в соответствии с производственным процессом флоат-стекла. Это гарантирует свежую поверхность, которая имеет высокую температуру стекла при его производстве. Метод APCVD не очень гибок и имеет ограничения.

3) Недорогой и гибкий процесс нанесения покрытий из жидкофазного предшественника может обеспечить покрытие больших и сложных поверхностей и введение дополнительных элементов в необходимой стехиометрии.

ГЛАВА 2 Защитные прозрачные оксидные покрытия

Использование металлоорганических соединений целесообразно для получения сплошных защитных покрытий [80–84]. На поверхность детали наносится методом пульверизации или дозатором пленкообразующий раствор, например, спиртовой раствор $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ и $\text{ZrCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Как было установлено [81], подобные растворы обладают хорошей проникающей способностью и при многократном нанесении полностью заполняют поры в материале. Нанесенный раствор подсушивается при температуре 100–110 °С в течение 15–20 мин. После нанесения требуемого количества слоев (в зависимости от необходимой толщины) проводится высокотемпературный отжиг при температуре 650–700 °С. В результате высокотемпературного импульсного отжига при внесении обрабатываемого изделия в зону отжига формируется слой диоксида титана модификации рутила или анатаза. Данный слой обладает высокой плотностью и обеспечивает требуемую степень герметизации.

Оптимальным диэлектриком для изготовления защитной и просветляющего покрытия является диэлектрик с коэффициентом оптического преломления $n \sim 2$. Теоретически, при толщине покрытия, равной четверти оптической длины волны $W = \lambda/4n_d$ такой диэлектрик полностью устраняет потери на отражение. Коэффициент преломления SiO_2 ($n = 1,47$) значительно меньше этого значения. При таком значении n потери на отражение нельзя сделать ниже 10 %. Коэффициенты преломления ZrO_2 ($n = 2,13\text{--}2,2$) и фианита (искусственный материал, диоксид циркония ZrO_2 , кристаллизующийся в кубической сингонии) ($n = 2,15\text{--}2,18$) близки к указанному оптимальному значению. Из этого следует, что ZrO_2 в качестве просветляющего покрытия предпочтительнее SiO_2 [85].

Кроме того защитные свойства покрытия ZrO_2 усиливаются за счет минимального значения теплопроводности, химической и коррозионной стойкости и термостойкости. Диоксид циркония – один из наиболее тугоплавких оксидов металлов. Диоксид циркония проявляет амфотерные свойства,

нерастворим в воде и водных растворах большинства кислот и щелочей, однако растворяется в плавиковой и концентрированной серной кислотах, расплавах щелочей и стёкол [86].

Диоксид циркония существует в трёх кристаллических формах: стабильной моноклинной, встречающейся в природе в виде минерала бадделеита. Метастабильной среднетемпературной тетрагональной, присутствующей во многих циркониевых керамиках [87]. Переход тетрагональной фазы диоксида циркония в моноклинную сопровождается увеличением объёма, что увеличивает прочность таких керамик. Механические напряжения у вершины растущей микротрещины инициируют фазовый переход тетрагональной модификации в моноклинную, и, как следствие, локальные увеличения объёма и, соответственно, давления, что стабилизирует микротрещину, замедляя её рост. Крупные прозрачные кристаллы кубического диоксида циркония, стабилизированные примесями оксидов магния, иттрия, кальция, церия или других металлов, благодаря высокому показателю преломления получили название фианит.

Для стабилизации кубической фазы диоксида циркония используются процессы легирования. Ионы различных металлов (щелочноземельных – Be, Mg, Ca, Sr, Ba, подгруппы скандия – Sc, Y, лантаноидов), внедренные в диэлектрическое покрытие диоксида циркония, играют стабилизирующую роль при получении кубической модификации. Наилучшими стабилизирующими свойствами обладают ионы иттрия. Введение их в структуру ZrO_2 приводит к формированию флюоритоподобной кубической фазы, стабильной в широком температурном диапазоне от комнатной температуры до высоких температур, порядка 1500 °С. При этом система $ZrO_2(Y_2O_3)$ существует в виде твердого раствора оксидов и здесь не происходит образования химических соединений [88].

Влияние модификаторов кальция, магния, иттрия на механизм образования ZrO_2 кубической или моноклинной структуры хорошо изучено [89]. Окисление циркония из его спиртовых растворов проводили в диапазоне температур 400–1000 °С на подложках ситалла СТ 50-1 и монокристаллического кремния КДБ-10

ориентации (100). Введение стабилизаторов в виде солей магния и кальция расширяет температурный диапазон формирования диоксида кубической модификации. Так, присутствие стабилизаторов солей магния и кальция в количестве 10 мол.% приводит к преимущественному формированию кубического диоксида циркония в интервале температур 400–700 °С. Увеличение содержания стабилизаторов до 20 мол.% усиливает эффект преимущественного формирования кубического диоксида циркония вплоть до температуры 800 °С. Применение стабилизирующей добавки соли иттрия в концентрации 15 мол.% вызывает преимущественное образование диоксида кубической модификации во всем диапазоне исследуемых температур отжига от 500 °С и выше. Кроме того, увеличивается степень текстурированности покрытий. Авторы отмечают, что введение стабилизирующей добавки иттрия положительно влияет на структурные превращения фаз ZrO_2 , происходящие в процессе естественного старения. Добавки иттрия в количестве 15 мол.% приводят к формированию кубической модификации ZrO_2 .

Отличительная особенность покрытия ZrO_2 состоит в том, что высокая механическая прочность стекла обеспечивается не только созданием защитного покрытия на его поверхности, но и тем, что в результате двух этапов технологической обработки смесь компонентов покрытия проникает в микротрещины стекла и химически взаимодействует с атомами, входящими в состав стекла. Это приводит к "залечиванию" микротрещин (резко возрастает абразивостойкость, повышается термостойкость). При этом практически не изменяются оптические свойства (коэффициент пропускания в видимой и ИК области спектра) [90]. Покрытие ZrO_2 обеспечивает направленное пропускание света, в 3,5 раза больше, чем штатное покрытие SiO_2 [91]. По данным оптического спектрального анализа [92] установлено, что на границе стекло-формируемое покрытие образуется промежуточное соединение $ZrSiO_4$ (циркон), которое обуславливает очень высокую адгезию покрытия.

2.1. Свойства покрытия диоксида циркония

Оптические свойства покрытия ZrO_2 толщиной от 600 до 2100 Å, полученных методом магнетронного напыления [93], исследованные с помощью эллипсометра, показали, что покрытия ZrO_2 обладают весьма высоким коэффициентом оптического преломления n : измеренные значения n на всех образцах лежали в пределах $n \sim 2-2,1$. Это значение соответствует данным литературы и превышает аналогичный коэффициент для SiO_2 , который равен 1.45. Теоретически при падении излучения из воздуха (вакуума) на прибор можно снизить отражение до нуля, если показатель преломления просветляющего покрытия соответствует выражению:

$$n = \sqrt{n_n}, \quad (2.1)$$

где n_n – коэффициент преломления полупроводника. Для германия и кремния $n_n = 3,5-4$, так что $\sqrt{n_n} \sim 1,9-2$. Как видим, полученные покрытия ZrO_2 практически полностью удовлетворяют по значению и условию идеального просветления как кремниевых, так и германиевых приборов. Кроме того, различие в значениях покрытий SiO_2 и ZrO_2 даст возможность разработчикам обеспечивать просветление в широком оптическом диапазоне при использовании двухслойных просветляющих покрытий $SiO_2 + ZrO_2$.

На кремниевом образце с покрытием ZrO_2 толщиной 1200 Å была снята зависимость коэффициента отражения от длины волны. Эксперимент показал [94], что минимум отражения достигается на длине волны $\lambda_{min} = 0,97$ мкм, т.е. экспериментальные результаты согласуются с теоретическими. Как и предполагалось выше, покрытие ZrO_2 обеспечивает высокое качество просветления: на длине волны λ_{min} потери на отражение не превышают 2–3%. Чтобы оценить перспективность использования флюорита как просветляющего

покрытия, измеряли [94] спектральную зависимость коэффициента отражения покрытия фианита на Ge (рисунок 2).

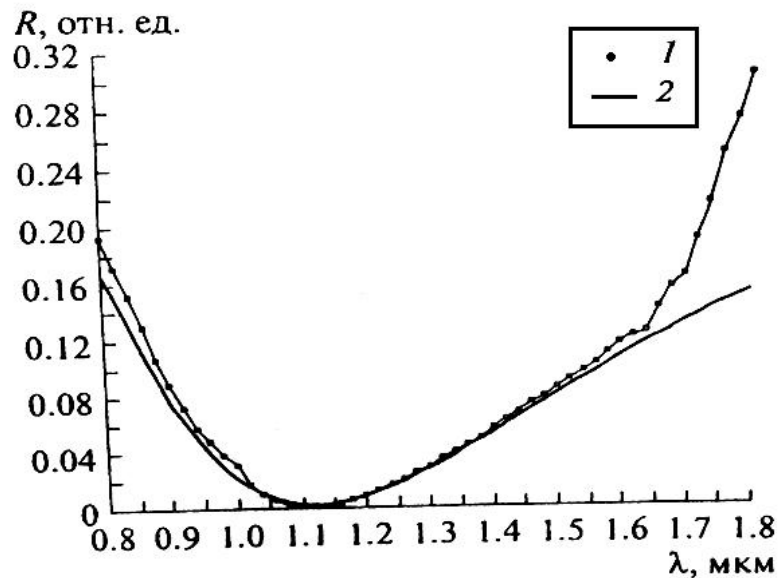


Рисунок 2 – Экспериментальная (1) и теоретическая (2) зависимости отражения системы Ge – просветляющее покрытие фианита (1300 Å) [94]

Толщина покрытия составляла 1300 Å. Как видно из рисунка, в области собственного поглощения (при длинах волн $\lambda < 1,65$ мкм) экспериментальная кривая 1 совпадает с теоретической кривой 2. Некоторое расхождение при больших длинах волн ($\lambda > 1,65$ мкм) связано с глубоким проникновением такого излучения и его отражением от тыльной поверхности. Важно, что на оптимальной длине волны ($\lambda = 1,12$ мкм) фианитовое покрытие обеспечивает идеальное просветление, а отражение фактически отсутствует. В весьма широком спектральном диапазоне 0,88–1,55 мкм, на который приходится излучение широко распространенных лазеров, потери на отражение находятся в пределах всего 10 %.

На основе гетероструктур, полученных методом металлоорганической газофазной эпитаксии (МО ГФЭ), были изготовлены образцы солнечных элементов (СЭ) [95]. Использование просветляющих слоев фианита улучшило

характеристики СЭ. Показано, что фианитовые покрытия соответствуют условиям идеального просветления и обладают высокими защитными и антикоррозийными свойствами.

При испытании на термоустойчивость образцов стекла с покрытием ZrO_2 установлено, что температура плавления увеличилась на $27\text{ }^\circ\text{C}$ при нанесении защитного слоя на торцы. Диоксид циркония, нанесенный на торцы, "залечивает" центры дефектообразования и тем самым повышает термостойкость [95].

2.2 Методы получения покрытия диоксида циркония

Слои ZrO_2 толщиной $0,14\text{--}0,51\text{ }\mu\text{m}$ получали **электроннолучевым распылением мишени** поликристаллического ZrO_2 диаметром $15\text{ }\mu\text{m}$, толщиной $2,5\text{ }\mu\text{m}$ на подложке Si, нагретые до 520 K [96]. Проводили осаждение ZrO_2 с составом покрытия: $90\% ZrO_2 + 10\% Y_2O_3$ высокотемпературным магнетронным распылением мозаичной мишени [97]. Осаждение осуществляли из порошковой мишени, состоящей из смеси диоксида циркония и оксида иттрия, который вводится для стабилизации кубической фазы. В качестве рабочего газа применяли смесь аргона с кислородом. Методы получения ZrO_2 и TiO_2 в вакууме требуют обязательного последующего отжига формируемых слоев для стабилизации структуры.

В [98] описана технология нанесения высококачественных защитных покрытий, содержащих ZrO_2 , на поверхность титановых заготовок, изучали свойства жаропрочных и теплозащитных покрытий диоксида циркония, получаемых методом плазменного осаждения. Показано, что при плазменном воздействии происходит коагуляция частиц в результате оплавления. Определены dilatометрические характеристики керамических покрытий (ZrO_2 с добавкой стабилизаторов Y_2O_3 , CaO, MgO). Наибольшей стабильностью при $20\text{--}1030\text{ }^\circ\text{C}$ отличаются покрытия состава $ZrO_2 + 7\% Y_2O_3$.

Слои ZrO_2 толщиной 0,14–0,51 мкм получали электроннолучевым распылением мишени поликристаллического ZrO_2 диаметром 15 мм, толщиной 2,5 мм на подложке Si, нагретой до 520 К. Изучалось взаимодействие слоев ZrO_2 с кремнием. Показано, что после отжига при 870 К (7 мин), 1170 К (30 мин), 1270 К (5 мин) практически все покрытия имеют поликристаллическую структуру с кубической решеткой, растянутой в направлениях (111) и (100) [98].

Перспективным является **метод электролитического окисления тонких покрытий Zr**, осажденных на кремниевые подложки методами магнетронного распыления электронно-лучевого испарения [99] на подложках кремния КЭФ-4,5 ориентации (100). Первоначально наносили покрытия Zr магнетронным распылением с последующим анодированием в 0,1%-ном растворе лимонной кислоты. После отмывки от следов электролита проводился отжиг полученных покрытий ZrO_2 на установке типа "Изоприн" для удаления остатков воды и продуктов реакции, а также для стабилизации структуры покрытий. В результате отжига получались сплошные покрытия ZrO_2 . Важной характеристикой поликристаллических буферных слоев типа ZrO_2 является их склонность образовывать в процессе кристаллизации зерна на поверхности монокристаллической подложки с определенной кристаллографической ориентацией, т.е. способность к формированию текстуры. Формируемый диоксид циркония после отжига переходит из аморфного состояния в кристаллическое и содержит как кубическую, так и моноклинную фазу. С увеличением температуры отжига от 550 до 800 °С происходит повышение доли диоксида циркония моноклинной модификации. Изучение структуры покрытия по их толщине методом "скользящего пучка" показывает, что в глубинных слоях, кристаллизующихся непосредственно на монокристаллической кремниевой подложке, содержание кубической модификации ZrO_2 несколько выше, чем в поверхностных слоях.

Авторы работы [92] делают вывод, что чем выше температура отжига покрытия и меньше их толщина, тем меньше содержание кубической модификации ZrO_2 в структуре покрытий. Было изучено изменение степени

текстурированности кубического диоксида циркония по толщине покрытия. Максимальная степень текстурированности кубического ZrO_2 для тонких покрытий достигается отжигом при 550 °С, а также для покрытий с большей толщиной при 800 °С.

Методом электронной сканирующей микроскопии установлено, что при увеличении температуры окисления от 550 до 1000 °С покрытия ZrO_2 становятся менее прочными. При температуре окисления 550 °С покрытие ZrO_2 обладает хорошей адгезией к кремниевой подложке и видны лишь незначительные дефекты поверхности. При температуре 800 °С начинается отслаивание покрытия от подложки и его разрушение. Дальнейшее увеличение температуры вплоть до 1000 °С приводит к практически полному разрушению покрытия ZrO_2 и отслаиванию ее от поверхности подложки.

Для покрытий, сформированных термическим окислением тонких покрытий металлического циркония с 10%-ным иттрием, содержание моноклинной модификации значительно больше, чем для анодированных покрытий и не изменяется с повышением температуры окисления от 500 до 800 °С. Для анодированных покрытий ZrO_2 с повышением температуры отжига до 800 °С содержание моноклинной модификации уменьшается. Таким образом, стабилизация кубической фазы ZrO_2 за счет добавки иттрия устойчива с ростом температуры.

Оценивали буферные свойства покрытий ZrO_2 на кремневых подложках [100] по распределению Si, Zr, в толщине покрытия ZrO_2 . Установлено, что количество кремния, проникшего через покрытия диоксида циркония, ничтожно мало у анодных покрытий и на 1,5 порядка меньше, чем у слоев ZrO_2 , сформированных термическим окислением покрытий Zr. Таким образом, добавка иттрия повышает степень текстурированности покрытия ZrO_2 и улучшает их буферные свойства относительно диффузии атомов кремния.

В последнее время активно изучаются процессы получения покрытий из металлоорганических соединений золь-гель методом. Полученные из геля покрытия имеют значительные технологические преимущества [101–104].

Получение покрытия может быть реализовано разложением пленкообразующего раствора на основе спиртовых растворов, легированных различными элементами. Дихлородиэтилат циркония, нанесенный на подложку центрифугированием, после удаления растворителя (сушка при 100 °С) образует прочное сплошное покрытие, которое кристаллизуется в процессе отжига до оксида состава ZrO_2 . При обезвоживании и последующем прокаливании нитрата циркониила получали покрытия ZrO_2 , которые были аморфными и разрушались при сушке. Спекание покрытий на графитовых подложках приводит к кристаллизации с формированием смеси тетрагональных и моноклинных поликристаллов ZrO_2 с наноразмерными зернами.

Дихлородиэтилат циркония, нанесенный на подложку центрифугированием, после удаления растворителя (сушка при 100 °С) образует прочное сплошное покрытие, которое кристаллизуется. Так, авторы [101] сообщают, что при обезвоживании и последующем прокаливании нитрата циркониила $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ получали покрытия ZrO_2 , которые были аморфными и разрушались при сушке. Спекание покрытий на графитовых подложках приводит к кристаллизации с формированием смеси тетрагональных и моноклинных поликристаллов ZrO_2 с наноразмерными зернами.

Таким образом, прозрачные покрытия диоксида циркония, стабилизированного иттрием, являются перспективными материалами для защитных и просветляющих покрытий.

ГЛАВА 3 Получение ИТО покрытий экстракционно-пиролитическим методом

При создании функциональных материалов (прозрачных проводящих и диэлектрических покрытий) в большинстве случаев решающее значение для получения наиболее высоких физических параметров имеет степень чистоты используемых компонентов. Повышение степени чистоты компонентов композиционных материалов сопряжено со значительным усложнением соответствующих технологий очистки, что отражается на их стоимости. Так, по данным [105] стоимость порошков обычного гранулометрического состава при снижении содержания примесей увеличивается в 4–20 раз.

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.

3.1 Экстракционно-пиролитический метод

Экстракционно-пиролитический метод получения материалов заданного состава заключается в экстракции компонентов из водных растворов, смешении их в требуемом соотношении и последующем пиролизе смеси экстрактов, нанесенных на подложку [106]. На рисунке 6 представлена принципиальная схема экстракционно-пиролитического метода получения функциональных материалов.

Процесс состоит из следующих стадий: экстракция металлов из растворов неорганических солей, приготовление рабочих растворов с заданной стехиометрией металлов, нанесение растворов экстрактов на подложку и

термическая обработка смачивающих пленок с образованием сложнооксидных соединений (рисунок 3).

На стадии экстракции компоненты сложного оксида извлекаются отдельно из водных растворов. Эти процессы в настоящее время хорошо изучены. Имеется большой набор разнообразных, в том числе промышленно доступных и дешевых экстрагентов, например, смеси карбоновых кислот, соли четвертичных аммониевых оснований и аминов, сульфокислоты, алкилфенолы и др. Для экстракции металлов целесообразно использовать катионообменные экстрагенты, в частности карбоновые кислоты фракций C_5-C_9 . Кислоты этих фракций не смешиваются с водой и при этом существуют в жидком виде, их формулы приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Карбоновые кислоты, используемые в качестве экстрагентов

Капроновая кислота	$C_5H_{11}COOH$
Энантовая кислота	$C_6H_{13}COOH$
Каприловая кислота	$C_7H_{15}COOH$
Пеларгоновая кислота	$C_8H_{17}COOH$
Каприновая кислота	$C_9H_{19}COOH$

Экстрагенты способны извлекать большинство металлов Периодической системы, существующих в водных растворах как в катионной, так и в анионной формах, а также анионы минеральных кислот. Этим обстоятельством объясняется универсальность экстракционно-пиролитического метода для получения разнообразных простых и сложных функциональных оксидных материалов. Эффективное разделение элементов в системах с экстрагентами различных классов создает предпосылки для глубокой очистки компонентов функциональных материалов на стадии экстракции от примесей, при этом возможно использование растворов, полученных при переработке минерального, техногенного, вторичного сырья или промышленных растворов металлов.

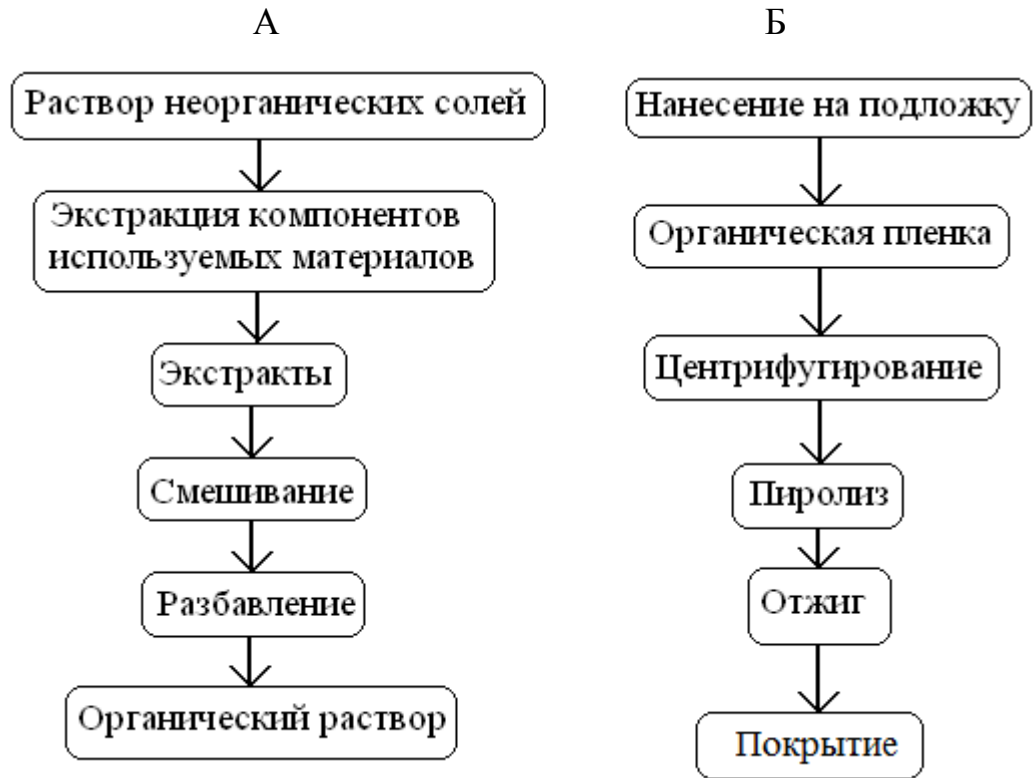


Рисунок 3 – Принципиальная технологическая схема экстракционно-пиролитического метода получения функциональных материалов
 А – приготовление рабочих растворов, Б – получение оксидных покрытий

Полученные экстракты, содержащие компоненты сложнооксидных функциональных материалов, а при необходимости модифицирующие добавки, смешиваются в любых требуемых соотношениях. В большинстве случаев экстракты и смеси экстрагируемых соединений не расслаиваются при использовании для экстракции компонентов различного состава и природы.

Перед нанесением на подложки смеси экстрактов в органический раствор может быть добавлен растворитель или полимер для улучшения смачивания и пленкообразования. Нанесение экстракта на подложки производится методами смачивания, центрифугирования или распыления.

Полученная после сушки органическое покрытие на подложке подвергается термической обработке обычно с получением аморфных или мелкокристаллических продуктов пиролиза.

Вследствие однородности и высокой реакционной способности продуктов термического разложения экстрактов синтез материалов проходит при более низких температурах и меньшей продолжительности процессов по сравнению с твердофазным синтезом. Это обстоятельство весьма важно с точки зрения энергетических и временных затрат и существенно при использовании в составе сложных оксидов химически активных и летучих компонентов, например свинца и висмута. Благодаря гомогенности смеси экстрактов и сохранению состава продуктов пиролиза, получают однородные и монофазные материалы. [106].

3.1.1 Экстракция металлов

Экстракция металлов, существующих в водных растворах в виде катионов, обычно проводится катионообменными экстрагентами. Катионообменные экстрагенты представлены разнообразными кислородсодержащими органическими кислотами и их солями (монокарбоновые, алкилфосфорные, сульфокислоты, алкилфенолы и др.), серо- и азотсодержащими, а также хелатообразующими экстрагентами. Наиболее перспективными для экстракционно-пиролитических процессов являются монокарбоновые кислоты.

На рисунке 4 приведены данные, полученные для экстракции металлов α -разветвленными монокарбоновыми кислотами (ВИК) [107]. Приведенные на рисунке 4 зависимости коэффициентов распределения металлов от равновесных значений pH водной фазы иллюстрируют возможности использования монокарбоновых кислот как селективных экстрагентов, для получения экстракта металла, практически не содержащего примесей.

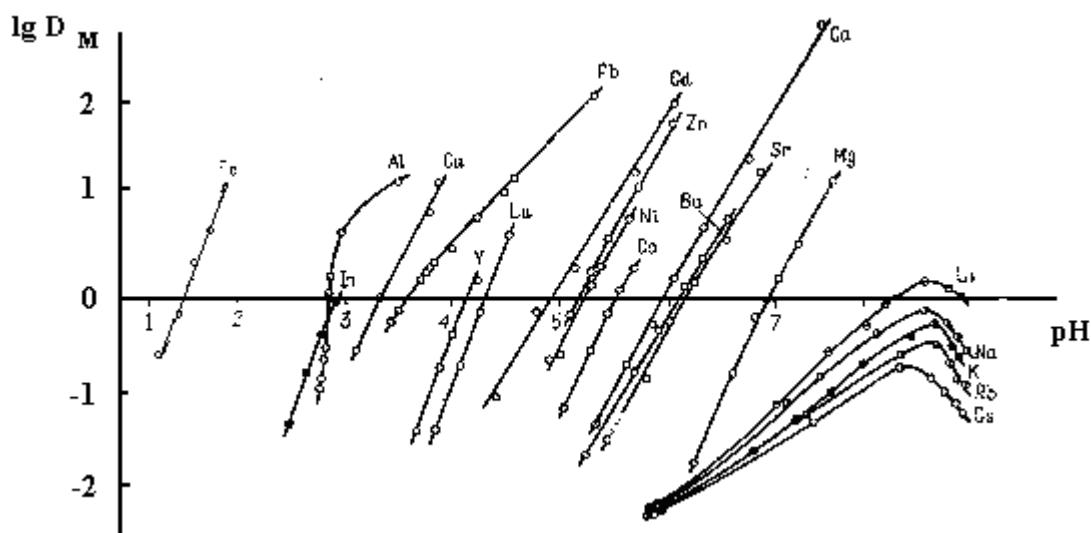


Рисунок 4 – Экстракция металлов 2 М раствором ВИК в декане [107]

Экстракция металлов монокарбоновыми кислотами широко исследована различными авторами, она нашла практическое использование для извлечения, разделения и очистки металлов. В частности, Л.М. Гиндиным с сотрудниками исследована экстракция 28 металлов алифатическими монокарбоновыми кислотами фракции C_7-C_9 , разработана и реализована на Норильском горно-металлургическом комбинате экстракционно-электролизная технология получения кобальта высокой чистоты. Экстракция монокарбоновыми кислотами пригодна для извлечения практически всех металлов, существующих в водных растворах в виде катионов – от щелочных до высокозарядных. Системы с монокарбоновыми кислотами характеризуются высокими коэффициентами разделения металлов.

Процессы экстракции осуществляются по следующей схеме (рисунок 5).

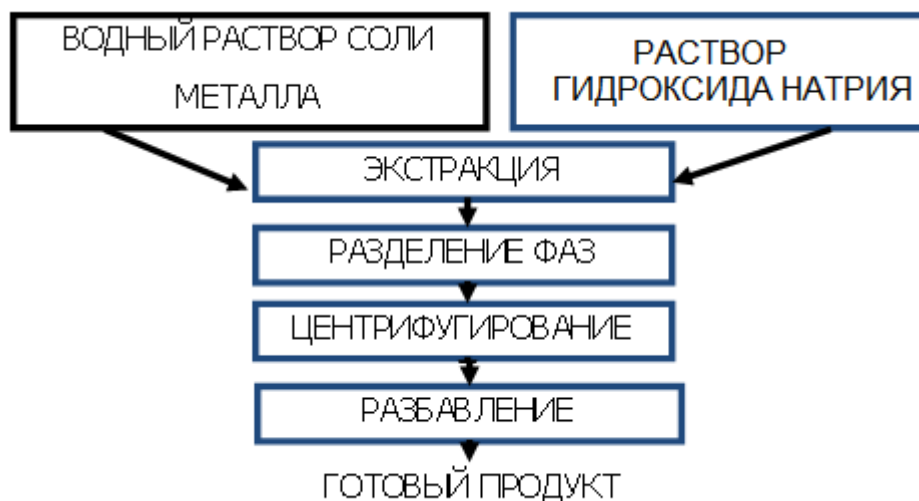
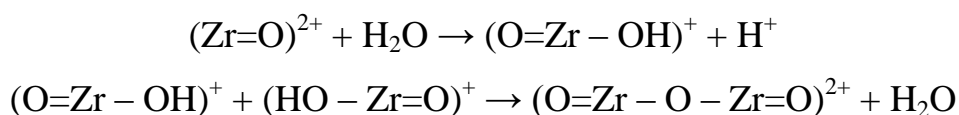


Рисунок 5 – Принципиальная схема получения карбоксилатов редких и цветных металлов

При экстракции легко гидролизуемых металлов (Al, Sn, Zr и др.), образующих гидролизованные, обычно полимеризованные карбоксилаты, процесс экстракции существенно осложняется. Схему гидролитической полимеризации можно представить следующим образом:



Образующиеся полимерные органические соединения циркония или олова при экстракции позиционируются на границе раздела фаз, препятствуя диффузии металла в фазу экстрагента. В таких случаях необходимо постепенное добавление щелочи до тех пор, пока в органической фазе не образуются экстрагируемые соединения, но без избытка во избежание выпадения осадков гидроксидов в водном растворе или на границе раздела фаз. Разделение органической и водной фаз проводится с удалением гидролизованных и полимеризованных соединений. Естественно, при этом следует определять содержание металла в органической фазе независимым методом.

Экстракция металлов – компонентов сложнооксидных функциональных материалов проводилась из 1 М растворов неорганических солей Sn, In, Zr. В основном использовали хлориды металлов.

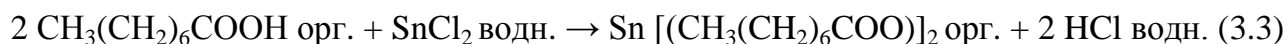
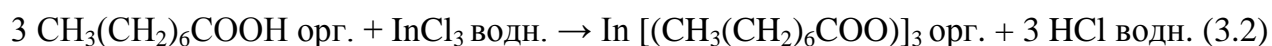
Для экстракции металлов использованы катионообменные экстрагенты, в основном монокарбоновые кислоты, в частности n-каприловая кислота и α -разветвленные кислоты фракций C₅–C₉. Смесь α - разветвленных монокарбоновых кислот фракции C₅–C₉ (ВИК) является вторичным продуктом СПО «Каустик» г. Стерлитамак. Перед использованием ВИК подвергали перегонке под вакуумом для очистки экстрагента от внедренных металлов из металлической тары.

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



Экстракцию индия проводят органическими карбоновыми кислотами из водного 1М хлоридного или нитратного раствора соли индия (InCl₃, In(NO₃)₃). Экстракцию олова проводят карбоновыми кислотами из водного 1 М хлоридного или нитратного раствора соли олова (SnCl₂, Sn(NO₃)₂).

Процесс экстракции проходит в соответствии с уравнениями:



Органические экстракты отделяют от водных фаз. После отделения органической фазы, содержащей карбоксилат металла, производили ее контактирование со свежим раствором неорганической соли для полного замещения катионов натрия на катионы экстрагируемого металла. Полная замена

катионов происходит после 2–4 - кратной промывки. При необходимости после экстракции проводилась фильтрация органического раствора через бумажный фильтр.

Для уточнения концентрации металла в органической фазе производилась 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 на атомно-абсорбционном спектрофотометре AAS–3 фирмы CARL ZEISS JENA.

Для достижения заданного стехиометрического состава экстракты металлов смешивали в требуемом соотношении и использовали для синтеза ИТО. При этом получали гомогенные растворы карбоксилатов металлов, в которых не происходило расслаивание или выделение осадков при длительном хранении.

3.2 Выбор и подготовка подложек

Выбор подложек играет важную роль в технологии получения покрытий. Для достижения эпитаксиального роста параметры кристаллической решетки покрытия и подложки должны быть близки. Расхождение в коэффициентах термического линейного расширения приводит к нарушению адгезии и растрескиванию покрытия. Для покрытий различных функциональных материалов необходимо использовать специфические подложки.

Покрyтия ИТО наносятся на прозрачную подложку, которая может быть стеклом типа Soda Lim, лучше кварцевым стеклом, либо пластиковой из группы поликарбоната (ПК), полиметилметакрилата (ПММА) и полиэтилентерефталата (ПЭТ). Кроме того в качестве субстрата могут использоваться стекло или полимер, покрытые металлами, керамикой, такими как Cr, Mo, TiO₂, SiO₂ и др. В качестве субстрата, на котором образуется ИТО покрытие использовали сапфировую подложку [96].

Подложки, на которых образуются кристаллические ИТО покрытия имеют кристаллическую ориентацию атомов на поверхности. Примерами таких кристаллических подложек являются $ZrO_2(Y_2O_3)$ (иттрием стабилизированный цирконий YSZ) или монокристаллические подложки SiC или Si.

Кроме того, стеклянные подложки, имеющие на ее поверхности ориентированную по оси с ZrO_2 тонкое покрытие, могут быть кристаллическим субстратом для низкоомных ИТО-покрытий.

Поскольку оба YSZ и In_2O_3 имеют кубическую структуру и постоянные решетки YSZ в два раза длиннее, чем в In_2O_3 , то, когда YSZ монокристалл используется для подложки, гетероэпитаксиальная In_2O_3 покрытие имеет высокую степень кристаллизации и низкое сопротивление. Таким образом, пригодность оксидной решетки шире, чем полупроводниковой.

Предпочтительно использовать суперплоские поверхности монокристаллической подложки с атомным порядком, поэтому производится высокотемпературная термическая обработка или травление до тонкого покрытия. Например, YSZ монокристалл может быть распрямлен термообработкой в диапазоне 1300–1400 °C. Плоскостность YSZ монокристалла атомного порядка, выраженная в средней шероховатости поверхности Ra , меньше 10 нм при сканировании в 1 см^2 атомно-силовым микроскопом [97].

Ориентации YSG монокристалла (111) подходит для решетки In_2O_3 . Когда выбраны грани (111), In_2O_3 кристалл представляет собой коническую структуру, в которой плоскость (111) перпендикулярна подложке. Эта структура может наблюдаться просвечивающим микроскопом или сканирующим электронным микроскопом. Симметрии кристалла являются важным фактором. Так как ИТО (111), имеет 3 симметрии, то подложки кристалла для ИТО (111) должны иметь 3 раза симметрии [98].

В качестве кристаллической подложки для In_2O_3 (111) использовали также стеклянную подложку, имеющая по оси с ориентированную ZnO покрытие, которые могут быть получены путем импульсного лазерного осаждения, методом распыления и методом химического осаждения из паровой фазы [99].

Подготовка стеклянных подложек проводилась в несколько этапов. Стеклянные подложки выдерживают в щелочных растворах для омыления жиров и создания микрошероховатости поверхности. Далее подложки очищали в ультразвуковой ванне с растворителем. В качестве растворителей использовали галоидозамещенные углеводороды – трихлорэтилен или хлористый метил. Такая методика не привела к желаемым результатам.

Для подложек из стекла, сапфира, керамики, применялась технология очистки [108], которая состоит в следующем: ультразвуковая промывка в CH_3Cl при $70\text{ }^\circ\text{C}$, промывка в горячей дистиллированной воде, кипячение (15 минут), сушка в потоке чистого N_2 или Ar при температуре $110\text{ }^\circ\text{C}$ (15 минут), охлаждение в потоке проходящего газа. Поэтому подложки хранятся в герметичных эксикаторах (не более 1,5–2 часов) или немедленно помещаются в установку для нанесения покрытия.

К наилучшим результатам привела следующая методика подготовки поверхности подложки. Для получения микрошероховатости (для лучшей адгезии покрытия) и повышения скорости связывания (увеличение функциональных групп) производилась химическая модификация – обработка в растворах $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в концентрированной H_2SO_4 . Поверхностный слой диэлектрика частично разрушался с присоединением $-\text{OSO}_3\text{H}$ групп. Затем подложки промывали, нейтрализовали в растворе NaOH и снова промывали и высушивали.

В связи с этим нами использовались следующие технологические операции подготовки подложек:

- Промывка в хромовой смеси состава $\text{HNO}_3 + \text{CrO}_3$;
- Нейтрализация в растворе NaOH
- Ультразвуковая промывка в дистиллированной воде при $70\text{ }^\circ\text{C}$;
- Сушка на воздухе;
- Гидрофобизация в гексане.

Для контроля степени очистки поверхности использован простой визуальный метод – чистая поверхность хорошо смачивается, а на загрязненной смачивание частичное.

К преимуществам метода получения покрытий из растворов экстрактов можно отнести их инертность по отношению к стеклу и другим подложкам, возможность получать покрытия на изделиях сложных форм. Карбоксилаты металлов дают возможность получать покрытия толщиной от десятков нанометров до одного микрона в зависимости от числа наносимых слоев.

3.3 Методики нанесения покрытий экстрактов на подложки

Покрытия наносились из растворов экстрактов способами накатывания и центрифугирования.

Е. В. Юртовым было показано [109], что процессы структурообразования играют важную роль в экстракционных системах. В жидких средах молекулы экстрактов и экстрагируемых соединений могут взаимодействовать между собой с образованием новых молекулярных связей и ассоциатов большого размера. Такие образования могут быть организованы в структуры, характеризующиеся ближним или дальним порядком.

Покрытие карбоксилатов металлов образуют ультратонкие слои, в которых проявляются эффекты самоорганизации, как показал Н. В. Чураев [110]. Определенными предпосылками для структурообразования являются взаимодействия между компонентами, проявляющиеся даже в разбавленных растворах монокарбоновых кислот и карбоксилатов металлов. Так, в результате возникновения водородных связей карбоновые кислоты образуют устойчивые циклические димеры. В концентрированных органических растворах и чистых монокарбоновых кислотах существуют самоассоциаты с большой степенью ассоциации [111]. При экстракции металлов большинство экстрагируемых карбоксилатов сольватировано молекулами монокарбоновых кислот. Для экстрагируемых соединений металлов в системах с монокарбоновыми кислотами

характерно образование димерных и поли- и гетероядерных соединений, а также мицеллообразование в органической фазе [112].

В работах [113-114] было показано, что формирование упорядоченных структур происходит при испарении нанесенной на подложку суспензии наночастиц. Формирование подобных структур, названных «кластерами Зенона» объясняется ван-дер-ваальсовым взаимодействием частиц, а также особенностями течения жидкости в испаряющейся капле. Силы Ван-дер-Вальса играют важную роль в формировании различных регулярных структур при спиноидальном осушении в системах твердая подложка–тонкое покрытие жидкости.

В численных экспериментах Anishchik S. V. показал [115], что при определенной иерархической полидисперсности образуются так называемые фигуры Аполлона, в которых мелкие частицы заполняют пустоты, формирующиеся при контакте крупных частиц.

Полученную смесь экстрактов, содержащую In и Sn, наносят на подложку, которую предварительно очищают в ультразвуковой ванне с раствором моющего средства, высушивают и гидрофобизируют толуолом. Покрытие из смеси экстрактов индия и олова на поверхности подготовленной подложки выравнивают методом центрифугирования.

Draw-down rod coating – известная техника, которая используется в лабораториях и в промышленности для приготовления жидких тонких сплошных и контролируемых пленок [116]. Жидкости, которые могут быть эффективно использованы для покрытия методом Майер-стержня, могут быть легко адаптированы к более управляемым, с более высокой пропускной способностью методам, таким как щелевое и рулон на рулон: рисунок 6, *a* показывает схему стержневого нанесения покрытий с проволочным Майер стержнем.

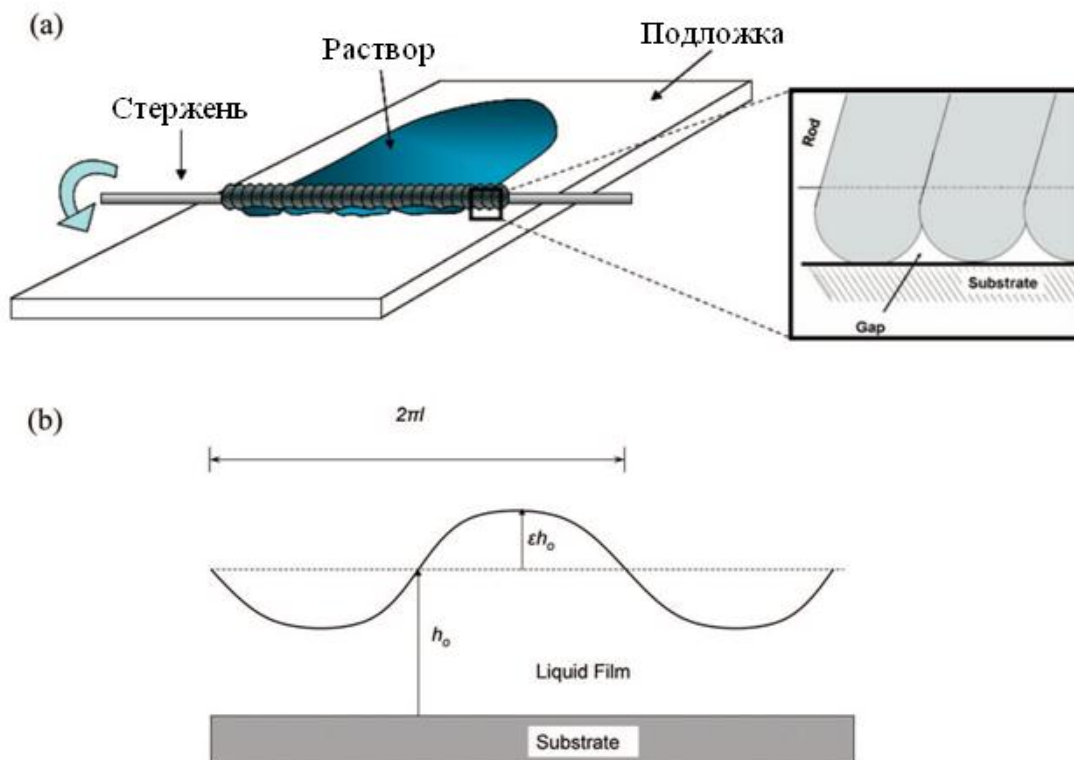


Рисунок 6 – (a) Схематическая иллюстрация метода Мейера – нанесения стержнем с навитой проволокой, (b) профиль свободной поверхности сразу после нанесения методом Мейера

Аппарат покрытия состоит из нержавеющей стального стержня с намотанной плотно проволокой из нержавеющей стали и гладкой, плоской стеклянной панели. Нами использован стеклянный стержень. Подложка удерживается на площадке из стекла с использованием тяжелых клипс; стержни Майера над подложкой, покрыты жидкостью. Часть жидкости проходит через канавки в проволочном стержне и формирует тонкую пленку жидкости. Диаметр канавки и провода контролирует толщину покрытия жидкости. Эта техника может быть использована для нанесения покрытия непосредственно на полиэтилентерефталат (ПЭТ), стекло и другие поверхности при комнатной температуре и масштабируемым способом.

В наших экспериментах для нанесения тонких пленок жидкости из разбавленных растворов экстрактов для накатывания использована стеклянная палочка. Затем подложку с пленкой помещали на вращающийся столик центрифуги, укрепляли прижимными креплениями и приводили во вращение со скоростью 1500 об/мин.

Метод вращения или центрифугирования практически не дает нарушений качества слоев на краях образцов. Для получения покрытий этим методом было использовано оборудование микроэлектронной промышленности, а также изготовленный из стеклопластика круглый столик, присоединенный к центрифуге, снабженный механическим держателем подложки.

Раствор помещается на подложку, а затем подложка вращается, чтобы распределить раствор под действием центробежной силы. На этом этапе может быть использован газ, который дует в сторону подложки во время вращения. Толщиной покрытия можно управлять путем изменения скорости вращения, времени вращения и вязкости раствора для покрытия. Используются в качестве растворителей, как правило, летучие вещества. Машина, используемая для нанесения покрытия вращением, называется «нанесение вращением» или вращатель. Процесс нанесения покрытия, используя для нанесения покрытий вращатель, показан на рисунке 7.

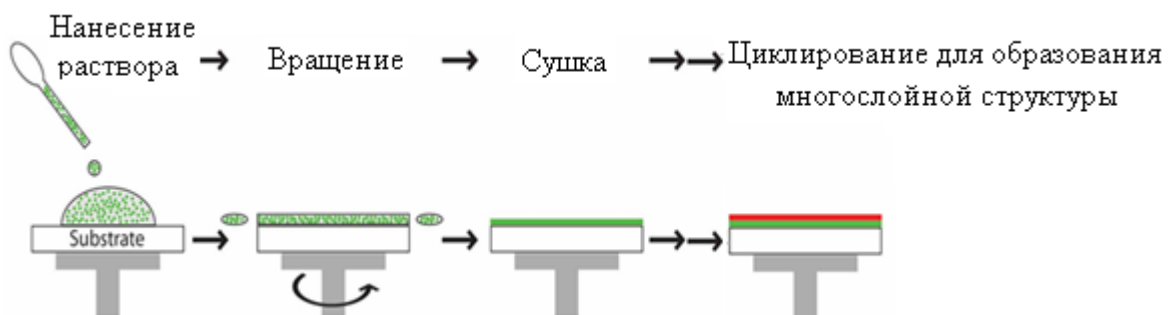


Рисунок 7 – Процесс нанесения покрытия вращением: нанесение раствора на подложку, вращение подложки и сушка.

Скорость вращения подложки выбиралась экспериментально, исходя из необходимости получения равномерной по толщине покрытия и сведения до минимума образования так называемого «бортика» по краю пластины. Практически получение равномерных по толщине покрытий из растворов экстрактов осуществлялось при скоростях вращения пластины 2000–4000 об/мин.

Практически для нанесения покрытий из раствора методом центрифугирования достаточно 0,01 мл раствора на пластину площадью 2 см².

На процесс формирования оксидных покрытий из раствора большое влияние оказывает концентрация наносимого раствора. После термического разложения смеси карбоксилатов с концентрацией металлов около 5 % получаются шероховатые покрытия с трещинами и неоднородной толщиной. После нанесения нескольких слоев полученные толстые покрытия отслаиваются от подложки. Оптимальной концентрацией для получения сплошных и однородных по толщине покрытия определены концентрация раствора 1,5–3 %. Для разбавления исходных растворов использованы толуол, гексан или гептан.

Основными условиями получения однородных слоев являются следующие:

1. Хорошая смачиваемость подложки раствором экстрактов, которая достигается использованием органических растворов, имеющих низкие значения поверхностного натяжения.

2. Хорошая адгезия покрытий оксидов с подложкой, которая обеспечивается нагреванием образца. Прочность сцепления зависит от превышения сил адгезии над силами когезии, которые повышаются с ростом толщины покрытия.

3. В тонких слоях (до 50 нм) не велики напряжения, приводящие к разрыву покрытия. В многослойных покрытиях результирующее напряжение меньше, чем в однослойных покрытиях той же толщины.

4. Ориентирующая роль подложки проявляется наиболее сильно в тонких слоях и при высокой скорости подъема температуры. С другой стороны, быстрый нагрев приводит к образованию крупных зерен и больших пустот, а медленный - к более полному заполнению поверхности мелкими зернами. Поэтому целесообразно проводить предварительную низкотемпературную термическую

обработку для удаления растворителя, а затем вносить подложку со смачивающим покрытием в нагретую печь для пиролиза.

3.4 Определение толщины покрытия

В результате изучения современного состояния теории смачивания [117] определена возможность теоретического моделирования и расчета параметров тонких пленок жидкостей с привлечением экспериментальных исследований в объеме жидкости. Зная закономерности смачивания, удастся в известных пределах управлять этим явлением, что приносит большой эффект в совершенствовании технологии многих процессов. Это позволит осуществить контролируемые технологии получения покрытий различных материалов из растворов.

Оценка толщины смачивающих пленок осуществлялась по расклинивающему давлению, которое является функцией поверхностного натяжения раствора, на основании выведенных ниже уравнений и экспериментальных данных [118]. Расклинивающее давление Π смачивающей пленки компенсирует атмосферное давление $P_{\text{атм}}$ и давление самой смачивающей пленки $P(h)$.

$$\Pi = P_{\text{атм}} + P(h). \quad (3.4)$$

Давление столба смачивающей пленки $P(h)$ зависит от ее толщины h по уравнению гидростатики:

$$P(h) = h \cdot \rho \cdot g, \quad (3.5)$$

где: ρ - плотность жидкости, а g – ускорение свободного падения.

Расклинивающее давление Π , согласно работе [119] зависит от величины поверхностного натяжения G следующим образом:

$$\Pi = 2G/H, \quad (3.6)$$

где: H - ширина щели, h – толщина пленки, в нашем случае $H = h$.

Подставляя выражения 2.1 и 2.2 в 2.3, имеем следующее уравнение:

$$2G/h = P_{атм} + h \cdot \rho \cdot g. \quad (3.7)$$

Из этого уравнения толщина смачивающей пленки h может быть найдена как корень квадратного уравнения:

$$h^2 \cdot \rho \cdot g + h \cdot P_{атм} - 2G = 0; \quad (3.8)$$

$$h = (P_{атм} - (P_{атм}^2 - 8\rho \cdot g \cdot G)^{1/2}) / 2\rho \cdot g. \quad (3.9)$$

Для определения поверхностного натяжения методом «капиллярного поднятия» капилляр диаметром 0,2–0,3 мм погружали в стакан с раствором и поднимали его так, чтобы кончик капилляра касался поверхности. Ждали до тех пор, пока высота в капилляре перестанет меняться. Вынимали капилляр и измеряли высоту столба жидкости в нем, при этом в капилляре не должно быть пузырьков воздуха.

Измерения проводили несколько раз и находили среднее значение высоты подъема жидкости. Поверхностное натяжение исследуемых жидкостей рассчитывалось по уравнению:

$$G = G_0 \cdot h \cdot \rho / (h_0 \cdot \rho_0), \quad (3.10)$$

где ρ_0 и ρ – плотности воды и исследуемого раствора; G_0 и G – поверхностное натяжение воды и исследуемого раствора; h_0 и h – высота капиллярного поднятия воды и раствора. Температура в момент эксперимента 18 °С, $G_0 = 72,96 \cdot 10^{-2}$ Н/м, $\rho_0 = 1$.

Плотность исследуемых растворов находили по формуле:

$$\rho = m/V, \quad (3.11)$$

где m – масса раствора; V – объем раствора.

Используя данные термического анализа, вычислены значения толщины оксидных покрытий. Толщины оксидных покрытий рассчитаны по формуле:

$$h_{\text{оксид}} = h_{\text{см}} \Delta m / 100 \%, \quad (3.12)$$

где $h_{\text{см}}$ – толщина смачивающей пленки; Δm – процент вещества, которое осталось после образования оксида.

Данный метод позволяет только оценить толщины смачивающей и твердого покрытия, поскольку при переходе от жидкого к твердому объем изменяется не пропорционально массе.

Смачивающие пленки были нанесены из растворов экстрактов олова, индия и цинка. В качестве экстрагента использованы α -разветвленные монокарбоновые кислоты. Растворы были разбавлены толуолом до концентрации 2 % в расчете на металл. Экспериментально определены поверхностное натяжение и плотность растворов, используемых для получения покрытия. Результаты расчета толщин смачивающих пленок представлены в таблице 3.

В результате расчета значения толщины одного слоя оксидных покрытий составили: для SnO_2 26,4 нм, для In_2O_3 19,2 нм, для ZnO 21,8 нм. После пиролиза толщина покрытия уменьшается в 4–5 раз.

Таблица 3 – Расклинивающее давление и толщина покрытия карбоксилатов металлов

Состав	Высота капиллярного поднятия, см	Плотность раствора, г/см ³	Поверхностное натяжение, Н/м (10 ⁻³)	Расклинивающее давление, Н/м	Толщина смачивающей пленки, нм
Sn-ВИК	2,1	0,9622	45,59	104,2·10 ³	71
In-ВИК	1,9	0,87	37,29	102,78·10 ³	64
Zn-ВИК	1,83	0,9372	38,7	100,52·10 ³	57

Толщина смачивающих пленок оценена в 50–70 нм. После удаления органической составляющей толщина слоя оксида, в соответствии с термогравиметрическими данными потери массы, составляла 30–35 нм. Десятислойное покрытие с учетом взаимопроникновения слоев имели толщины 250–300 нм.

Многочисленные повторения процессов нанесения и пиролиза дают возможность получить плотные покрытия. Приведенный метод расчета позволяет контролировать процесс нанесения покрытий.

Полученные различными авторами оценки дают толщины граничных слоев воды вблизи силикатных поверхностей от 15 до 300 Å в зависимости от степени гидрофильности поверхности [120, 121]. При этом, в первых двух слоях молекулы воды могут быть диссоциированы больше, чем в объемной воде. Одновременно с появлением отличий в вязкости качественно ощущаются и изменения ИК-спектра, свидетельствующие об увеличении энергии межмолекулярных связей, что согласуется с ростом вязкости. Покрытия толщиной менее 10 Å следует отнести к адсорбционным, адсорбция которых определяется силами близкого действия - ковалентной и водородной связей молекул воды с атомами подложки. В адсорбционных пленках наблюдали сухие участки поверхности. Сплошные т.е. истинно смачивающие пленки имеют толщину больше 10 Å [120].

После подсушивания при 100–130 °С подложку со смесью экстрактов In и Sn (в соотношении 9:1) помещают в печь для пиролиза в вертикальном положении для исключения образования кратеров в образующейся твердой оксидной ИТО покрытие. Последующие слои смеси экстрактов In и Sn не только

заполняют поры в предыдущих слоях оксидной пленки, но и стекают в противоположном направлении за счет смены положения подложки в держателе при пиролизе, что приводит к выравниванию толщины покрытия (рисунок 8).

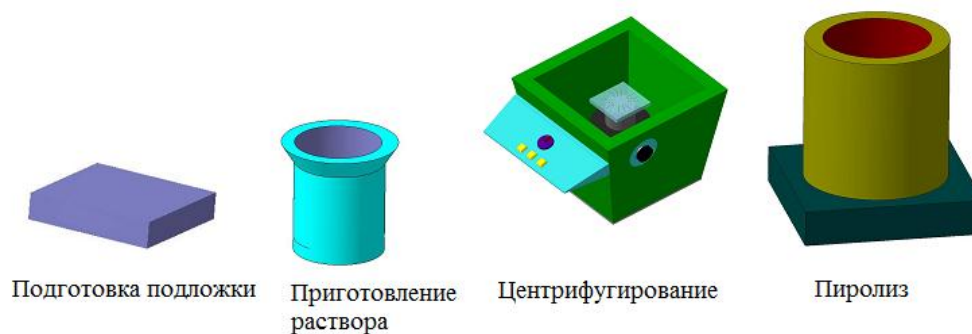


Рисунок 8 – Эскиз технологического процесса нанесения покрытий ЭП-методом

3.1.1 Термическое разложение экстрактов

Термическое разложение солей органических кислот приводит к деструктивным превращениям органических соединений, сопровождающихся расщеплением связей с образованием продуктов меньшей молекулярной массы или простых газообразных веществ. Полное удаление углерода возможно в кислородсодержащей атмосфере при повышенной температуре.

Исследование термического разложения экстрактов, в частности карбоксилатов металлов, является важной частью экстракционно-пиролитического метода, поскольку необходимо проследить ступени разложения исходного вещества, выяснить температуры образования промежуточных продуктов и температуру образования конечного оксида металла. Используя эти данные, можно установить оптимальную температуру синтеза сложных фаз.

Основные реакции термораспада [122] включают реакции дегидратации и окисления-восстановления.

Мохамед с сотрудниками [123] показали, что малонаты Be, Mg, Ca, Sr и Ba разлагаются, образуя оксиды или карбонаты в твердой фазе и газовые продукты. Твердая фаза, образующаяся при разложении малонатов переходных металлов (Ni, Co, Cu) зависит от атмосферы отжига. Продукты разложения могут восстановиться до металла и иногда карбида металла. Было показано, что ацетаты формируются как промежуточные продукты при разложении малонатов Ca, Cu, Ni.

В работе [124] исследовано влияние природы аниона (формиата, ацетата, пропионата) на термическое разложение высушенных замораживанием Mn-Fe карбоксилатов. Три главных ступени характеризуют термическое разложение: (а) удаление H₂O, (б) испарение карбоновой кислоты и (с) разложение соответствующих карбоксильных соединений и выделение CO₂/CO. Практически ход процесса (б) сильно зависит от стабильности связи Me-карбоксилат. Процесс дегидратации осуществляется в температурном интервале 70–200 °С для формиатов, ацетатов, пропионатов. Декарбоксилирование, сопровождающееся выделением CO₂, CO в несколько стадий а) 110–210 °С, б) 200–290 °С, с) 260–350 °С. Температурные интервалы процессов представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Основные газообразные продукты термического разложения MnFe₂ – карбоксилатов [124]

Процесс	Формиат			Ацетат			Пропионат		
	T, °C	Θ, °C	Продукт	T, °C	Θ, °C	Продукт	T, °C	Θ, °C	Продукт
1	70-200	112	H ₂ O	70-200	140	H ₂ O	70-200	110	H ₂ O
2a				110-210	150	CH ₃ COOH	100-180	140	C ₂ H ₅ COOH
2b	200-290	270	HCOOH, CO ₂	210-300	265	CH ₃ COOH, CO ₂	180-280	251	C ₂ H ₅ COOH, CO ₂
2c	260-350	324	HCOOH, CO	210-300	265	CH ₃ COOH, CO ₂	180-280	251	C ₂ H ₅ COOH, CO
3	260-350	324	HCOH, CO ₂	250-330	300	CH ₃ COCH ₃ , CO ₂	260-330	293	C ₂ H ₅ COC ₂ H ₅ , CO ₂

T – температурный интервал процесса, Θ – температура максимума.

Процессы разложения начинаются с выделения H₂O. В случае ацетата и пропионата металлов выделение H₂O накладывается на испарение карбоновой

кислоты. В противоположность этому выделение муравьиной кислоты начинается только после окончания дегидратации (2b–процесс). Муравьиная кислота, возникающая из 2-х половинок HCOO , восстанавливает Fe(III) до Fe(II) и передает H от одной половинки к другой ($2\text{HCOO} = \text{HCOOH} + \text{CO}_2$). Термическое разложение карбоксилатов происходит в области температур 260–350 °С [124].

Термическая стабильность прекурсоров снижается в следующей последовательности: формиат – ацетат – пропионат. В той же последовательности увеличивается содержание пиролитического углерода в продукте. Все исследованные карбоксилаты разлагаются почти полностью при температуре 350 °С. Твердые продукты разложения ацетатов и пропионатов содержат до 1 % углерода, образующегося при пиролизе. В кислородсодержащей атмосфере этот углерод окисляется при 500 °С [124]. В тонких покрытиях благодаря большому соотношению поверхности и объема процессы окисления идут очень интенсивно и продуктами разложения карбоксильных остатков являются в основном газообразный CO_2 и пары воды.

Для изучения процессов термического разложения карбоксилатов металлов они предварительно были выделены в чистом виде из экстракта путем удаления избытка монокарбоновой кислоты под вакуумом. Термографический метод использован для определения температуры термического разложения экстрактов, необходимой для выбора оптимальных условий получения твердых продуктов. Дериватограммы карбоксилатов были получены на приборе дериватограф Паулик-Паулик-Эрдей Q-1000 при скоростях нагрева 5 и 10 °С/мин, скорости движения бумаги 2 мм/мин. Навеска проб составляла 60–70 мг. Использовался платиновый тигель и Pt/PtRh термопары.

Было проведено исследование термического разложения карбоксилатов In (рисунок 9), Sn (рисунок 10), Zr (рисунок 11). На рисунках введены следующие обозначения: 1 – кривая потери массы – зеленая, 2 – дифференциальная кривая потери массы – синяя, 3 – интегральная кривая потери массы – красная;

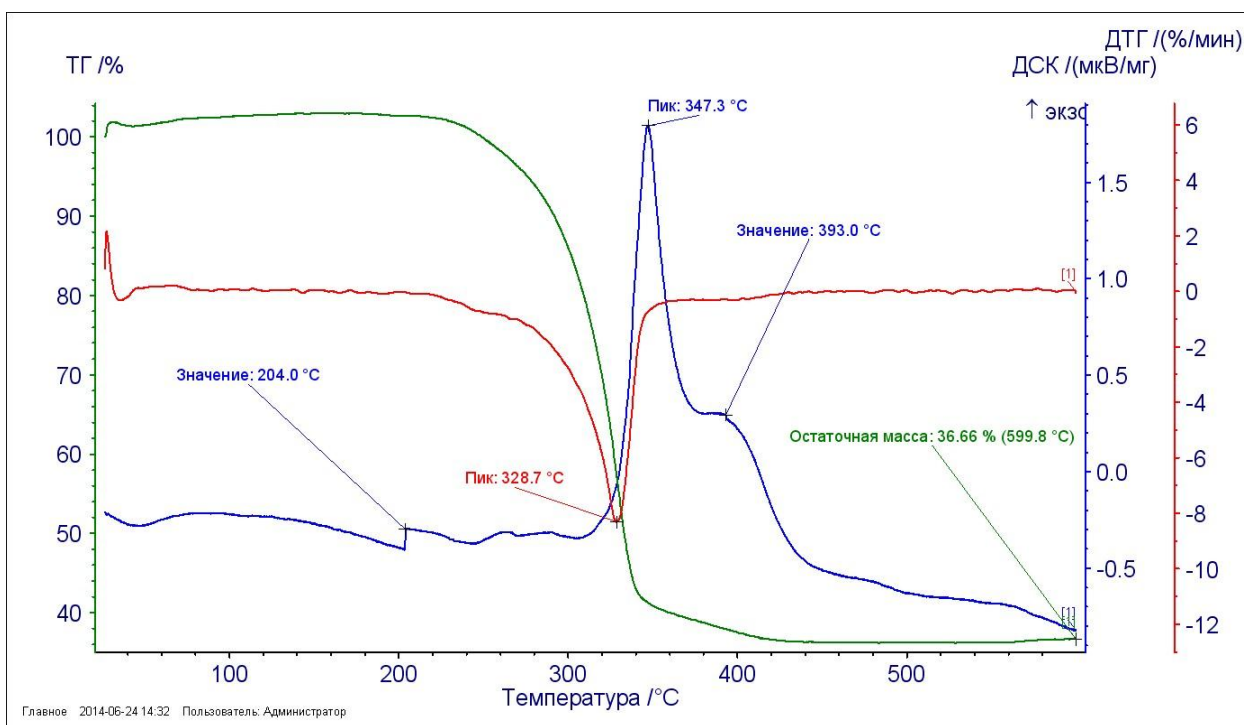


Рисунок 9 – Термограмма карбоксилата индия

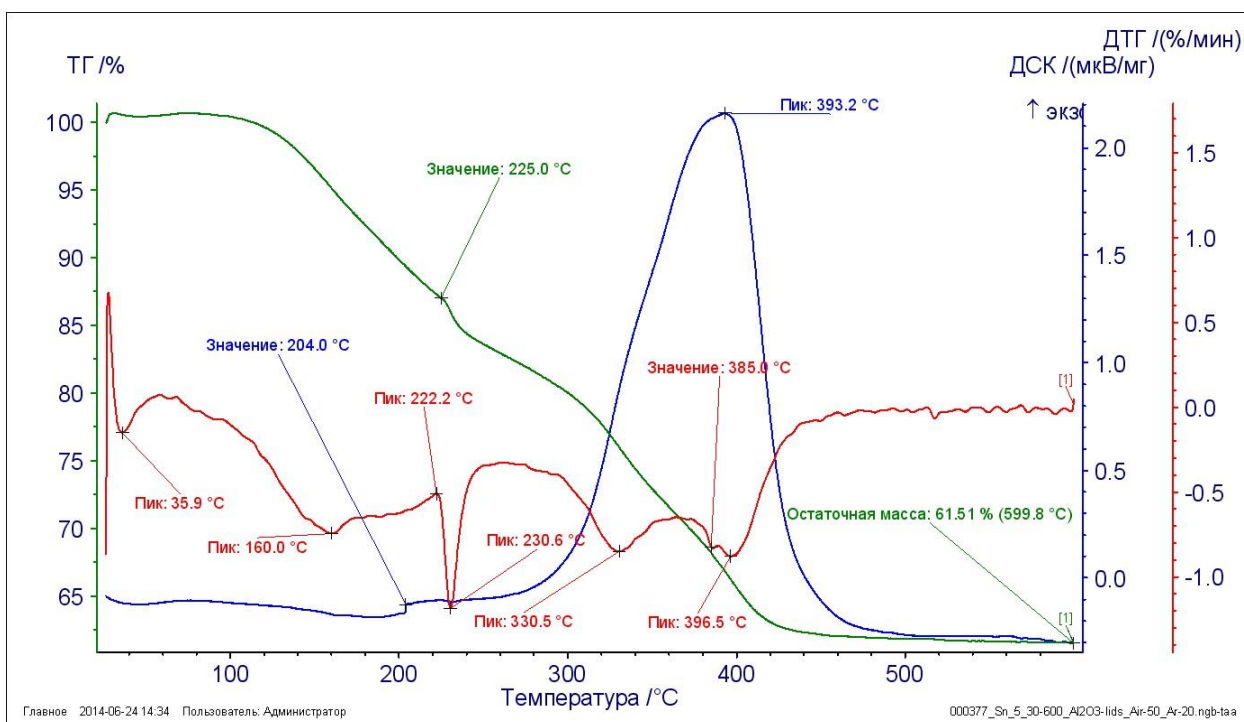


Рисунок 10 – Термограмма карбоксилата олова

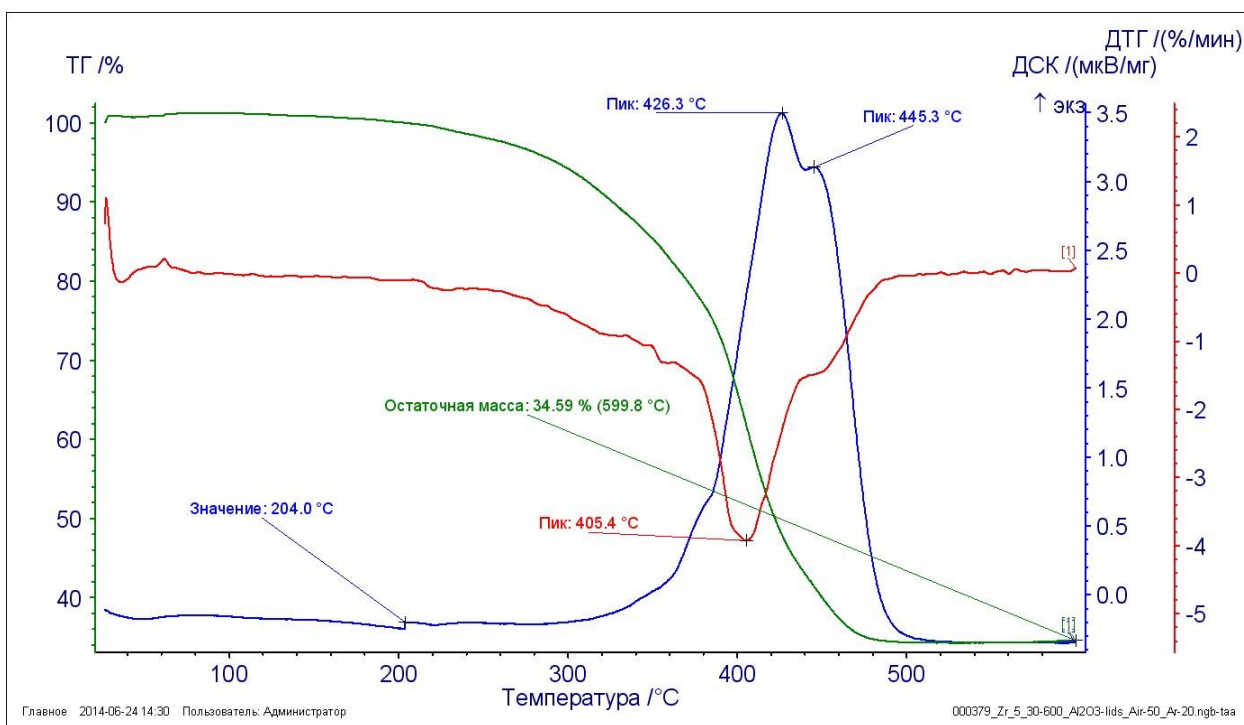


Рисунок 11 – Термограмма карбоксилата циркония

Скорость реакции возрастает в области 230–330 °C, а при 400–500 °C происходит разложение карбоксилата с максимальной скоростью процесса, завершающееся при 500 °C образованием оксида циркония.

На начальных стадиях нагрева экстрактов In и Sn происходит удаление химически связанной воды (130 °C), затем удаление избытка экстрагента в области температур 220–230 °C, что соответствует эндотермическим пикам на кривой ДТА. Процесс термического разложения карбоксилатов металлов, соответствующий экзотермическим максимумам на кривой ДТА, происходит в области температур 350–450 °C. При этом температурный диапазон разложения карбоксилатов индия и олова практически совпадает.

Температура окончания процесса термолитиза с образованием оксида металла зависит от термической устойчивости электронной оболочки металла, согласно правилу устойчивости ароматических соединений Хюккеля [125] и правилу устойчивости электронной оболочки Сиджвика [126]. С квантовохимической точки зрения устойчивость изолированной молекулы МОС зависит от того, заполнены ли все связывающие молекулярные орбитали МОС электронами и не

содержатся ли электроны на разрыхляющих орбиталях. В МОС переходных металлов особенно ярко проявляется стабилизация связей и повышение термической устойчивости соединения.

Для получения покрытий использовалась вертикальная печь, в которую помещалась подложка с предварительно подсушенной при 120 °С смачивающей пленкой. Время пиролиза при 450–500 °С составляло около 3 минут. Затем подложка вынималась из печи и охлаждалась на воздухе до комнатной температуры. Циклы нанесения покрытия, подсушивания над нагревателем в течение 1 минуты, пиролиза в течение 3 минут и охлаждения в течение 3 минут повторялись 10–15 раз до достижения толщины покрытия 0.7–0.9 мкм. Дальнейшее наращивание слоев приводило к ухудшению адгезии и отслаиванию покрытия.

Для получения покрытий органические соли металлов разлагаются на нагретой поверхности, образуя соответствующие оксиды и газообразные продукты распада. Термическое разложение солей органических кислот в покрытиях на металлических и диэлектрических подложках протекает со значительно большей скоростью, чем в тигле, где процессы испарения избытка карбоновых кислот и газовой выделения накладываются на процессы термического разложения карбоксилатов металлов. Поэтому фазообразование в покрытиях протекает при меньших температурах, чем в объемных материалах.

Таким образом, более резкие переходы в экстрактах из индивидуальных кислот свидетельствуют о ступенчатом разложении карбоксилатов, которое размыто в экстрактах из смеси кислот. При этом оксид висмута формируется также при 460 °С из пеларгоната висмута и из смеси карбоксилатов висмута.

Для исследования термического разложения осуществлялся отбор проб газообразных продуктов и кубовых остатков при ступенчатом нагревании карбоксилата бария при температурах 200, 300, 350, 400 и 450 °С. Жидкие продукты термического разложения после отделения катиона металла реэкстракцией были исследованы методом масс-спектрометрии, а газообразные – газовой хроматографией. Газообразные продукты разложения карбоксилатов

металлов определялись методом газовой хроматографии на специальной установке, разработанной в Институте химии и химической технологии СО РАН [127]. В результате пиролиза органическая фаза экстрактов разлагается до 86 % CO_2 и 12 % паров H_2O , H_2 и CO , согласно данным газовой хроматографии, и образуется твердый раствор оксида индия-олова.

Аналитическое определение углерода в продуктах пиролиза осуществлялось на приборе АН7529 «Анализатор углерода в сталях» с чувствительностью измерений до 0,1 %.

Масс-спектропия карбоксилатов металлов, подвергнутых термической обработке при температурах 200–450 °С была осуществлена на хроматомасс-спектрометре GCD plus, Hewlett Packard, USA с использованием колонки HP-FFATи результаты приведены на рисунке 12.

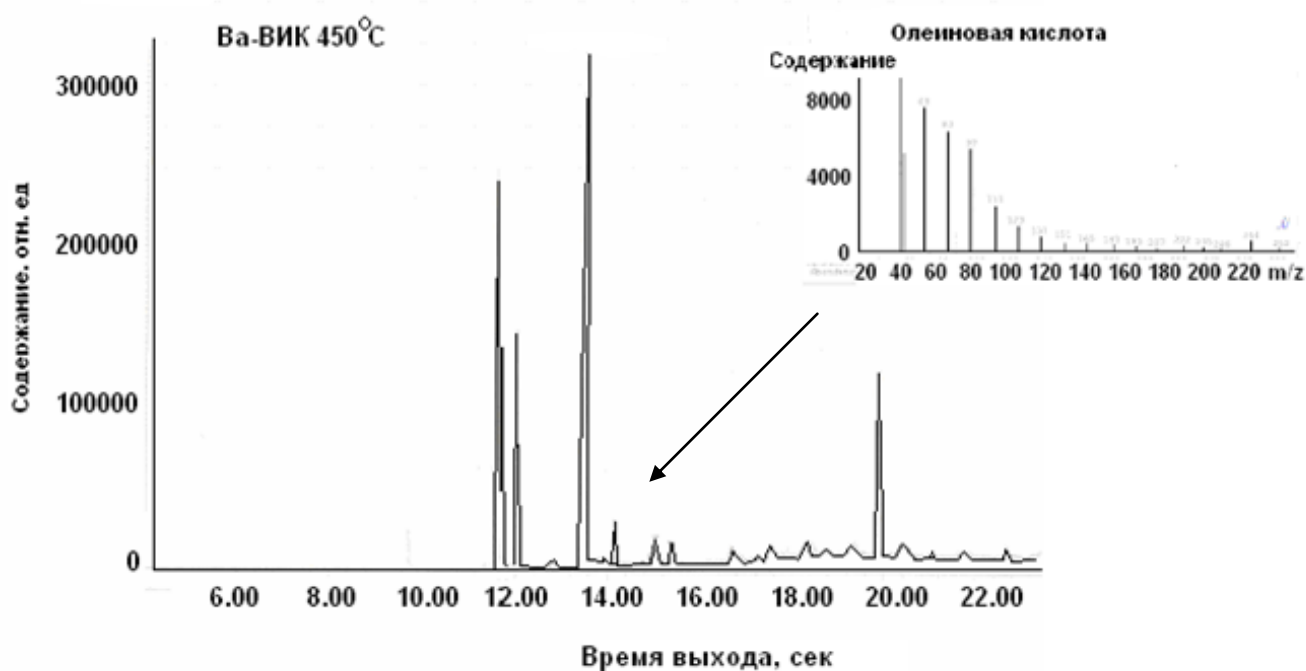


Рисунок 12 – Масс-спектры продуктов термического разложения карбоксилата бария при 450 °С.

Результаты масс-спектрометрических исследований (рисунок 12) указывают на совпадение многих наиболее интенсивных пиков времени выхода ($V_{уд}$) по ходу

термического разложения карбоксилата бария (например, 9,68; 11,64; 12,06; 13,56; 14,16; 15,08; 15,43). Эти пики соответствуют масс-спектрам α -разветвленных карбоновых кислот (мелит-бутановой, пентановой, гексановой, октановой и их метиловым эфирам). При повышенных температурах пиролиза (350–450 °С) в кубовых остатках идентифицированы декановая (21,9) и олеиновая кислоты (22,7). При этом образование полимерных продуктов не зафиксировано.

Термическое разложение карбоксилатов металлов, исходя из современных представлений о механизмах инициирования подобного типа реакций [128], вероятно, протекает с образованием в качестве промежуточных соединений эфиров жирных кислот. Поляризованный характер рвущихся связей не исключает радикальный или ионный механизмы термического разложения, которые с ростом вязкости среды могут привести к увеличению длины цепи жирных кислот, что улучшает условия пленкообразования при нагревании карбоксилатов металлов на подложке.

Изучение кинетики газовой выделенной показало наличие CO_2 , как основного газообразного продукта термического разложения (86–90 %), а также CO (6–8 %) и следов углеводородов. Газовыделение водорода из исследуемых карбоксилатов металлов не зафиксировано. Среди газообразных продуктов пиролиза обнаружены CH_3COOH и ацетон.

Начальное выделение H_2O наблюдается при сравнительно высоких температурах (130 °С), что свидетельствует о ее связанном происхождении. На втором этапе (225 °С) происходит интенсивное выделение CO и CO_2 , очевидно связанное с фрагментацией углеводородного радикала, а также незначительное выделение воды. На третьем этапе (320 °С) продолжается выделение CO и CO_2 , при этом они меняются местами по интенсивности, а также резко усиливается выделение паров воды, что свидетельствует о разрушении ближайшего окружения металла.

Таким образом, для получения прозрачных оксидных покрытий экстракционно-пиролитическим методом были проведены следующие операции:

1. Подготовка подложки очисткой (механическая, в ультразвуковой ванне, в хромовой смеси ($\text{HNO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$)) с последующим высушиванием и гидрофобизацией в органическом растворителе, таком как толуол или гексан.
2. Нанесение смеси жидких экстрактов на подложку методом накатывания с последующим центрифугированием при скорости 2500–3000 об/мин.
3. Подсушивание над нагревателем при 100–130 °С в течение 30 сек.
4. Пиролиз покрытия в вертикальной печи при 400–450 °С в течение 3 мин. Использование вертикального положения подложки в печи устраняет возможность образования кратеров от вскипания жидкости на подложки.
5. Повторение циклов смачивания подложки смесью экстрактов, подсушивания и пиролиза со сменой положения подложки в вертикальной печи для выравнивания толщины покрытия. Повторение циклов определенное количество раз обеспечивает заданную толщину оксидного покрытия.
6. Окончательный отжиг покрытия при 600 °С для прохождения процесса фазообразования и формирования твердого раствора InSnO . Или отжиг полученного прозрачного проводящего покрытия в вакууме для её уплотнения и снижения сопротивления.

ГЛАВА 4 Формирование прозрачных проводящих покрытия

Высокая прозрачность покрытия может быть достигнута с применением высокочистых веществ. Эта задача решается с использованием дорогостоящих высокочистых химических реактивов, стоимость которых резко повышается с увеличением степени очистки.

Воспроизводимость свойств материалов определяется технологическими факторами, обеспечивающими гомогенность и стехиометрию материала. В частности, смешивание компонентов в растворе с сохранением заданной стехиометрии предусматривает экстракционно-пиролитический метод получения материалов [106].

В основу метода положена задача повышения чистоты и однородности ИТО-покрытий за счет использования растворов экстрактов индия и олова, а также сохранения концентрации раствора при хранении и улучшения смачиваемости подложки при минимальных затратах. Поставленная задача решается тем, что в способе получения проводящего прозрачного покрытия InSnO (ИТО), включающем нанесение на подложку смеси растворов солей In и Sn , подсушивание и отжиг, согласно изобретению [129], перед нанесением на подложку экстрагируют In и Sn из растворов неорганических солей карбоновыми кислотами, отделяют органические фазы (экстракты In и Sn) от водных и смешивают их в соотношении 9:1, далее центрифугируют подложку вместе с нанесенной смесью экстрактов In и Sn со скоростью преимущественно 2000 об/мин до её равномерного распределения по подложке, после чего подложку подсушивают при 100–130 °С до удаления свободной и химически связанной воды, затем подвергают пиролизу на воздухе при 400–500 °С до разложения органики и последующему отжигу, при этом нанесение на подложку смеси экстрактов In и Sn , центрифугирование, подсушивание и пиролиз циклируют от 5 до 30 раз в зависимости от требуемой толщины получаемого

покрытия. Последующий отжиг проводили на воздухе при 450 °С не менее 30 минут. Последующий отжиг проводят в вакууме при 300 °С в течение 3 минут.

В научной литературе описан ряд синтезов оксидных материалов из карбоксилатов металлов [130, 131], однако твердые коммерческие карбоксилаты плохо растворяются и не обеспечивают преимуществ экстракционно-пиролитического метода по гомогенности и стехиометрии компонентов сложных оксидов.

4.1 Исследование влияния состава покрытий In-Sn-O, In-Zn-O и Sn-Cd-O на поверхностное сопротивление

Проводящие прозрачные ИТО покрытия содержат индий, кислород и олово, добавленное в качестве донора электронов. Атомы олова замещают атомы индия в структуре оксида индия.

Для выбора оптимального состава раствора были взяты смеси экстрактов In и Sn, а также In и Zn с различной концентрацией компонентов. Измерения поверхностного сопротивления проводились четырёхзондовым методом. Исследования полученных покрытий показали (таблица 4), что покрытия оксида индия-олова являются диэлектрическими при повышенном содержании олова, например, в составах In:Sn = 1:1–1:2. Увеличение количества индия в покрытиях ведет к снижению их сопротивления. Из полученных результатов состав In:Sn = 9:1 обладает минимальным сопротивлением (таблица 5).

Таблица 5 – Поверхностное сопротивление покрытий In-Sn-O

Соотношение In:Sn, моль:моль	Поверхностное сопротивление, кОм/□
1:1	∞
1:1,5	∞
1:2	∞
1,5:1	60000
2:1	5000
4:1	1900
7:1	200
9:1	7
10:1	30

Содержание оксида олова (SnO_2) в ИТО покрытий, как правило, 6–15 мас.%. Выражая в мол. %, содержание SnO_2 в ИТО покрытие, как правило, 4–8 мол.%. Когда содержание SnO_2 превышает 20 мас.% или 10,5 мол.%, низкое сопротивление не может быть реализовано из-за наличия SnO_2 фазы. Когда содержание SnO_2 ниже, чем 5 % по мас.% или 2,8 мол.%, низкое сопротивление не может быть реализовано из-за небольшого количества ионов Sn в твердом растворе, что соответствует литературным данным [132, 133].

Механизм электропроводности ИТО связан с введением вакансий атомов олова и кислорода. Атом олова имеет четыре валентных электрона, тогда как атом индия только три. Замена атома индия на атом олова приведет к появлению свободного электрона, как вклада в проводимость. Каждой кислородной вакансии могут соответствовать два электрона проводимости.

Измерения сопротивления покрытия оксида индия-цинка после пиролиза при 500 °C показали (таблица 6), что высокие содержания цинка в составе сложного оксида приводит к высокому сопротивлению покрытия, например, в составах In:Zn = 1:2, 1:1.

Таблица 6 – Поверхностное сопротивление покрытий In-Zn-O

Соотношение In:Zn, моль:моль	Поверхностное сопротивление, кОм/□
1:2	96000
1:1	45000
2:1	1,4
4:1	40
7:1	38
9:1	40

Состав сложного оксида In_2ZnO_x обладал значением поверхностного сопротивления ($1,4 \text{ кОм/см}^2$), а покрытия с соотношением компонентов In:Zn = 4:1 – 9:1 обладали поверхностным сопротивлением около 40 кОм/□ .

Были проведены исследования покрытий состава Cd-Sn-O при различных соотношениях компонентов. Результаты измерения поверхностного сопротивления представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Поверхностное сопротивление покрытий Cd-Sn-O

Соотношение Sn:Cd, моль:моль	Поверхностное сопротивление, кОм/□
1:1	30,0
1:2	4000
2:1	1,5
4:1	0,4

Повышение мольного содержания кадмия приводит к снижению поверхностного сопротивления покрытий Cd-Sn-O и при соотношении Cd:Sn = 4:1 достигает значения 400 Ом . Необходимо учесть, что кадмий относится к высокотоксичным материалам, поэтому его использование должно быть ограничено. Кроме того, покрытия Cd-Sn-O имеют желтый цвет и коэффициент оптического пропускания покрытия составляет около 50% .

4.2 Исследование влияния термообработки ИТО покрытия на поверхностное сопротивление

Термообработка является одним из самых хорошо изученных и использованных методов управления структурными, фазовыми, электрофизическими и другими свойствами различных материалов. При термической обработке уменьшается концентрация дефектов кристаллической решетки, структура кристаллических тел переходит в термодинамически более устойчивое состояние, которому соответствуют более стабильные физические свойства. Изменяя условия и режимы термообработки, можно определенным образом влиять на изменения структуры, а следовательно, и свойств кристаллических тел.

Основные теоретические положения, связанные с отжигом, и теория изменения удельного сопротивления, связанного с отжигом дефектов покрытий, рассмотрены в работе [134]. Деформация, затухание которой наблюдается во время отжига, обуславливается вакансиями и дефектами внедрения, примыкающими очень близко друг к другу. Чтобы заставить их сочетаться и уравниваться друг с другом, требуется характерная энергия ϵ . Считается, что эта энергия, необходимая для обеспечения перемещения дефектов друг к другу, очень незначительна. Энергия ϵ может изменяться от нуля до энергии активации, необходимой для самодиффузии.

Исследована зависимость сопротивления ИТО покрытий, нанесенных на подложки из стекла и ситалла, от температуры пиролиза. Время пиролиза при данных температурах составляло 10 минут, учитывая быстрый прогрев малых толщин материала.

Таблица 8 – Поверхностное сопротивление ИТО покрытий на различных подложках после пиролиза при различных температурах

Тип подложки	Температура пиролиза, °С		
	300	400	450
Стекло	> 10 МОм/□	> 10 МОм/□	30 кОм/□
Ситалл	> 10 МОм/□	> 10 МОм/□	3 МОм/□

Покрyтия оксида индия-олова на стеклянной подложке показали сопротивление 30 кОм/□ с повышением температуры пиролиза до 450 °С (таблица 8), что связано с удалением остатков углерода. Покрyтия ИТО на ситалле имели более высокое поверхностное сопротивление.

Проведены эксперименты по исследованию поверхностного сопротивления ИТО покрытий, полученных пиролизом при более высоких температурах. Результаты измерений сопротивления для ИТО покрытий с различной толщиной и полученных при различных температурах пиролиза, показаны в таблице 9 и на рисунке 13.

Таблица 9 – Зависимость поверхностного сопротивления покрытий (R), ИТО и ИТО с подслоем ZrO₂ от числа слоев и температуры пиролиза

Толщина, нм	ИТО 450 °С	ИТО 500 °С	ИТО 600 °С	ZrYO 450°С + ИТО 600 °С
	R, кОм/□	R, кОм/□	R, кОм/□	R, кОм/□
30	200	60	20	40
60	100	30	10	10
90	50	20	7	9
120	35	12	3,5	8
150	30	8	3	6
180	20	7	2	5
210	15	4	2	4
240	12	4	1,9	3
270	10	3	1,6	3
300	9	2	1,5	2

Установлено, что выбранный состав раствора обеспечивает сплошное проводящее покрытие с первого слоя. Повышение толщины покрытия в процессе

наслаивания приводит к снижению поверхностного сопротивления покрытия от 200–20 кОм/□ до 9–1,5 кОм/□ в зависимости от температуры пиролиза.

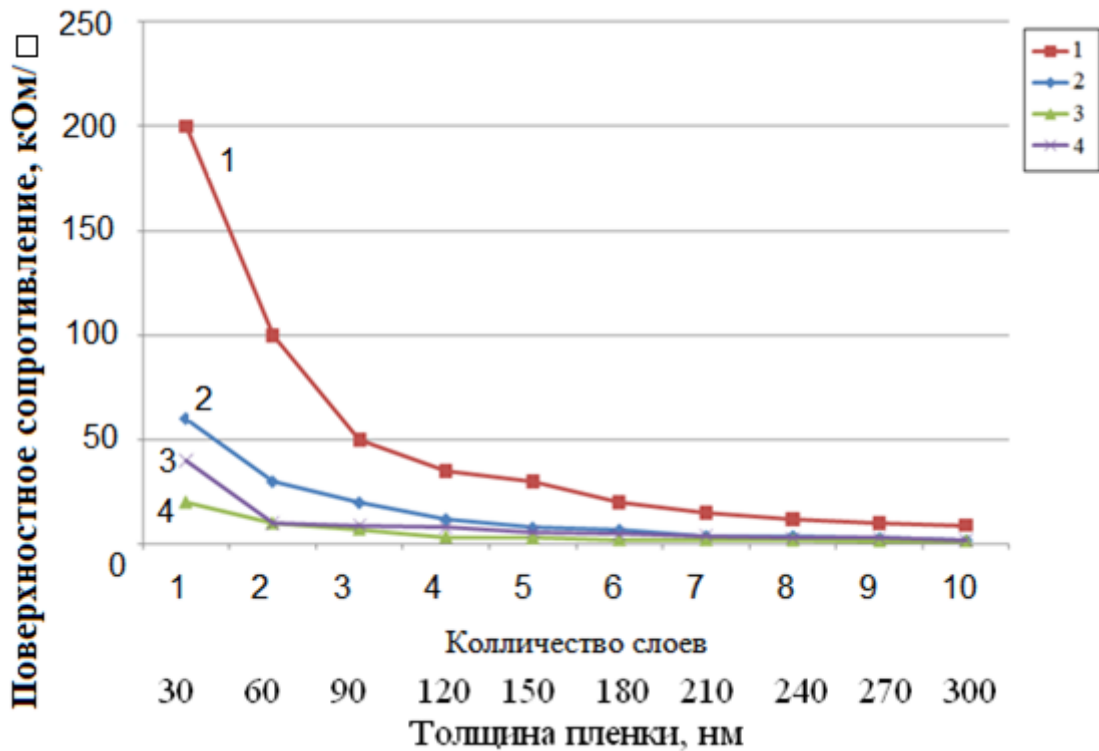


Рисунок 13 – Зависимость поверхностного сопротивления покрытий, ИТО от числа слоев и температуры пиролиза 1 – 450 °C, 2 – 500 °C, 3 – 600 °C, 4 – ZrO 450°C + ITO 600 °C

Из рисунка 13 видно, что с увеличением числа слоев от 1 до 4 сопротивление покрытия достигает минимального значения.

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

Было также показано, что введение подслоя ZrO₂ способствует дополнительному снижению сопротивления ИТО покрытия до 300 Ом/□.

Температура **отжига** также оказывает значительное влияние на проводимость покрытия. Покрытие ИТО, полученные после пиролиза при 450 °C, были отожжены при температурах 550–800 °C (таблица 10). Отжиг ИТО покрытия при температурах 550–700 °C приводит к дальнейшему снижению сопротивления,

как показано в таблице 10, благодаря улучшению кристаллической структуры материала.

Таблица 10 – Поверхностное сопротивление ITO покрытий на различных подложках после отжига на воздухе при различных температурах

Тип подложки	Температура отжига, °С				
	550	600	650	700	800
Стекло	10кОм/□	15кОм/□	9кОм/□	-	-
Ситалл	10кОм/□	9 кОм/□	1,6 Ом/□	2,6 кОм/□	1,5 кОм/□

Исследована зависимость поверхностного сопротивления ITO покрытия от толщины покрытий в пределах 300 до 900 нм (10 – 30 слоев) и температуры отжига от 450 до 650 °С. Результаты представлены на рисунке 14.

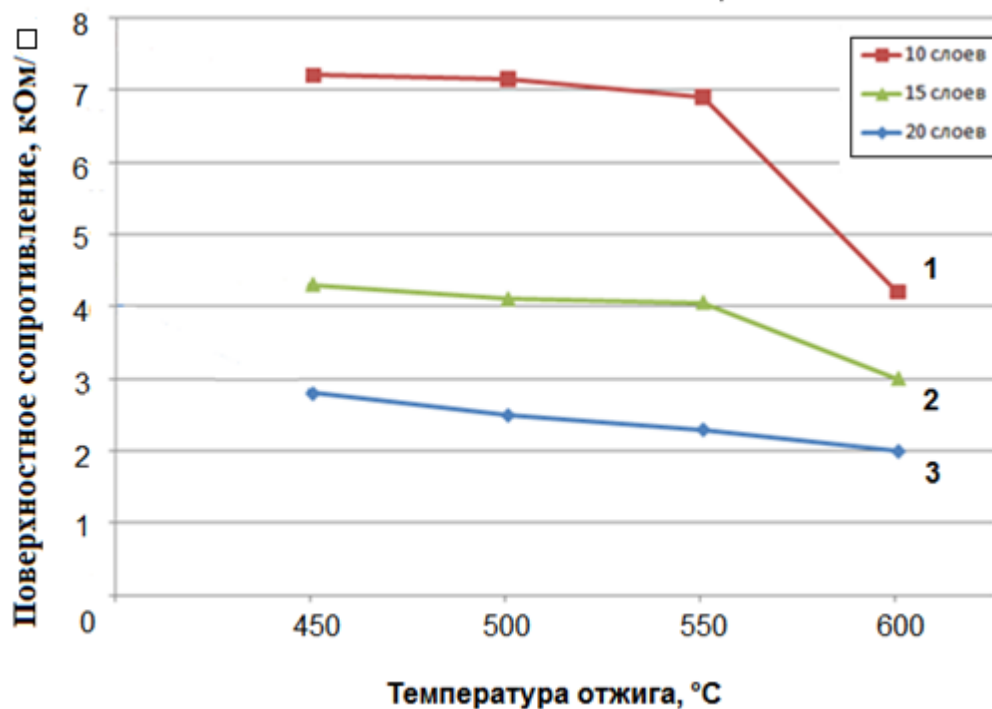


Рисунок 14 – Зависимость поверхностного сопротивления покрытий InSnO от температуры отжига и толщины: 1 – 300 нм, 2 – 450 нм, 3 – 600 нм

Из данных рисунка 14 следует, что минимальное поверхностное сопротивление ИТО покрытий достигается после отжига на воздухе при температуре 600 °С. Дальнейшие эксперименты показали, что оптимальная температура отжига покрытий, при которой стекло не расплавляется, составляет 620 °С.

Повышение толщины покрытий от 300 до 600 нм (рисунок 14) приводит к снижению поверхностного сопротивления покрытий от 42 до 20 кОм/□ после отжига при 600 °С.

Кроме того, исследовалось **влияние скорости охлаждения** на сопротивление полученного покрытия. Установлено, что медленное охлаждение со скоростью 2 град/мин приводит к высокому поверхностному сопротивлению (121 МОм/квадрат), но по истечению суток, сопротивление достигало обычного значения 60 кОм/□. Закалка покрытий, то есть вынимание из печи после отжига способствовала снижению поверхностного сопротивления, вероятно, за счет формирования соответствующей структуры покрытия.

Расчет удельного сопротивления покрытия проводился на основании следующих данных: – длина между контактами: $a = 1$ см; – ширина покрытия: $b = 1$ см; – толщина покрытия: $d = 3 \cdot 10^{-5}$ см (300 нм).

$$\rho = \frac{R \cdot d \cdot b}{a}. \quad (4.1)$$

При поверхностном сопротивлении покрытия $R = 0,5-1,5$ кОм,
 $\rho = (15-45) \cdot 10^{-3}$ Ом·см.

4.3 Оптимизация процессов формирования проводящих покрытий InSnO в процессе отжига

Оптимизация технологических процессов получения проводящего прозрачного покрытия с минимальным поверхностным сопротивлением и высокой прозрачностью осуществлялась при варьировании толщины покрытия, температуры и времени пиролиза. Сопротивление покрытия измеряли с использованием цифрового мультиметра VA 18В с записью данных на персональный компьютер.

Отжиг для кристаллизации ITO покрытия проводили на воздухе при температуре 400–600 °С в течение 10–60 мин. Также осуществляли отжиг в вакууме и в атмосфере аргона при различных температурах.

С целью оптимизации процессов синтеза ITO покрытий проведено планирование эксперимента с использованием **симплекс-решетчатого плана Шеффе** [136]. 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. Симплекс – решетчатые планы являются насыщенными планами. По каждому компоненту имеется $(n+1)$ одинаково расположенных уровней $x_i=0, 1/n, 2/n, \dots, 1$ и берутся все возможные комбинации с такими значениями концентраций компонентов.

Независимые переменные величины, влияющие на протекание процесса в наших экспериментах – температура, время, толщина покрытия, их называют факторами и обозначают буквами с индексами x_1, x_2 и т.д. Функции отклика y – поверхностное сопротивление, которое зависит от влияющих факторов.

При планировании эксперимента для решения задач на диаграммах состав – свойства предполагается, что изучаемое свойство является непрерывной функцией аргументов и может быть с достаточной точностью представлено

полиномом. Шеффе предложил описывать свойства смесей приведенными полиномами. Общий вид полинома:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2$$

Значения функций

x_1 , – температура отжига заданы в пределах 400–600 °С,

x_2 , – время отжига 30–120 мин,

x_3 – толщина покрытия 150–600 нм.

Таблица 11 – Матрица значения функций

N	x1	x2	x3	У
1	1	0	0	
2	0	1	0	
3	0	0	1	
4	1/2	1/2	0	
5	1/2	0	1/2	
6	0	1/2	1/2	
7	1/3	1/3	1/3	

Была проведена серия экспериментов с применением максимальных и промежуточных параметров отжига согласно матрице планирования эксперимента.

Таблица 12 – матрица значения функций

№	x_1 Температура отжига, °С	x_2 Время отжига, мин	x_3 Толщина покрытия, нм	У, Поверхностное сопротивление, Ом/□
1	600	30	150	300
2	400	120	150	740
3	400	30	600	380
4	500	75	450	372
5	500	30	300	300
6	400	75	300	600
7	450	60	400	260

В последние годы бурное развитие вычислительной техники и появление ряда пакетов прикладных программ в значительной степени упростило расчеты, связанные с оптимальным планированием эксперимента. Для расчетов нами использована компьютерная программа SOM (Simplex Optimization of Mixtures). Полученные значения были введены в программу и вычислены значения Y .

При $q = 3$ правильный симплекс - равносторонний треугольник. Каждая точка треугольника отвечает одному определенному параметру системы. В результате расчетов получен треугольник (рисунок 15), согласно которому установлены минимальные значения функции y – поверхностное сопротивление покрытия.

Расчет оптимальных условий синтеза осуществляется умножением рассчитанных значений x_1, x_2, x_3 на интервал выбранных параметров синтеза. Для температуры отжига был использован интервал между 400 и 600 °С, то есть 200 °С, время нагрева варьировалось от 10 до 60 мин (интервал 50 мин) и толщина покрытия изменялась от 150 до 450 нм (интервал 300 нм).

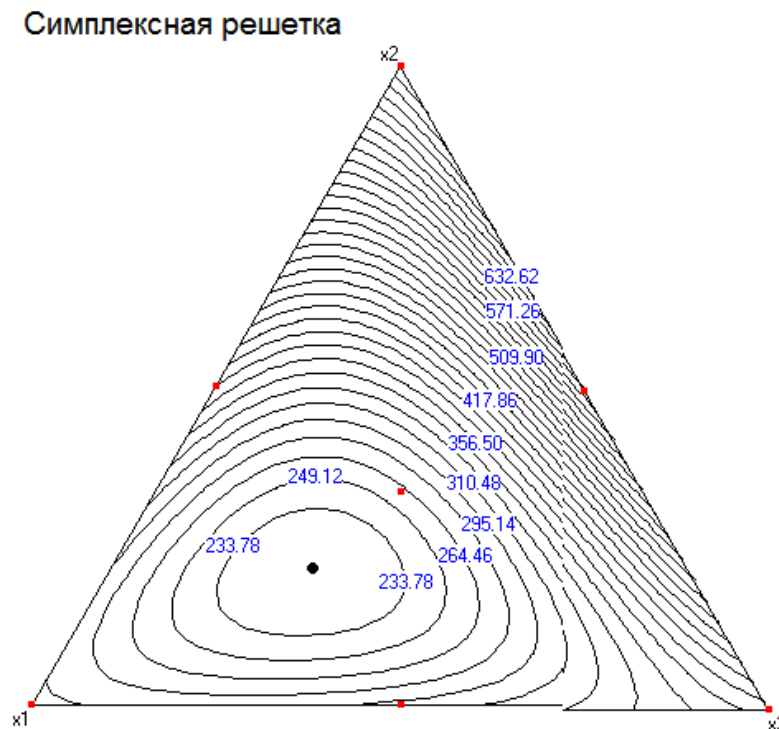


Рисунок 15 – Симплекс-решетчатый план Шеффе для поиска оптимальных условий получения ИТО покрытия

Геометрический образ, соответствующий функции отклика, называют поверхностью отклика (рисунок 16).

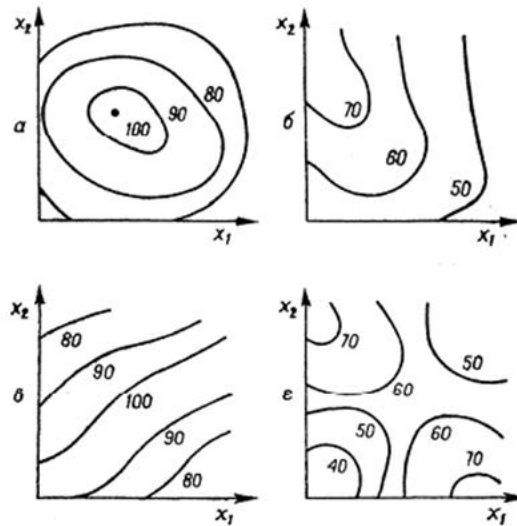


Рисунок 16 – Тип поверхностей отклика

На рисунке 16,а поверхность отклика имеет вид «вершины» и соответствует области значений факторов, где расположен максимум величины y . Поверхность, изображенная на рисунке 16,б характеризует плавное возрастание функции отклика с уменьшением фактора x_1 и увеличением x_2 . Такую поверхность принято называть «стационарным возвышением». Поверхность, показанная на рисунке 16,в, называется «хребтом». Его гребень соответствует наибольшим значениям функции отклика. Аналогично располагаются линии постоянных значений y и в случае «оврага», дно которого соответствует минимальным значениям функции отклика. На рисунке 16 г, изображена поверхность, называемая «седлом». На двух участках этой поверхности наблюдается возрастание функции отклика, а на двух других – убывание.

Полученная функция отклика соответствует виду «стационарного уменьшения» и кривая минимального сопротивления (233 Ом) получена при следующих оптимальных условиях:

$$X_1 = 0,72 \times 200 = 144 + 400 = 544 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$X_2 = 0,11 \times 50 = 5,5 + 10 = 15,5 \text{ мин}$$

$$X_3 = 0,17 \times 300 = 51 + 300 = 351 \text{ нм}$$

что соответствует значениям температуры 544 °С, времени отжига 15 мин и толщине покрытия 350 нм.

Система X_1X_2 : диаграммы зависимостей температуры и времени формирования ИТО покрытия представляет собой поверхность стационарного уменьшения и минимальное значение поверхностного сопротивления достигается при соотношении: T (°С) = 500 °С, t = 30 мин. Поверхностное сопротивление ИТО покрытия в этой точке достигает 570 Ом/□.

Система X_1X_3 : В исследуемой системе влияние температуры и скорости охлаждения показывает, что снижение скорости нагрева незначительно способствует снижению сопротивления проводящего покрытия.

Система X_2X_3 : время отжига и толщина покрытия влияют на сопротивление ИТО покрытия.

Система $X_1X_2X_3$: При рассмотрении данной системы видно, что образование данной соли требуемого состава наилучшим образом происходит при следующих параметрах: T (°С) = 500°С, t = 0.5 часа.

Полученные в оптимальных условиях синтеза при 550°С в течении 0,75 ч ИТО покрытия характеризовались прозрачностью более 90 % и поверхностным сопротивлением 300 Ом·см, ρ_a удельным сопротивлением $9 \cdot 10^{-3}$ Ом·см.

Таким образом, при помощи высокотемпературного отжига осуществлено уменьшение сопротивления резистивных покрытий. Этот метод позволяет ликвидировать неоднородности, которые могут существовать в покрытие перед термообработкой. Вначале покрытие расширяется вследствие срастания вакансий, а затем при более высоких температурах она сжимается вследствие разрушения вакансий и образования дислокационных колец.

4.3.1 Отжиг в вакууме и в нейтральной среде

Известно [135], что отжиг ИТО в среде водорода может привести к уменьшению кислородных вакансий, которые играют роль доноров в ИТО, однако, отжиг также обеспечивает энергию для удаления дефектов материала ИТО. Повышение проводимости объясняется кислородными вакансиями, которые образуются в ИТО при восстановлении водородом.

С целью повышения проводимости покрытия, проводился **отжиг в вакууме** при температурах 450 и 500 и 600 °С. Отжиг проводился в вакуумной камере Альфа-1 при вакууме порядка 10^{-5} . Установка «АЛЬФА-01» позволяет проводить отжиг до 600 °С, как в вакууме, так и в среде инертного газа.

Установлено, что выдерживание в вакууме при температуре 600 °С свыше 10 минут приводит к разрушению покрытия.

Результаты представлены в таблице 13 и на рисунке 17 .

Таблица 13 – Поверхностное сопротивление ИТО покрытия после отжига в вакууме

Время отжига в вакууме	Температура пиролиза								
	450 °С			500 °С			600 °С		
	Поверхностное сопротивление, кОм/□								
Без отжига	23,81	16,49	30,0	62,0	71,0	62,0	66,0	62,0	62,0
2 мин	6,29	5,0	5,70	6,2	5,4	5,4	20,0	17,8	-
3 мин	4,42	3,10	4,06	5,4	5,0	4,6	15,6	14,7	15,6
4 мин	4,21	2,39	3,19	5,2	4,8	4,5	14,7	14,0	15,1
5 мин	6,17	3,9	4,70	6,4	5,5	5,0	16,6	16,1	17,2
6 мин	9,43	7,8	8,2	6,8	6,8	6,2	67,1	21,7	20,0

На основании полученных данных можно сделать вывод, что отжиг в вакууме в течение 4 минут при температурах 450 приводит к уменьшению поверхностного сопротивления ИТО покрытия на порядок (от 30 до 3 кОм/□ при 450 °С). Повышение времени отжига в вакууме от 4 до 10 мин приводит к возрастанию поверхностного сопротивления ИТО покрытий в результате потери компонентов и нарушения стехиометрии. Поэтому отжиг в вакууме нужно проводить в течение 3–4 минут.

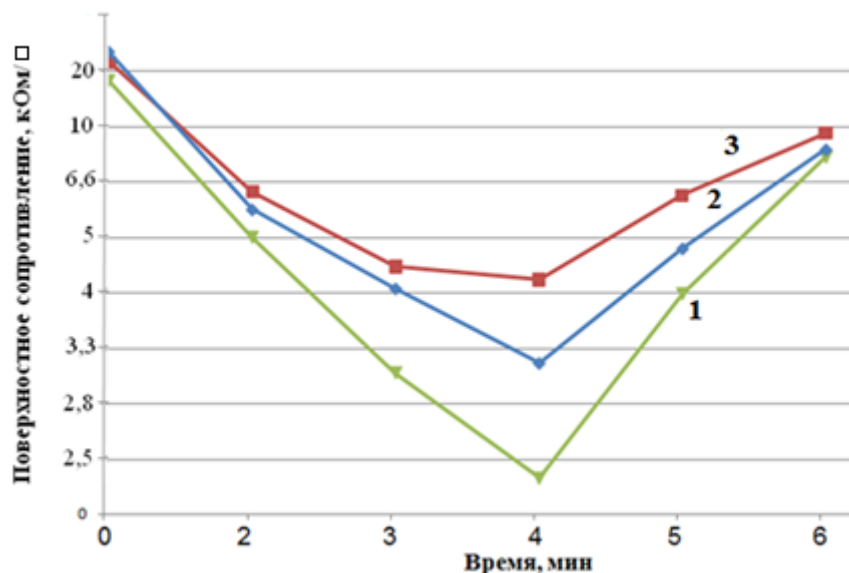


Рисунок 17 – Зависимость поверхностного сопротивления ИТО покрытий, полученных при различных температурах пиролиза: 1 – 450 °С, 2 – 500 °С, 3 – 600 °С, от времени и температуры отжига **в вакууме** при температуре 450 °С

Проведенное исследование показало, что отжиг в вакууме целесообразно проводить при 450 °С, поскольку повышение температуры приводит к испарению компонентов покрытия и повышению его поверхностного сопротивления.

Проведен отжиг ИТО покрытия **в нейтральной среде Ar**. Вакуумная камера была предварительно откачана, затем впущен газ аргон. Результаты приведены в таблице 14 и на рисунке 18.

Таблица 14 – Поверхностное сопротивление покрытия $\text{In}_9\text{SnO}_{15}$ после отжига в аргоне

Время отжига	Температура отжига					
	450 °С			600 °С		
	Поверхностное сопротивление, кОм/□					
Без отжига	52,6	52,6	62,5	50	50	50
2 мин	35,7	35,7	38,4	18,1	19,6	21,7
4 мин	29,4	27,7	23,8	16,3	16,1	18,1
6 мин	6,8	6,5	6,9	13,5	14,7	16,3
10 мин	4,6	4,9	4,8	9,17	10,0	12,0
15 мин	4,2	4,2	4,0	6,4	6,5	7,1
20 мин	3,5	3,8	3,8	8,1	8,6	8,4

Поверхностное сопротивление ИТО покрытия снижается с повышением времени выдержки образцов в аргоне при температурах 450 и 600 °С. При этом отжиг при температуре 450 °С приводит к более эффективному, чем при 600 °С снижению поверхностного сопротивления ИТО покрытия.

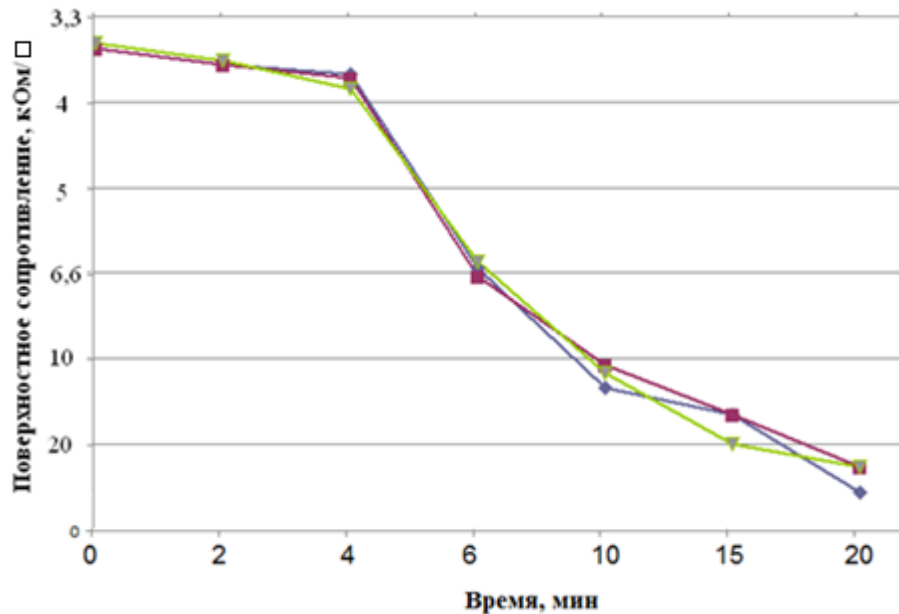


Рисунок 18 – Зависимость поверхностного сопротивления ИТО покрытия от времени отжига **в аргоне** при температуре 450 °С для трех образцов

Проведение параллельных опытов на трех образцах при каждой температуре показало **воспроизводимость** экспериментов.

Отжиг обычно используется в удалении дефектов материала, тепловая энергия может увеличить вибрации и диффузии атомов решетки для достижения более желательной кристаллической структуры. Электрическое сопротивление уменьшается с ростом температуры, чем можно объяснить увеличение концентрации носителей заряда. Дополнительный отжиг в вакууме и в инертной атмосфере приводит к уплотнению покрытия, полученной наслаиванием и пиролизом экстрактов, и снижению её поверхностного сопротивления.

Необходимо отметить, что при нанесении медных контактов методом вакуумного напыления поверхностное сопротивление ИТО покрытия также снижается.

4.4 Исследование нагрева ИТО покрытия на стекле

Проводящее ИТО покрытие на подложке (стекле) с довольно высоким поверхностным сопротивлением целесообразно использовать для обогреваемого стекла. В предварительных экспериментах установлен факт нагрева поверхности стекла (ИТО покрытие с поверхностным сопротивлением 2,4 кОм/□) до 60 °С. Такое стекло можно использовать в автомобилях и витринах торговых центров, а также на крышах зданий для таяния снега.

Проведены эксперименты по влиянию величины тока на температуру поверхности ИТО-стекла (таблица 15, рисунок 19). Для присоединения проводов от источника тока, получаемого от сети через ЛАТР, на ИТО покрытие были нанесены медные контакты методом химической металлизации. Напряжение подавалось с шагом в 5 В. Температура поверхности ИТО-стекла измеряли контактным термометром ТК 5–04.

По результатам измерений вычислены значения сопротивлений (таблица 15), характерных для полученных температур нагрева (рисунок 19).

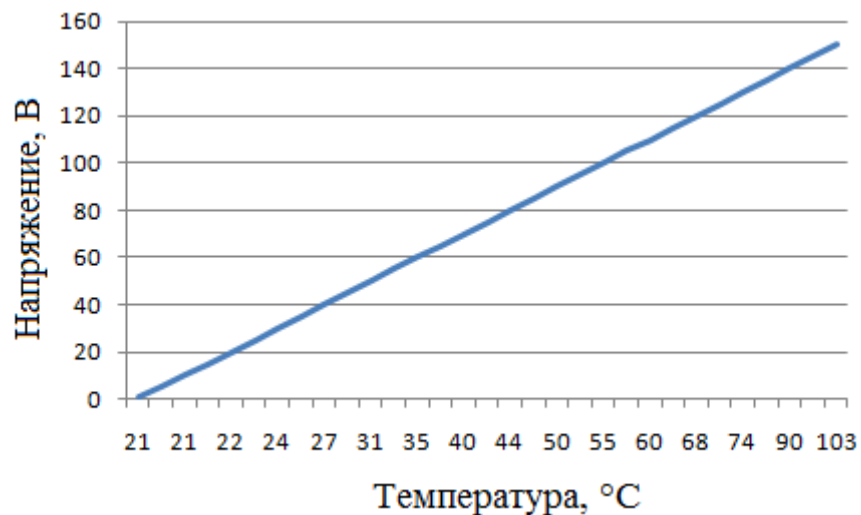


Рисунок – 19 Зависимость нагрева ИТО-стекла, напряжения от температуры.

Таблица 15 – Температура нагрева и сопротивление ИТО-стекла в зависимости от напряжения и силы тока, подаваемого на ИТО покрытие

U, вольт	T, °C	I, mA	R, кОм/□
1	21	0,28	3,5
5	21	1,48	3,3
10	21	3	3,3
20	22	6	3,3
30	24	9,2	3,2
40	27	12,4	3,2
50	31	15,6	3,2
60	35	18,4	3,2
70	40	22,4	3,1
80	44	26,4	3,03
90	50	30	3
100	55	32,8	3,04
110	60	36,4	3,02
120	68	41,6	2,8
130	74	45,2	2,8
140	90	47,2	2,9
150	103	59,2	2,5

Повышая напряжение до 220 В можно нагреть ИТО стекло до 170 °С, но несоответствие коэффициентов линейного расширения стекла и покрытия обычно приводит к разрушению стекла. Однако, достижимая температура в 100 °С может быть достигнута многократно и может найти свою область применения.

При снижении поверхностного сопротивления открываются перспективы использования ИТО покрытия для сенсibilизированных красителем солнечных ячеек, а также для приборов электроники и тонких панелей дисплеев.

ГЛАВА 5 Исследование ИТО покрытия

5.1 Физико-химические методы исследования

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-4-07 с гониометром ГУР-9. Съёмку образцов вели в медном отфильтрованном $\text{Cu K}\alpha$ -излучении с вращением образца вокруг нормали к его плоскости. Значения угла 2θ на дифрактограмме определяют с помощью программы XDIG. Программа XDIG преобразует полученный числовой массив зависимости интенсивности от угла 2θ в дифрактограмму. Полученные данные с углами 2θ и соответствующими им интенсивностями пиков, обрабатываются с помощью программы *conver 1*, которая находит значения межплоскостных расстояний. Значения положений рефлексов полученного массива сравнивали с данными всемирного банка кристаллографических данных «ICDD», по значению углов 2θ и межплоскостным расстояниям d/n . Для установления прохождения полноты реакции определяли присутствие исходных веществ, а также проводили идентификацию полученных фаз по известным компонентам. Размеры областей когерентного рассеяния (d) оценивали из величин физического уширения дифференциальных максимумов (β) при длине волны рентгеновского излучения λ по формуле Шерера:

$$d = 0.9\lambda / \beta \cos\theta \quad (5.1)$$

Микроструктуру покрытий исследовали методом электронной микроскопии РЭМ-200 на микроскопе JEOL JSM-6700F. Изображение покрытия методом атомно-силовой микроскопии получены на воздухе с использованием мультимодового сканирующего зондового микроскопа Veeco MultiMode NanoScope IIIa SPM System в полуконтактном режиме с кремниевым

кантилевером с постоянной жесткостью около 5 Н/м. Изображения получали как минимум в трех разных точках для каждого из образцов.

В широком интервале температур четырехзондовым методом измерялось электросопротивление покрытия. Температурные зависимости сопротивления R измерялись в режиме стабилизированного напряжения $U \leq 10$ В в температурном интервале $77 \leq T \leq 400$ К.

Оптический коэффициент пропускания изученных покрытий определяли при комнатной температуре в видимом диапазоне от 300 до 800 нм, используя SPECORD M400 и UV-Vid-IR спектрометр Vertex 80V. Для сравнения применялась чистая стеклянная и кремниевая подложки.

Вольтамперную характеристику покрытия снимали на жидких контактах, в качестве жидкого электролита использовали спиртовой раствор борной кислоты. Сначала сняли темповую характеристику, затем при освещении неразложенным светом.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) записаны с помощью фотоэлектронного спектрометра SPECS (Германия), укомплектованного полусферическим энергоанализатором PNOIBOS 150 MCD 9, с энергией пропускания 20 эВ для обзорных спектров и 8 эВ для спектров высокого разрешения. Для возбуждения использовали линию Mg $K\alpha$ line (1253.6 eV) магниевого анода рентгеновской трубки. Относительные концентрации элементов определены из обзорных спектров с использованием эмпирических коэффициентов чувствительности.

5.2 Исследования структуры и состава ИТО покрытий

Почти все сложные ТСО, синтезированные на сегодняшний день, имеют катионы в октаэдрической координации, так как большинство двоичных ТСО, за исключением ZnO (вюрцитной структуры) и β -Ga₂O₃. Низкоомные ИТО тонкого

покрытия могут иметь кристаллическую структуру типа корунда. Кристаллическая структура корунда составляет фазу высокого давления In_2O_3 , которые могут быть произведены, выбрав правильный метод. В In_2O_3 кристаллах типа корунда расстояние между In ионами меньше, чем в редкоземельном In_2O_3 кристалле, что может обеспечить высокую степень мобильности носителей заряда. Поэтому, когда ионы Sn внедрены в In_2O_3 кристаллы, формируются твердые растворы типа корунда и более низкое сопротивление может быть реализовано по сравнению с In_2O_3 [137].

РФА ИТО покрытия, полученного экстракционно-пиролитическим методом (рисунок 20, 21), показал, что большинство линий в спектре соответствуют In_2O_3 . Доминирующий пик ИТО наблюдается на $30,5^\circ 2\theta$. Пик (110), наблюдаемый при $35,16^\circ 2\theta$, соответствует оксиду индия (In_2O_3), а слабой интенсивности пики (314), (133), (103) на $51,43^\circ$, $61,12^\circ$ соответственно [JCPDF 46-1486, 13-0111] принадлежат оксиду олова SnO. В дополнение к этим, пики на $38,14^\circ$ (200), $64,99^\circ$ (220) и $78,15^\circ$ (321) принадлежат диоксиду олова (SnO_2) [JCPDF 03-116, 03-114], в то время как пики на $39,55^\circ$ (004) и $67,62^\circ$ (211) принадлежат $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ [JCPDF 46-1486] и Sn_2O_3 [JCPDS 25-1259], соответственно. Наличие пика оксида олова в дополнение к ИТО подтвердило, что покрытие оксида индия-олова состоит из смешанной фазы, а не одной, с характерной особенностью изменения валентности, что является одним из основных требований для электрохимических приложений.

Рентгенофазовый анализ ИТО покрытия, пиролизованного при различных температурах $450\text{--}600^\circ\text{C}$ показал, что полученные покрытия являются кристаллическими.

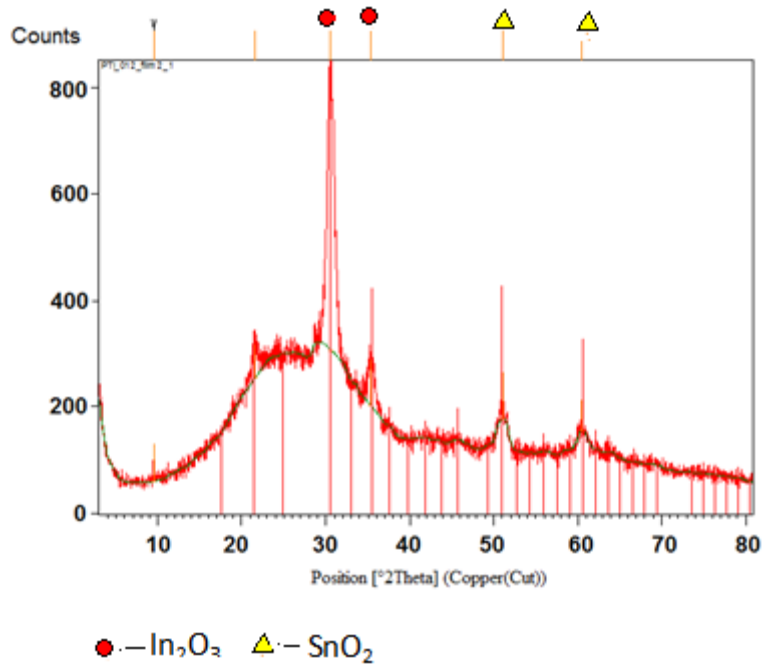


Рисунок 20 – РФА ИТО покрытия, полученного ЭП-методом. Наложенные линии от оси 2θ град, взяты из базы данных JCPDF

Покрытия ИТО, синтезированные на подслое $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ отличаются повышенной интенсивностью пиков, что свидетельствует о лучшей кристалличности. При этом ширина пиков одинакова и размеры зерен находятся на уровне 6–10 нм (рисунок 21).

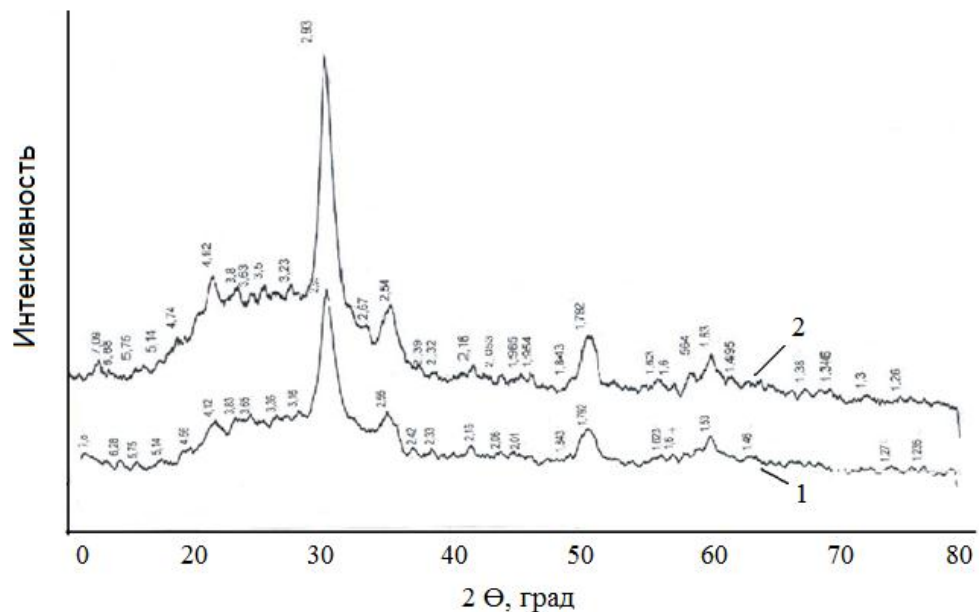


Рисунок 21 – РФА ИТО покрытий, полученных ЭП-методом на стекле (1) и на стекле с подслоем $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$

Методом ретгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) были исследованы ИТО покрытий, полученные экстракционно-пиролитическим методом и коммерческие ИТО покрытия, полученные вакуумным магнетронным распылением мишени. Была исследована исходная поверхность покрытия (А) и поверхность после снятия слоя порядка 2 нм ионным травлением (Б).

Результаты представлены на рисунке 22 и 23

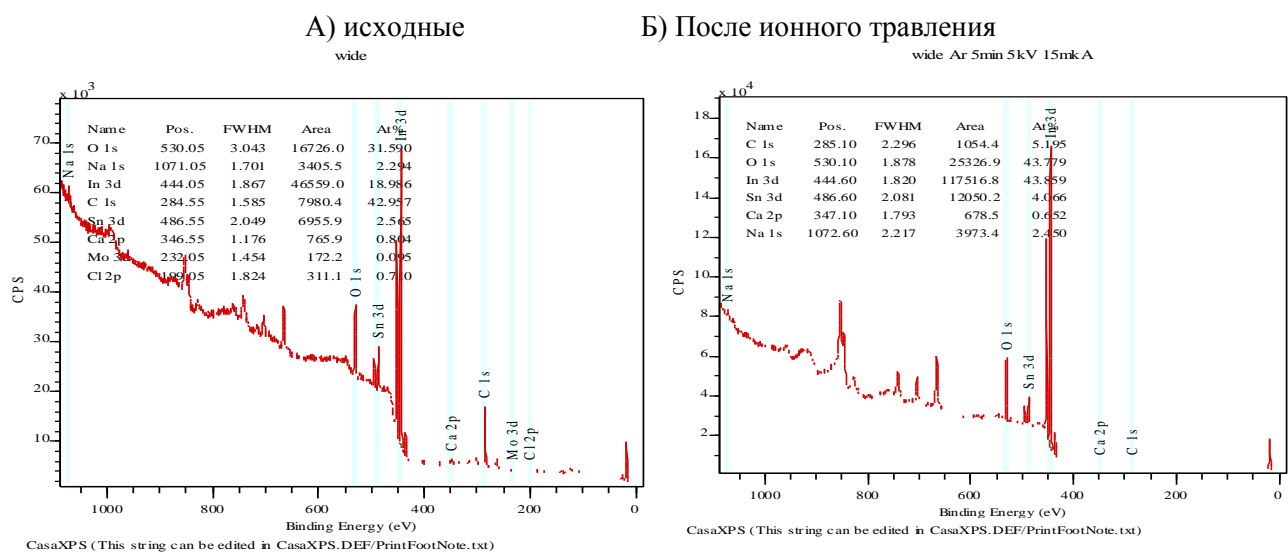


Рисунок 22 – РФЭС коммерческих ИТО покрытие

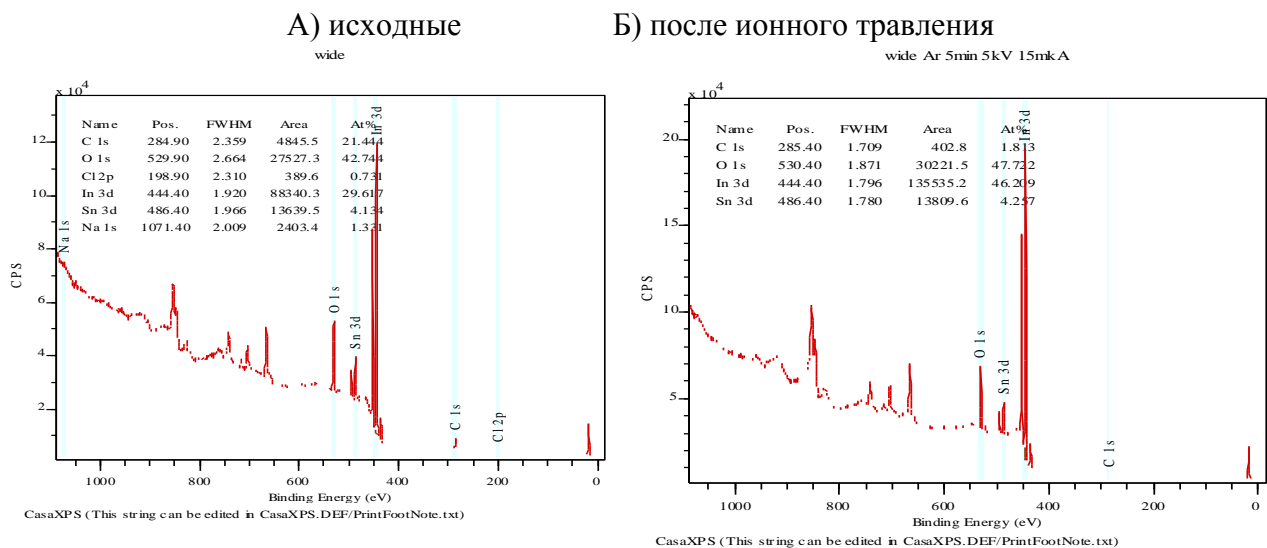


Рисунок 23 – РФЭС ИТО покрытие, полученное экстракционно-пиролитическим методом

Согласно данным РФЭС, элементный состав ИТО покрытия приведен в таблице 16. Из данных таблицы можно видеть, что покрытие, полученные экстракционно-пиролитическим методом, характеризуются меньшим содержанием углерода и примесных элементов (Cl, Mo, Ca, Na).

Таблица 16 – Элементный состав поверхности ИТО покрытия.

Элемент, ат. %	Коммерческие ИТО покрытия		ЭП-покрытия ИТО	
	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	42,9	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	-

Проведен расчет соотношений элементов в ИТО покрытиях (таблица 17).

Таблица 17 – Соотношение компонентов в ИТО покрытиях.

	In:Sn	InSn:O	InSn:C
Коммерческий	88,3:11,7	32,8:67,1	80,7:19,2
Экстракционно-пиролитический	91,63:8,36	47,4:58,6	94,9:5,1

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).

Содержание кислорода по отношению к основным металлам InSn на поверхности коммерческих образцов составило 54 %, а в объеме покрытия (после ионного травления) увеличилось до 67 %. В ИТО-покрытиях, полученных ЭП-методом, на поверхности также составило 56 %, а в объеме 58 %, то есть на том

же уровне, что свидетельствует об однородности состава покрытий по объему. Это подтверждают данные о соотношении основных компонентов на поверхности и в объеме, которые практически не изменяются до ИТО-покрытий, полученных ЭП-методом.

Содержание углерода по отношению к основным металлам InSn на поверхности коммерческих образцов составило 66,7 %, а в объеме покрытий (после ионного травления) – 19,24 %. В ИТО-покрытиях, полученных ЭП-методом, на поверхности находится 38,8 % C, а в объеме всего 5,07 %, что на порядок меньше, чем в коммерческих образцах, полученных вакуумным распылением мишеней InSn.

Энергии связи O 1s фотоэлектронный пик составляет 534 eV. А C 1s пик соответствует энергии 284 eV, также наблюдаемые на поверхности покрытия. Наличие этого пика, связано с загрязнениями поверхности, которые соответствует тому факт, что образцы были подвергнуты воздействию воздуха перед XPS измерением.

XPS-спектры для O 1s пика, In 3d и Sn 3d дублетов показаны на Рисунок 24–26, соответственно. Эти спектры показывают только одно состояние связи для In и Sn, поскольку нет никаких признаков расширения или разделения пиков. Рисунок 24–26 указывают, что кислород соединяется с индием и оловом и что ИТО формируется.

Энергия связи In 3d_{5/2} при 445.1 eV, измеренной для ИТО покрытия, (рисунок 25) можно отнести к In³⁺ в составе In₂O₃, что соответствует предыдущим исследованиям 35,36. Энергия связи Sn 3d_{5/2} при 487.1 eV (рисунок 26) соответствует Sn⁴⁺ состоянию в SnO₂ 35,37.

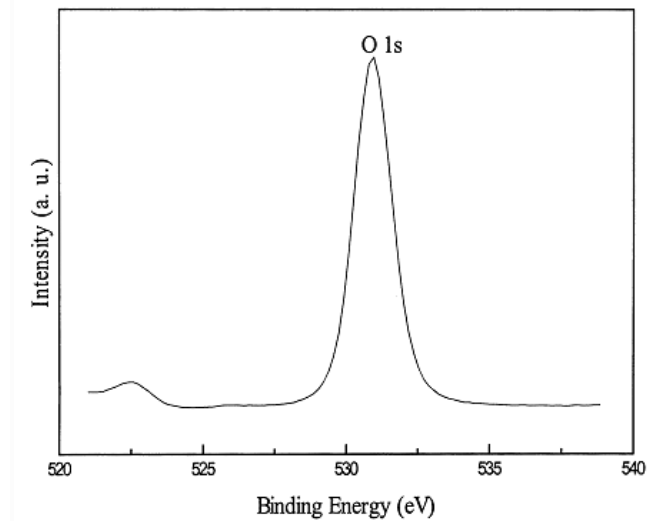


Рисунок 24 – XPS узкое сканирование спектра O 1s пика ITO покрытия.

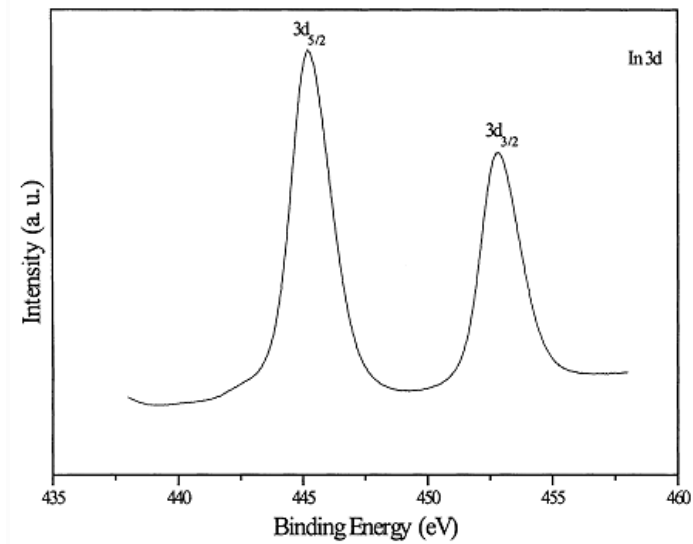


Рисунок 25 – XPS узкое сканирование спектров In 3d дублета ITO покрытия.

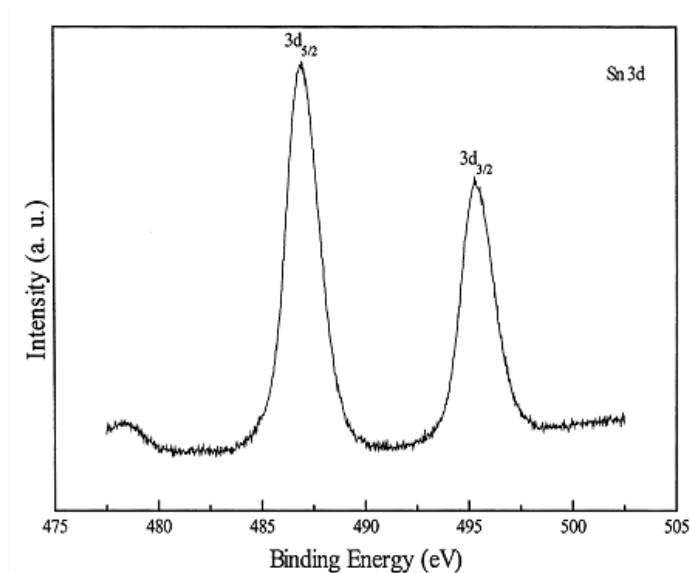


Рисунок 26 – XPS узкое сканирование спектра Sn 3d дублета ITO покрытия.

5.3 Исследование микроструктуры ITO покрытий

В настоящее время большое внимание исследователей уделяется морфологическому составу материалов, поскольку размер зерна и однородность материала играют важную роль в их функциональной активности.

Микрофотография, полученная на растровом электронном микроскопе, показала, что в целом покрытие однородно, гладкое и имеет гомогенный состав по всей поверхности (рисунок 27).

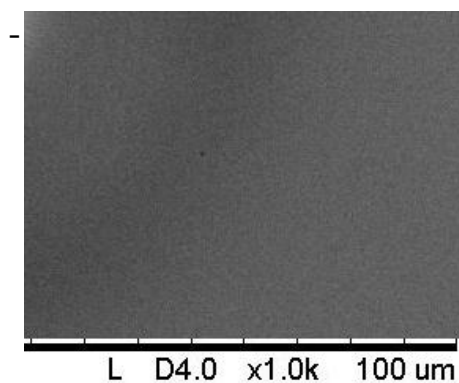


Рисунок 27 – Микрофотография ITO покрытий на РЭМ

Рассмотрено **изменение микроструктуры с увеличением толщины ITO покрытий** от 300 до 600 нм, отожженных при 500 °С в течение 30 мин (рисунок 28-31). Проведенные исследования микроструктуры покрытий на атомно-силовом микроскопе (рисунок 28) показали, что ITO покрытий толщиной 300 нм имели однородную структуру, размер зерна порядка 10 нм и шероховатость в пределах 7 нм. Высота зерна до 11 нм.

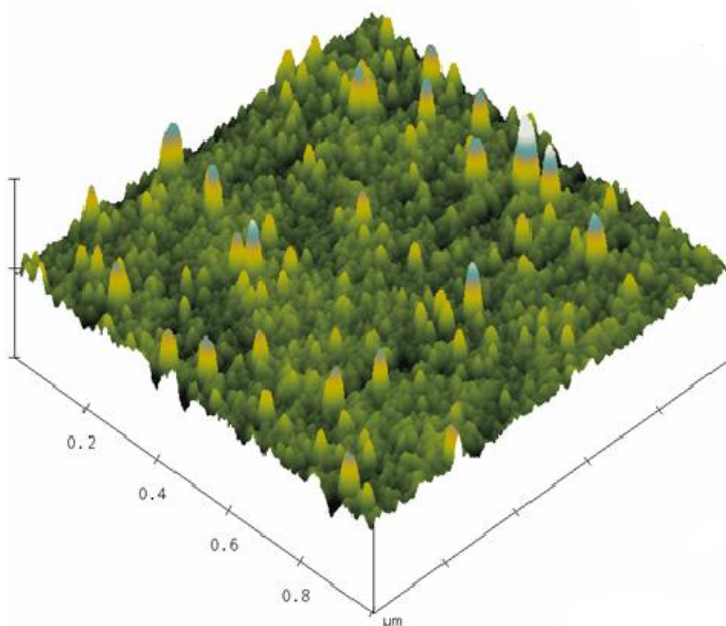


Рисунок 28 – АСМ ITO покрытия толщиной 300 нм, отожженной при 500 °С в течение 30 мин

Микроструктура ITO покрытия толщиной 450 нм, отожженной в тех же условиях, отличалась высотой зерен, достигающих 100 нм (рисунок 29), выросших на фоне мелких зерен высотой 5–7 нм. Такая игольчатая структура характерна для квантовых точек, либо для концентрации заряда на остриях.

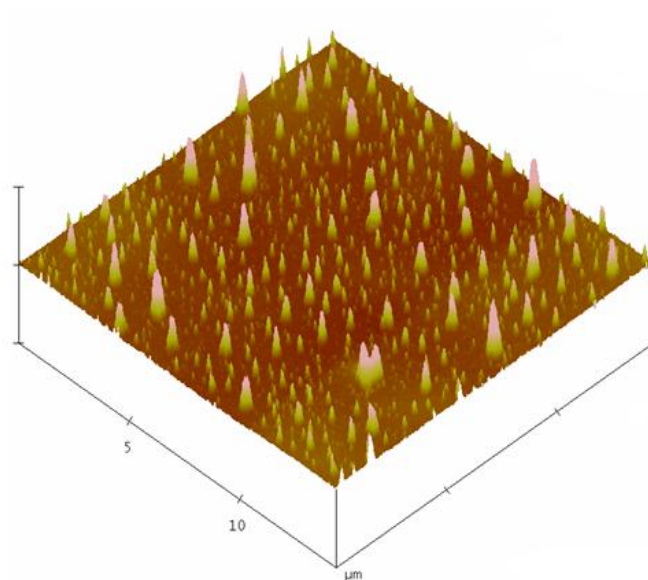


Рисунок 29 – Покрытие ИТО, толщиной 450 нм, 500 °С, 30 мин

Повышение толщины покрытия до 600 нм посредством нанесения дополнительных слоев привело к росту диаметра зерен до 25–30 нм, при этом высота зерен снизилась до 7 нм.

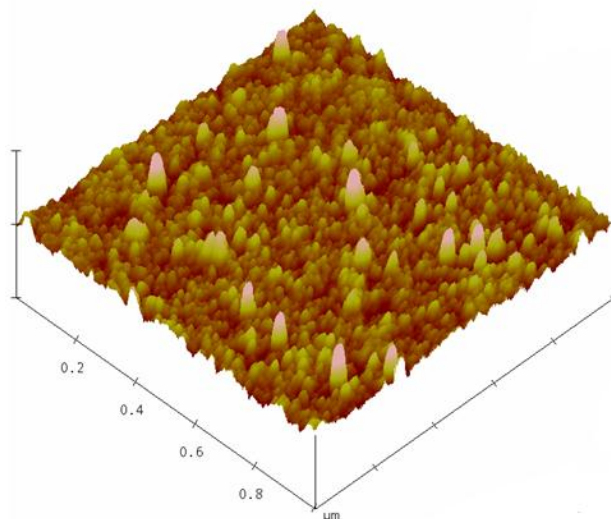


Рисунок 30 – Покрытие ИТО толщиной 600 нм, отожженная при 500 °С, 30 мин

Таблица 18 – Шероховатость ИТО покрытия по толщине

	300 нм	450 нм	600 нм
Ra нм	1.178	24.851	0.785
Rz нм	3.710	108.52	3.057

Таким образом, увеличение толщины покрытия за счет повышения количества наносимых слоев экстракта приводит к снижению высоты зерен, но увеличению их диаметра.

Проведено исследование влияния температуры отжига на микроструктуру ИТО покрытия. Покрытия толщиной 300 нм после пиролиза при 450 °С были отожжены при различных температурах. Результаты, представлены на рисунке 31, а,б,в.

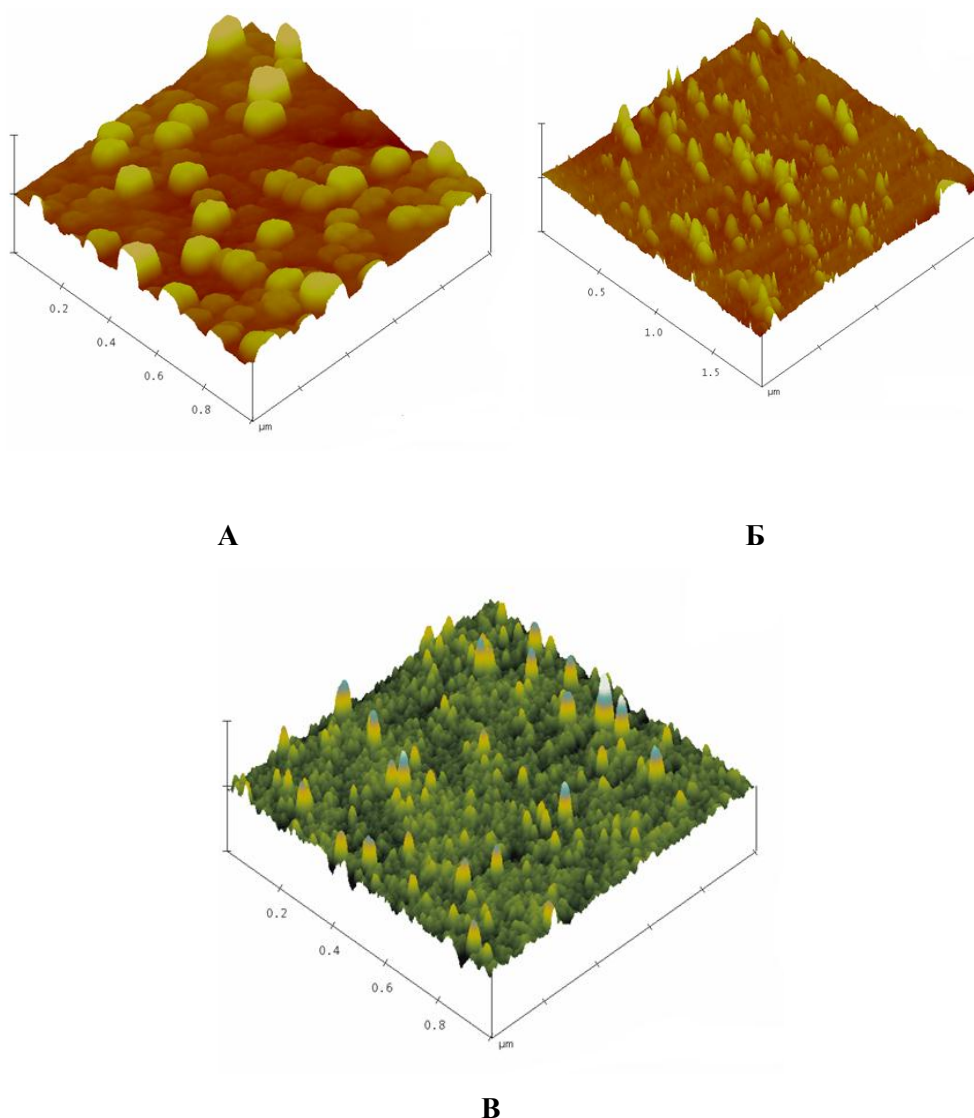


Рисунок 31 – Покрытие ИТО толщиной 300 нм, отожженная при 450 (А), 500 (Б) и 600 °С (В) в течение 30 мин

Таблица 19 – Шероховатость ИТО покрытия от влияния температуры отжига

	450 °С	500 °С	600 °С
Ra нм	0.703	2.537	1.001
Rz нм	2.578	8.400	3.922

В ИТО покрытие, 10 слоев, отожженной при 450 °С, 1 час (рисунок 31, а) зерна большие, круглые, диаметром около 100 нм, высотой порядка 100 нм.

В ИТО покрытие, 10 слоев, отожженной при 500 °С, 1 час (рисунок 31, б) зерна имели высоту 24 нм, диаметр 70 нм.

На ИТО покрытие, отожженного при 600 °С, 1 час (рисунок 31, в) вся структура представлена мелкими зернами диаметром 20–30 нм, шероховатость средняя, 2,5 нм, но есть зерна имеют высоту до 10 нм.

Таким образом, повышение температуры отжига способствует снижению размера зерна в покрытие и повышению его гладкости.

Для использования оксидных проводящих покрытий желательно иметь максимальную гладкость, это означает, что материал должен иметь минимальный размер зерна. Наши исследования показали, что экстракционно-пиролитическим методом можно получить покрытия с минимальным размером зерна (~7 нм), и небольшим отклонением от среднего размера зерна (рисунок 29, 30), что находится в согласии с данными рентгенофазового анализа (рисунок 20) при измерениях ширины дифракционных максимумов.

5.3 Оптические параметры ITO покрытий

Прозрачные оксидные проводящие покрытия целесообразно использовать для оптических приложений, поэтому одной из основных характеристик таких покрытий является коэффициент оптического пропускания.

ITO имеет показатель преломления с вещественной части около 2,05 [70] в видимом диапазоне и снижается в ближней ИК области, а затем увеличивается в направлении высоких длин волн. Коэффициент экстинкции имеет форму чаши с минимумом в видимой области и увеличением в сторону коротких и длинных волн [71]. Все применения требуют низкого показателя преломления внешнего слоя в четверть длины волны для увеличения светопередачи. Таким образом, ITO могут быть включены в просветляющие или антиотражающие многослойные структуры.

На рисунке 32 представлены спектры оптического пропускания ITO покрытий на стекле и на кварце, полученных ЭП-методом. Исследования серии образцов показали, что в видимой области спектра пропускание покрытий составляет 90–95 %. Волнообразный характер спектра обусловлен зависимостью пропускания покрытий от длины волны.

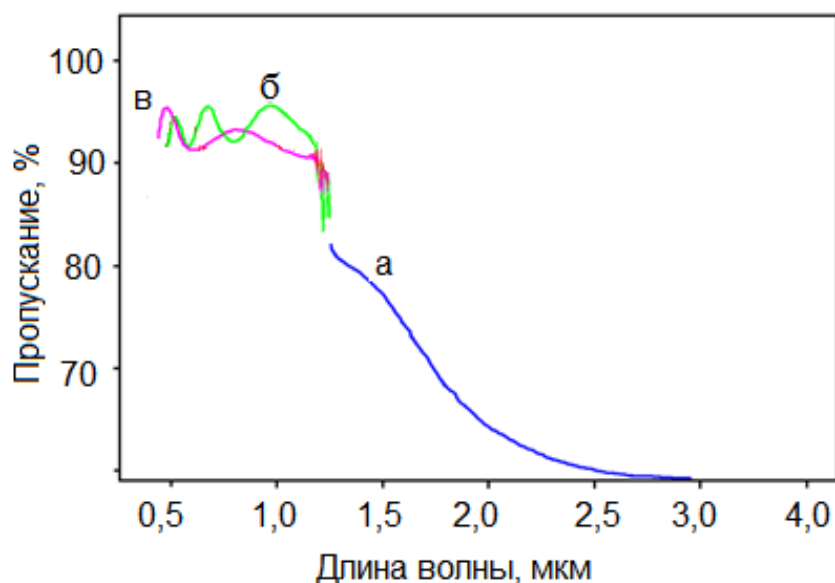


Рисунок 32 – Спектры оптического пропускания ИТО покрытий на стекле (в), кварце (б) и кремнии (а)

Поглощение в ИК-области 1,2 –3 мкм (рисунок 32) наблюдали для ИТО покрытий, нанесенной на Si подложку, поскольку Si пропускает ИК-излучение. Свойство ИТО покрытий задерживать ИК излучение используется для создания энергосберегающих окон. В оконном стекле, как правило, проводимость не имеет никакого значения, но высокая инфракрасная отражательная способность нужна для того, чтобы получить хорошее светопропускание в видимом диапазоне, при сведении к минимуму передачу тепла. Эта функция используется, чтобы минимизировать затраты на кондиционирование воздуха в летний период и расходы на отопление в зимнее время, в зданиях, оснащенных соответствующим покрытием окон.

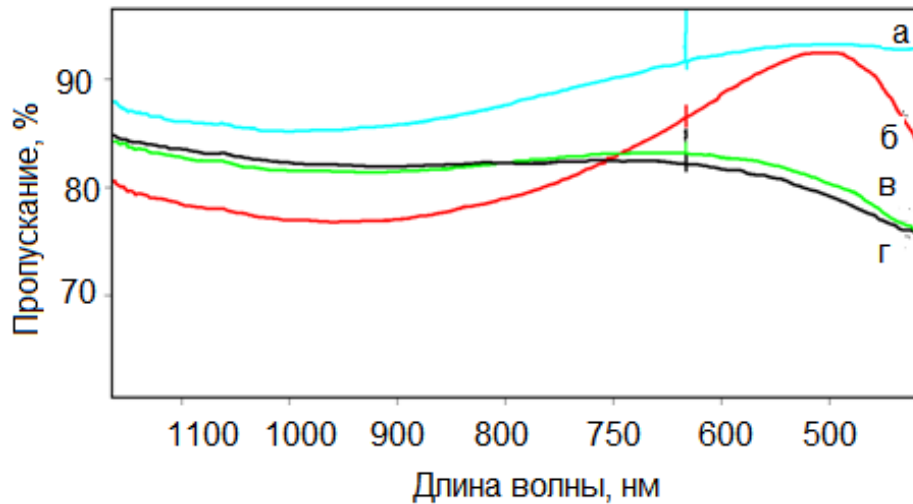


Рисунок 33 –Спектры ближнего ИК и Видимого диапазона ITO покрытий на стекле толщиной 300 нм (а), 600 нм (б), 300 нм с подслоем ZrO_2 (в), 450 нм с подслоем ZrO_2 (г)

Исследования спектров пропускания ITO покрытия различной толщины показали, что светопропускание снижается с повышением толщины покрытия в области ближнего ИК, тогда как в видимом диапазоне 400–600 нм это снижение незначительно. Введение подслоя YZO незначительно снижает пропускание видимого света до 80%.

После отжига в вакууме светопропускание покрытий в видимом диапазоне несколько увеличилось до 85–93 %. При этом максимальное светопропускание наблюдалось при 500–550 нм в области зеленого света $\lambda=570$ нм (рисунок 33). ITO покрытия, полученные в неоптимальных условиях имели пониженные значения светопропускания в пределах 78–85 % (рисунок 33).

Оптический коэффициент пропускания исследуемых ITO покрытий определялся при комнатной температуре для длины волны в видимом диапазоне от 300 до 800 нм, при этом использовали спектрометр (SPECORD M400). Чистая стеклянная подложка использовалась для сравнения. Изменение оптического коэффициента пропускания ITO покрытий изображено на рисунке 34, как зависимость от длины волны. Исследования показали, что коэффициент

пропускания покрытия в видимом диапазоне более чем 80 %, при этом на длине волны видимого света 580 нм коэффициент пропускания близок к 100 %, что очень важно для практического применения проводящих прозрачных ITO покрытий.

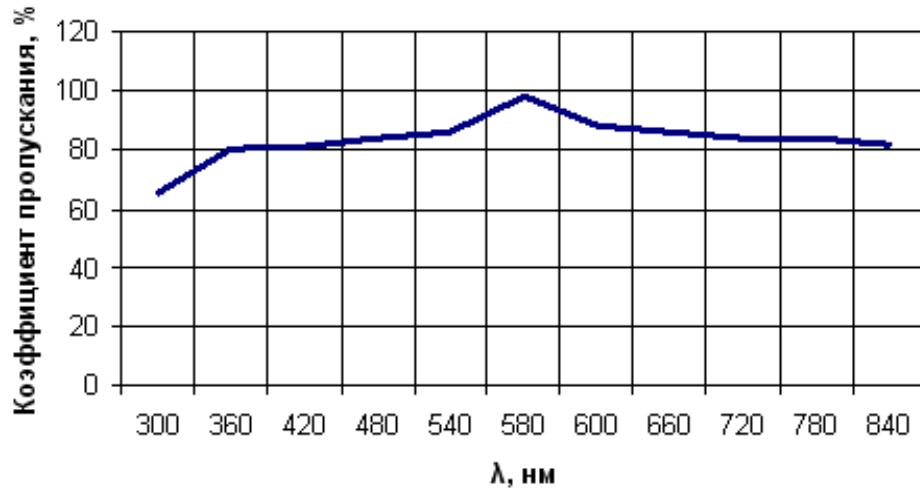


Рисунок 34 – Спектры пропускания покрытия $\text{In}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}$

Получен интересный результат генерации носителей в ITO покрытиях под действием света. Вольт-амперная характеристика ITO покрытия на кремнии (рисунок 35) является практически линейной, что характерно для омического контакта. При этом значение светового тока больше, чем темнового, что объясняется увеличением концентрации носителей вследствие их генерации под действием света. Так как в эксперименте исключена возможность нагрева образца, можно говорить о фотогенерации носителей. Таким образом, сложный оксид ITO прозрачен для света, вызывающего генерацию носителей.

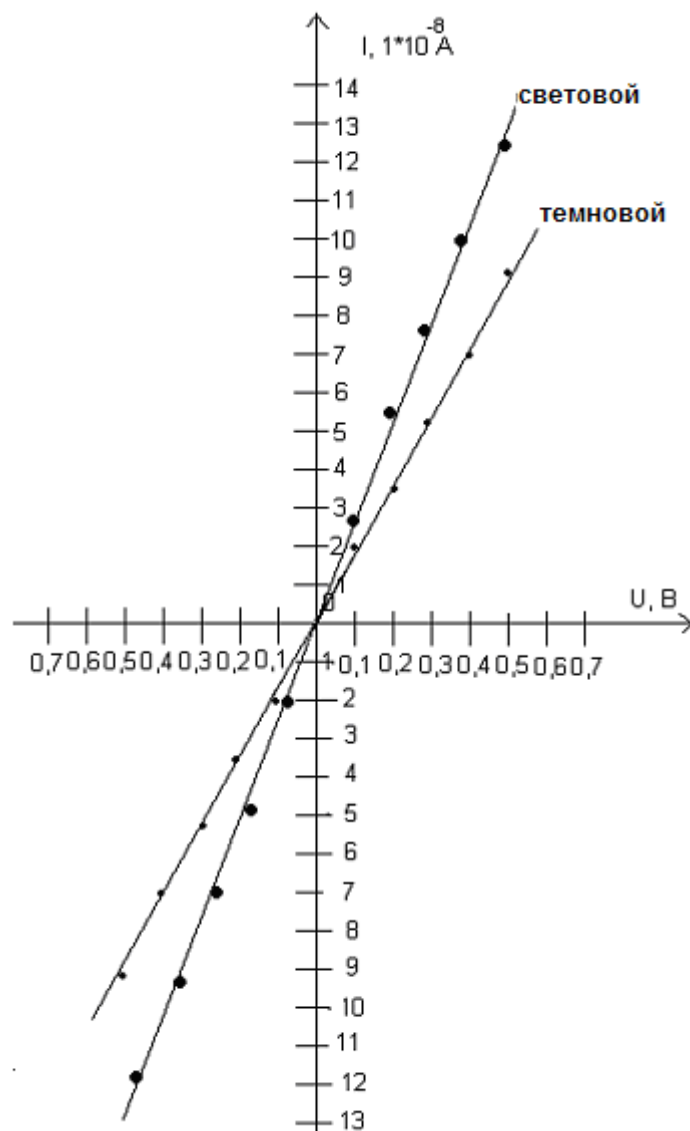


Рисунок 35 – Вольтамперная характеристика покрытия $\text{In}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}_x$

Плотность проводящих электронов часто связана с наличием непреднамеренно введенных донорных центров, и как правило, определяется металлическим междоузлием или кислородными вакансиями, которые производятся мелкими донорами или отдельными примесями, расположенными вблизи зоны проводимости. Было показано, что Sn, внедренный в вакансии, которые доминировали в дефектной структуре SnO_2 благодаря многовалентности Sn, объясняет природу нестехиометрии этого материала и подготавливает небольшие донорные уровни, превращая материал в *n*-типа полупроводник.

ГЛАВА 6 Исследование покрытия диоксида циркония

Возможность использования частично стабилизированного иттрием диоксида циркония ZrO_2/Y_2O_3 (YZO) в качестве подслоя для роста ИТО покрытия требует проведения дополнительных исследований.

Известно, что YZO покрытия характеризуются как термобарьерные, огнеупорные, коррозионностойкие покрытия, что обусловлено высокой механической и химической прочностью материала YZO до температуры 2200–2400 °С, стабильностью в вакууме, в окислительной и восстановительной атмосфере [138, 139]. Покрытие, содержащие ZrO_2 , стойкого к износу и усталостному разрушению при изгибе, способно изменять свойства таких материалов, как, например, сталь, при изготовлении многих технических изделий или отдельных компонентов технических изделий, например трансмиссионных валов, приводных валов, зубчатых передач, гидравлических поршней, медицинского инструмента и др.

Приготовление наноразмерных оксидных материалов позволяет улучшить защитные параметры покрытий при их малой толщине [140].

Наноструктурные покрытия ZrO_2/Y_2O_3 (9 %) были приготовлены экстракционно-пиролитическим методом.

6.1 Структура и микроструктура покрытий $ZrO_2(Y_2O_3)$

Микроструктура покрытий ZrO_2/Y_2O_3 толщиной 150 нм исследовалась на атомно-силовом микроскопе «Veeco scanning probe multimode microscope» (рисунок 36).

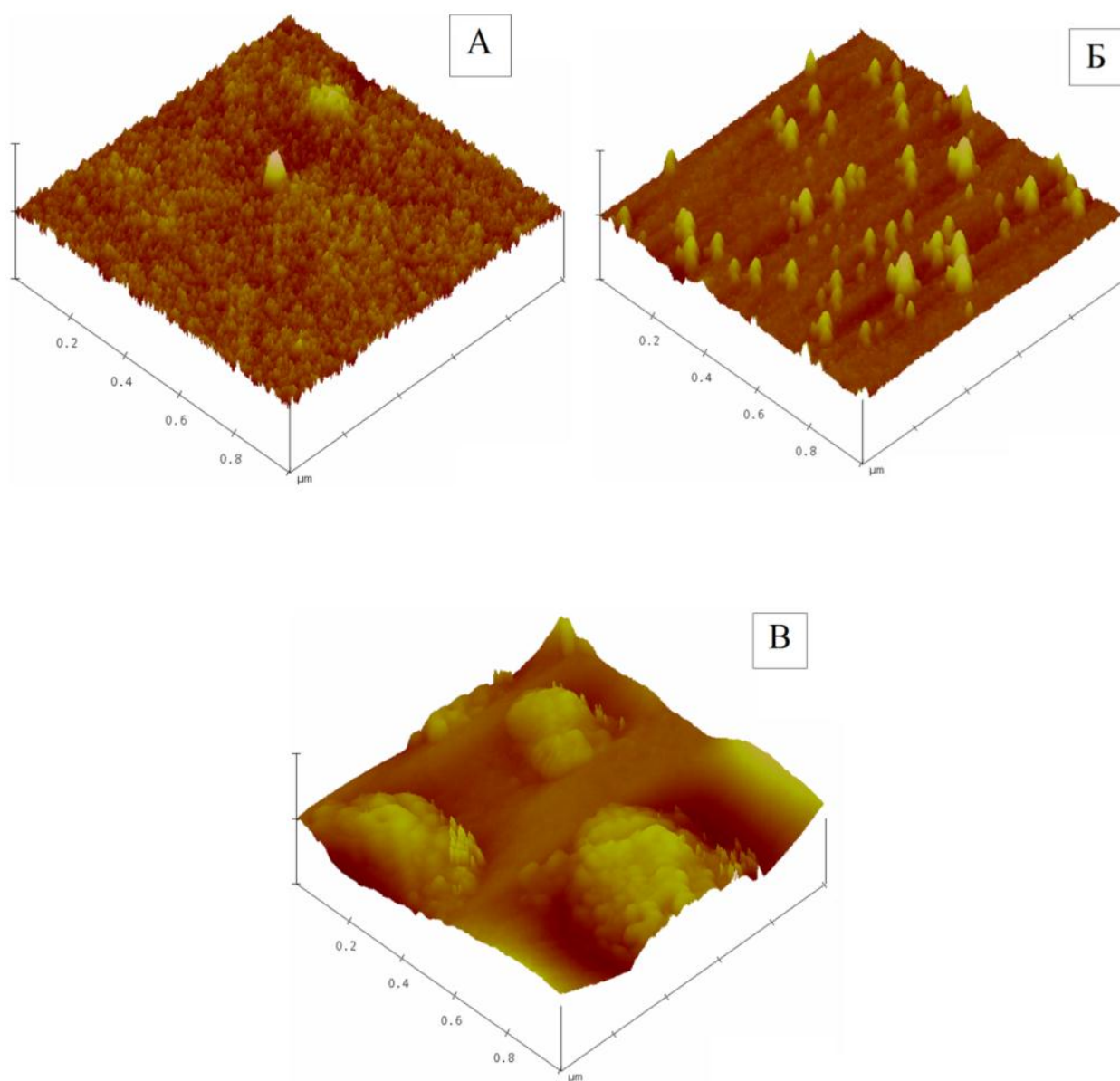


Рисунок 36 – Микроструктура покрытий $ZrYO$, 3 слоя, отожженная при 350 °C, 1 час (А), 500 °C, 1 час (Б), 600 °C, 1 час (В)

Таблица 20 – Шероховатость покрытия ZrO_2 от влияния температуры отжига.

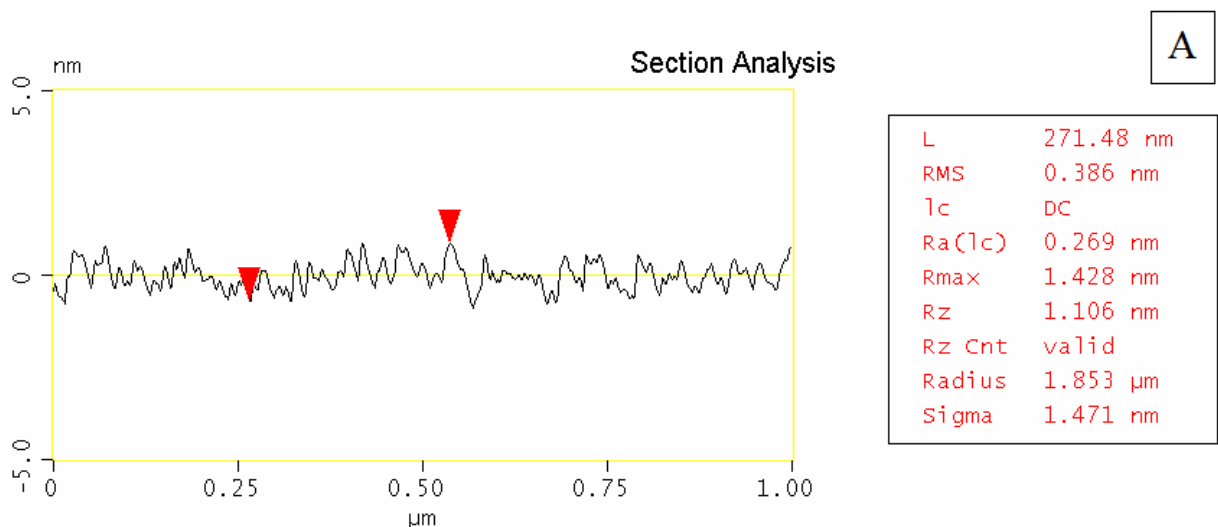
	300 °C	500 °C	600 °C
Ra нм	0,269	0.936	2.947
Rz нм	1.106	3.608	8.373

ТЭМ микрофотографии покрытий $Zr_{0,97}Y_{0,03}O_2$ показывают трансформацию покрытия в процессе отжига. После пиролиза при $350\text{ }^\circ\text{C}$ и отжига при этой температуре (низкотемпературный отжиг) покрытие имеет гладкую ровную поверхность (рисунок 36 А). Покрытие состоит из округлых зерен, однородных по размеру и форме. Размер зерна составляет около 10 нм.

После отжига при $500\text{ }^\circ\text{C}$ 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 36 Б). Такие пирамидки могут представлять интерес для наноэлектроники, как накопители зарядов, для автоэлектронной эмиссии. Укрупнение зерен происходит по обычному тонкопленочному механизму – нуклеации и роста зародышей при термообработке за счет подвижности атомов вещества покрытия.

Более высокотемпературный отжиг при $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа укрупняет зерна до размеров 400 нм, и некоторые зерна до 1 мкм, стягивая в них практически всё окружающее вещество пленки. Формируемые зерна представляют собой агрегаты частиц круглой формы с размерами около 50 нм (рисунок 36 В).

Шероховатость пленки, отожженной при $350\text{ }^\circ\text{C}$ не превышает 1,5 нм (рисунок 37 А.), а после отжига при $500\text{ }^\circ\text{C}$, доходит до 20 нм (рисунок 37 Б), а пленка, отожженная при $600\text{ }^\circ\text{C}$ – до 60 нм. (рисунок 37 В).



А

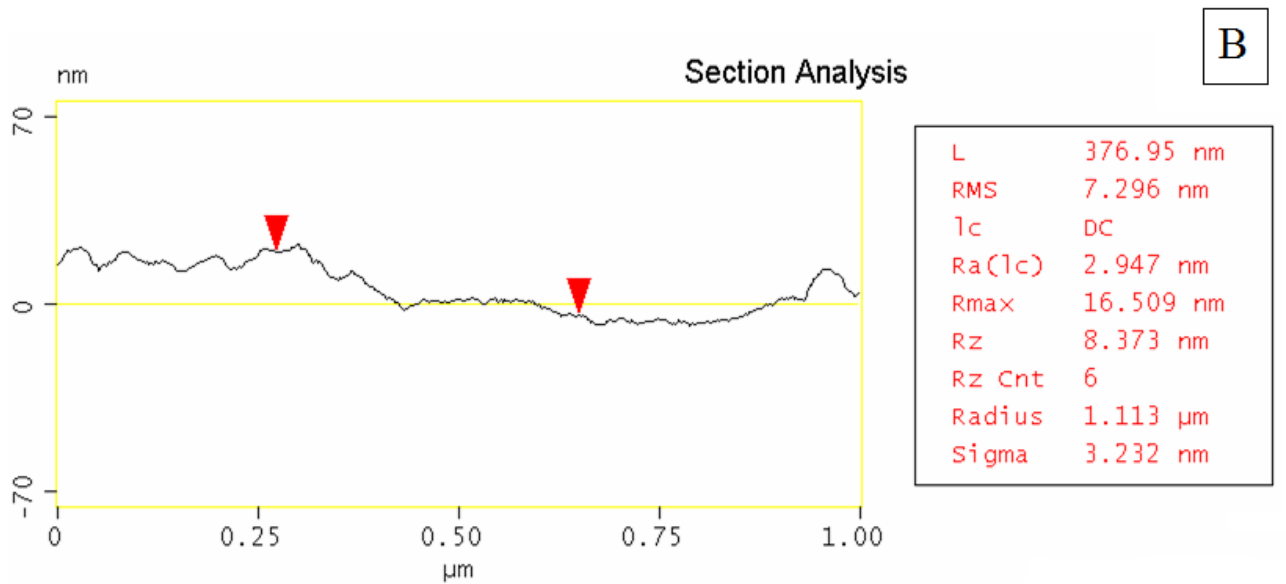
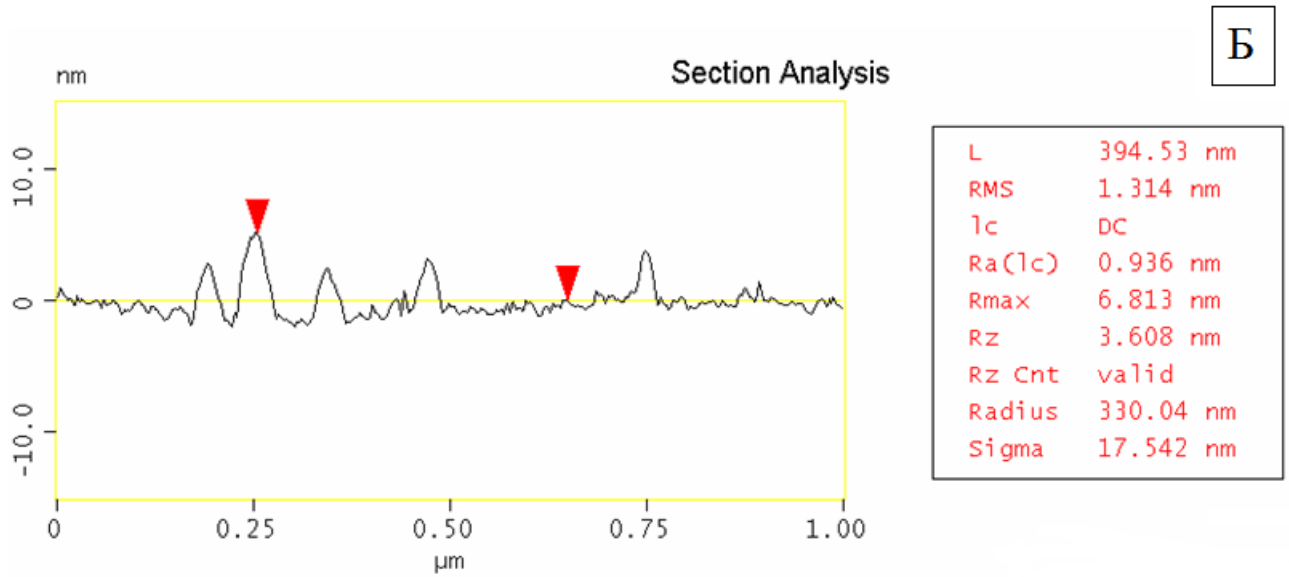


Рисунок 37 – Шероховатость пленки ZrYO, 3 слоя, отожженная при 350 °С, 1 час (А), 500 °С, 1 час (Б), 600 °С, 1 час (В).

Рентгенофазовый анализ (РФА) показал, что пленка ZrO_2/Y_2O_3 , полученная после пиролиза экстрактов при 300–450 °С имеет аморфно-кристаллическую или нанокристаллическую структуру (рисунок 38), в которой тетрагональная фаза диоксида циркония проявляется незначительным пиком при $30^\circ 2\theta$ и размер

зерна, оцененный по полуширине пика в уравнении Шеррера составляет около 6 нм, то подтверждается данными атомно-силовой микроскопии.

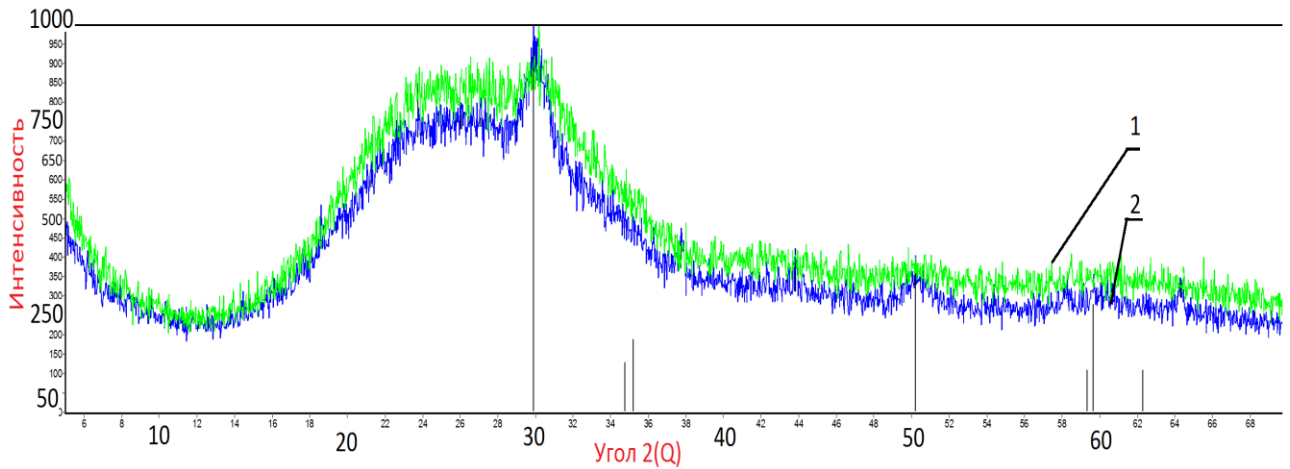


Рисунок 38 – Дифрактограмма покрытий ZrO_2/Y_2O_3 , полученных после пиролиза экстрактов при 350 °С (1) и после отжига при 600 °С (2).

После высокотемпературного отжига при 600 °С нанокристаллическая структура сохраняется, согласно данным РФА, но происходит коалесценция зерен в агрегаты, согласно данным АСМ. Полученные наноразмерные пленки являются сплошными и способны проявлять защитные свойства.

Свойства YZO покрытия исследованы для защиты микросхем от влияния влажности и агрессивных факторов внешней среды.

6.2 Защитные свойства покрытия $ZrO_2(Y_2O_3)$

Любое защитное покрытие СВЧ микросхем в той или иной степени понижает коэффициент передачи (КП) и коэффициент стоячей волны (КСВН).

Поэтому была поставлена задача найти защитное покрытие с минимальной степенью снижения СВЧ параметров схем.

Потери электромагнитного поля в пленке характеризуются коэффициентом передачи на данной частоте. Теоретическое значение КП составляет 3,0 (без потерь). Уровнем потерь характеризуется качество диэлектрика.

Исследованы СВЧ микросхемы с покрытием диоксидом циркония. Для исследования была собрана схема СВЧ, включающая мосты Lange (рисунок 39) работающие на сверхвысоких частотах (СВЧ) 1–2 ГГц. Влияние покрытия на СВЧ характеристики устройств проводилось методом измерения коэффициента передачи (КП) и коэффициента стоячей волны по напряжению (КСВН) прибором P2M – 18. Измерения проводились согласно инструкции по эксплуатации на прибор. КСВН характеризует степень согласования структуры моста Ланже на диэлектрике и в диэлектрической структуре подложка – пленка.

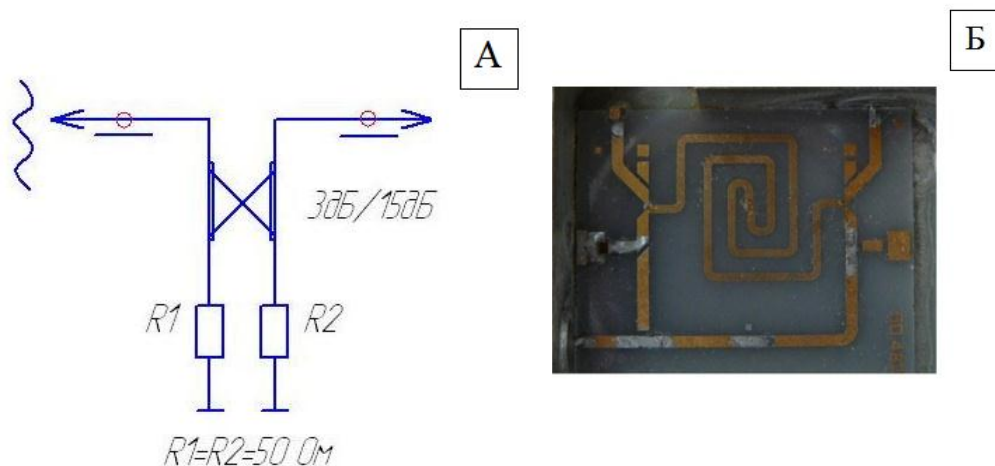


Рисунок 39 – Электрическая схема моста Ланже (а) и СВЧ - схема (б)

Измерения узлов проводились на макетах, представляющих собой корпус с контактными площадками, к которым припаивалась СВЧ-микросхема. Корпус экранировал схему от случайных помех и имел выводы для подключения измерительного прибора (рисунок 40). В эксплуатационных условиях, схема узла

находится без защитного покрытия, корпус запаивается и вакуумируется, тем самым защищая схему от внешнего воздействия. Однако использование корпуса занимает большое пространство.



Рисунок 40 – Корпус СВЧ-платы для исследования коэффициента передачи

Результаты измерений макета с нанесенной на микрополосковую схему пленки ZrO_2 приведены на рисунке 41 и 42.

На графике (рисунок 41) поставлены метки на рабочих частотах СВЧ схемы. Были измерены образцы СВЧ-схем, без покрытия и покрытые пленками ZrO_2 различной толщины. На рис. 8 приведена диаграмма измерения КП и КСВН параметров для образца, покрытого пленкой толщиной 30 нм. Аналогичные измерения проведены для СВЧ-схем, покрытых пленками ZrO_2 толщиной 60 и 120 нм.

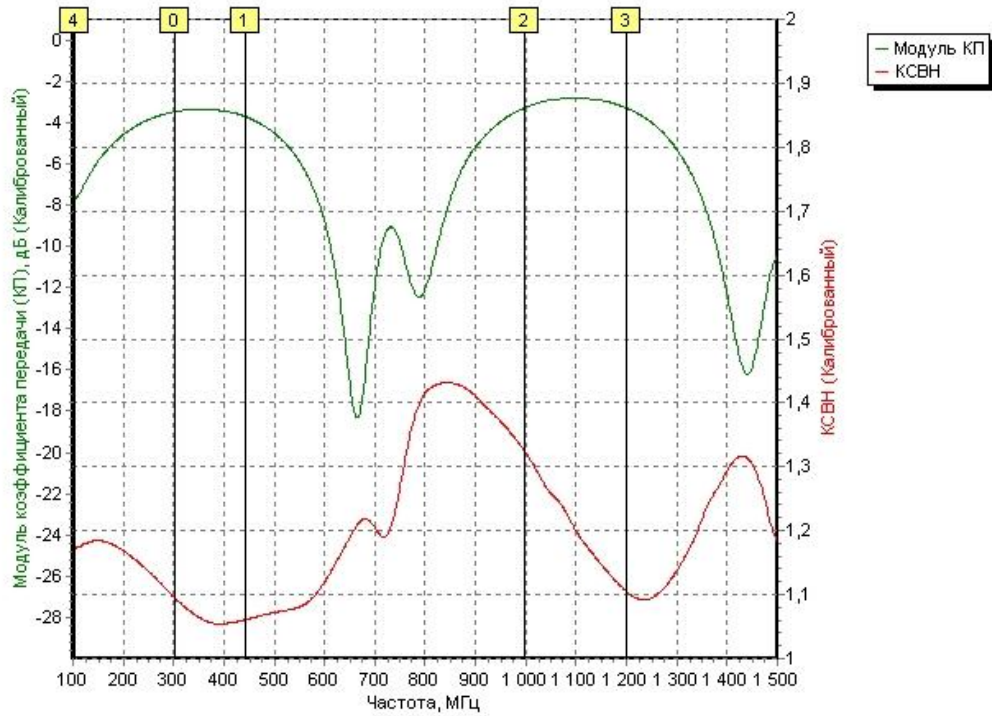


Рисунок 41 – Коэффициент передачи (КП) СВЧ схемы без защитной пленки

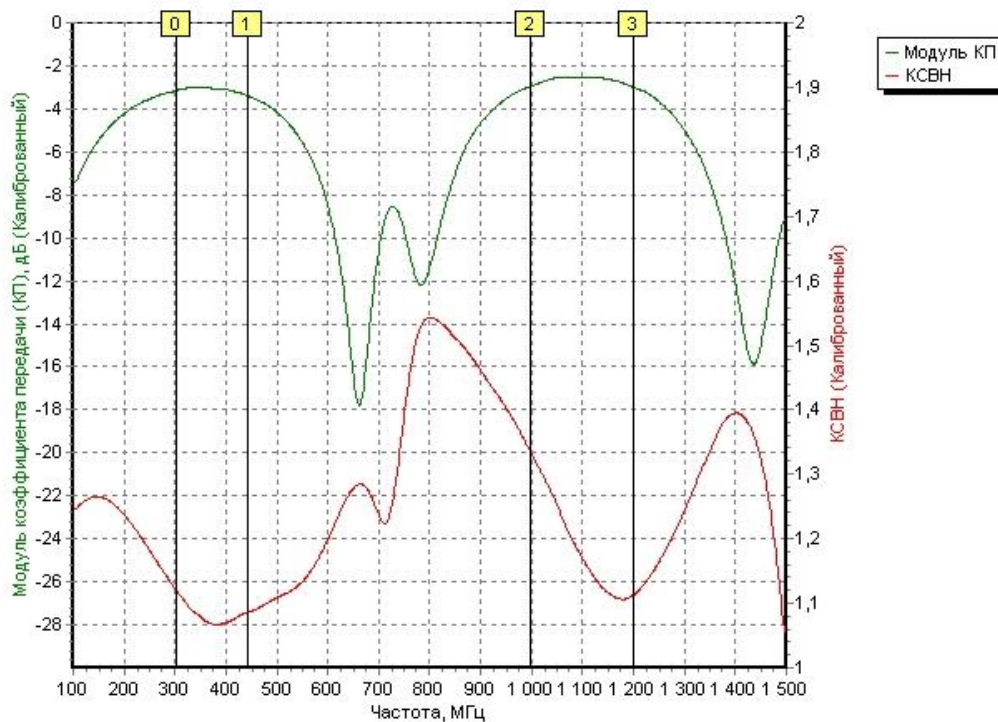


Рисунок 42 – КСВН СВЧ-схемы с пленкой ZrO_2 толщиной 30 нм

В таблице 21 приводится сравнительный анализ Модуля КП, в таблице 22 КСВН на указанных метками частотах для образцов без покрытия и покрытых пленками оксида циркония толщиной 30 и 60 нм.

Таблица 21 – Значения КП на указанных метками частотах

Метки	Частота, МГц	Модуль КП, дБ		
		Без покрытия	30 нм	60 нм
0	302,542	-3,497	-3,362	-3,590
1	443,500	-3,730	-3,640	-3,874
2	998,483	-3,291	-3,026	-3,216
3	1201,050	-3,315	-3,216	-3,419

Таблица 22 – Значения КСВН в точках измерения

Метки	Частота, МГц	КСВН		
		Без покрытия	30 нм	60 нм
0	302,542	1,095	1,119 /+9,5%	1,058 / -3,4%
1	443,500	1,061	1,089+2,63%	1,009 / -5,0%
2	998,483	1,323	1,299 / -1,8%	1,207 / -8,8%
3	1201,050	1,104	1,120 /+1,44%	1,123 / +10,7%

Из данных таблицы следует, что нанесение тонкой пленки (30 нм) несколько повышает значения модуля КП и КСВН в пределах ошибки. Нанесение удвоенного слоя (60 нм) не приводит к заметному снижению параметров КП и КСВН, тогда как на метке 3 фиксировалось повышение КСВН. Более толстые пленки увеличивали потери и КСВН, теоретическое значение которого равно 1.

Дальнейшее повышение толщины покрытия нецелесообразно, поскольку это приведет к падению параметров СВЧ-схем. Предварительные эксперименты по нанесению покрытия SiO₂ методом золь-гель из раствора тетраэтоксисилана показали значительное снижение параметров микросхем с этим покрытием, что обусловлено большой толщиной пленки, её напряженностью и склонностью к растрескиванию.

Пленка диоксида циркония, стабилизированного иттрием, имеет малую толщину, благодаря низкому поверхностному натяжению и хорошему растеканию органических растворов экстрактов. Микроструктура пленки, отожженной при 450 °С представлена нанокристаллитами размером 10 нм, равномерно покрывающими всю поверхность подложки. При этом растворный метод позволяет покрывать профильные и сложные поверхности пленками, однородными по толщине.

Таким образом, тонкие оксидные пленки ZrO_2 могут быть использованы в качестве защитных для СВЧ-микросхем при толщине, не превышающей 70–100 нм. Такие пленки можно получить экстракционно-пиролитическим методом, снизив температуру пиролиза до 350 °С. Повышение температуры термообработки приводит к формированию крупных агрегатов. Пленки диоксида циркония выполняют функции термозащитных, коррозионностойких и влагостойких покрытий. Их наноразмерная структура способствует отсутствию пор и трещин, что улучшает характеристики покрытия.

6.3 Исследование теплопроводности покрытия на основе диоксида циркония

Для использования пленочных покрытий на основе ZrO_2 в качестве термобарьерных необходимо провести исследования их теплопроводности. При этом необходимо отметить, что сравнительно мало внимания уделяется изучению теплопроводности образцов с тонкими пленками, в то время как теплопроводные свойства являются важной характеристикой материала для многих областей применения.

Среди многочисленных исследований керамических материалов на основе ZrO_2 Согласно литературным данным, коэффициент теплопроводности (λ) керамических образцов ZrO_2 составляет 1,95 Вт/(м·К) при 100 °С, 2,10 Вт/(м·К)

при 600 °С и 2,44 Вт/(м·К) при 1600 °С [145]. Однако, практически нет информации о теплопроводности материалов, покрытых пленками на основе диоксида циркония.

Экстракционно-пиролитическим методом были получены тонкие пленки ZrO_2 и $ZrMgO_3$, $ZrNiO_3$, $ZrBaO_3$ на подложки из стекла.

Органический экстракт циркония и смеси экстрактов циркония, никеля, магния, бария наносили методом вращения на специально изготовленные стеклянные подложки дискообразной формы. После подсушивания образцы помещали в печь для пиролиза при температуре 400 °С. Далее образцы отжигали при температурах 500–650 °С для кристаллизации фаз в пленке.

Измерение зависимости коэффициента теплопроводности (λ) от температуры проводилось на приборе ИТ- λ -400 в лаборатории кристаллографии Института физики им. Л. В. Киренского СО РАН. Измеритель теплопроводности ИТ- λ -400 предназначен для исследования температурной зависимости теплопроводности твердых, механически обрабатываемых материалов в режиме монотонного нагрева. Измеритель рассчитан на проведения массовых теплофизических исследований в лабораторных и заводских условиях. Образцы из стёкол имели диаметр $15 \pm 0,3$ мм и высоту $2,4 \pm 0,3$ мм. Температурный диапазон измерений составлял $T = 100\text{--}700$ К. Температура измерялась термопарами ХА. В лаборатории кристаллографии ИФ СО РАН была разработана схема и программа, предусматривающая автоматическую фиксацию показаний термопар и представление результатов опытов в виде графиков зависимости $\lambda = f(T)$. Программа разработана в среде объектно-программированного языка «Delphi».

Теплопроводность обычного стекла при температуре до 373 К составляет 0,4–0,82 Вт/(м·К). Данные по измерению теплопроводности исследуемого образца стекла и образцов покрытых оксидными пленками представлены на рисунке 43.

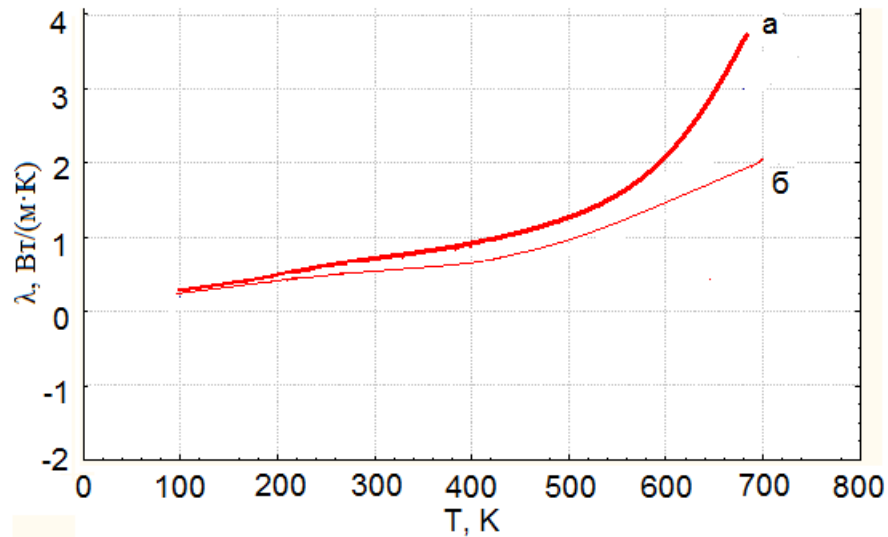


Рисунок 43 – Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры для стекла без пленки (а) и стекла с тонкой пленкой ZrO_2 толщиной 90 нм (б)

Установлено, что тонкая наноразмерная пленка диоксида циркония снижает коэффициент теплопроводности стекла в области температур 200–700 К, при этом при повышенных температурах (400–700 К) снижение λ значительнее, чем при низких температурах.

Необходимо отметить, что диоксид циркония обычно применяют с добавками специальных стабилизаторов, таких как оксиды иттрия или магния. В связи с этим проведены исследования по влиянию добавок Mg, Ni, Ba к ZrO_2 на теплопроводность образцов стекла с пленками соответствующих составов.

При допировании ZrO_2 (при 100 °С $\lambda = 1,95$ Вт/(м·К)) оксидом никеля, коэффициент теплопроводности которого составляет 12,4 Вт/(м·К) при 100 °С следует ожидать изменения общей теплопроводности сложного оксида Zr-Ni-O.

Были проведены исследования влияния толщины покрытия на изменение коэффициента теплопроводности на примере покрытия $ZrNiO_3$ толщиной 300 нм и 500 нм после отжига при температуре 450 °С (рисунок 44).

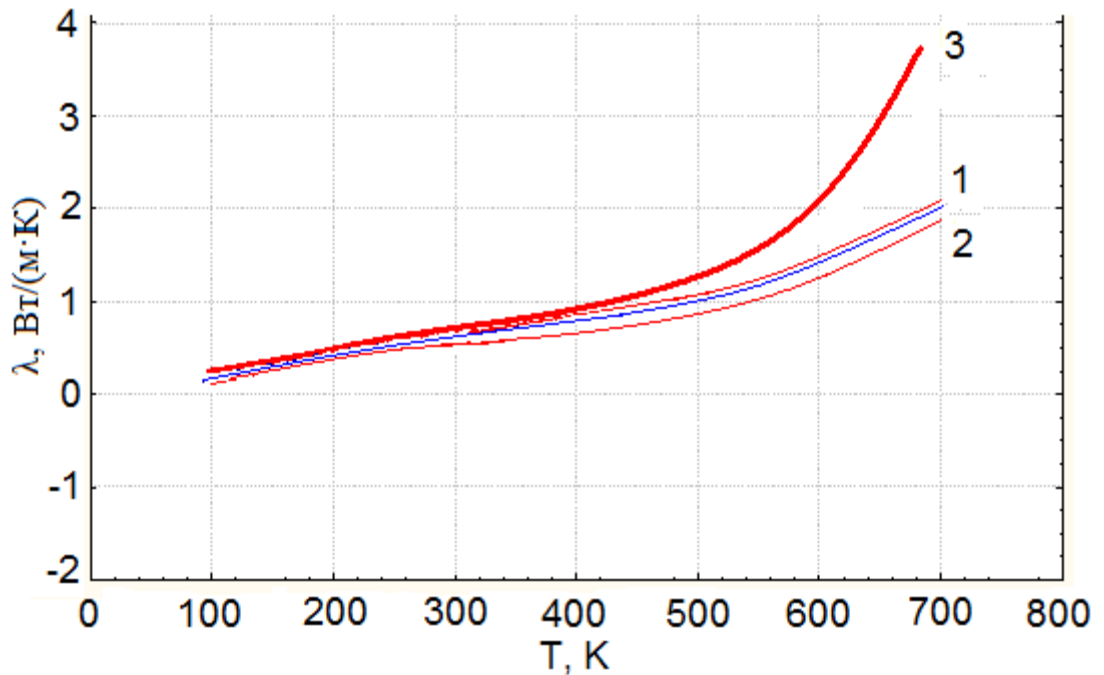


Рисунок 44 – Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры для стекла с тонкими пленками $ZrNiO_3$ 300 нм (1) и $ZrNiO_3$ 500 нм (2) по сравнению с образцом стекла без пленки (3)

Коэффициент теплопроводности стекла с пленкой $ZrNiO_3$ толщиной 300 нм в диапазоне температур 100–600 К медленно повышается до значения 1,3 Вт/(м·К), при этом остаётся ниже коэффициента теплопроводности стекла. Повышение толщины пленки от 300 до 500 нм снижает значение коэффициента теплопроводности примерно на 10–15 %.

На рисунок 44 приведены две экспериментальные кривые измерения $\lambda(T)$ для образца $ZrNiO_3$, которые находятся в непосредственной близости, что характеризует высокую воспроизводимость результатов экспериментов. Необходимо отметить, что аналогичные воспроизводимые результаты получены для всех образцов, измерения которых повторялись 3–4 раза.

Микроструктура пленки $ZrNiO_3$ представлена мелкими зернами размером порядка 10 нм. Введение никеля приводит к сохранению мелкозернистой структуры пленки диоксида циркония даже после высокотемпературного отжига. При этом пленка сплошная и не напряженная, то есть не имеет трещин (рисунок 45).

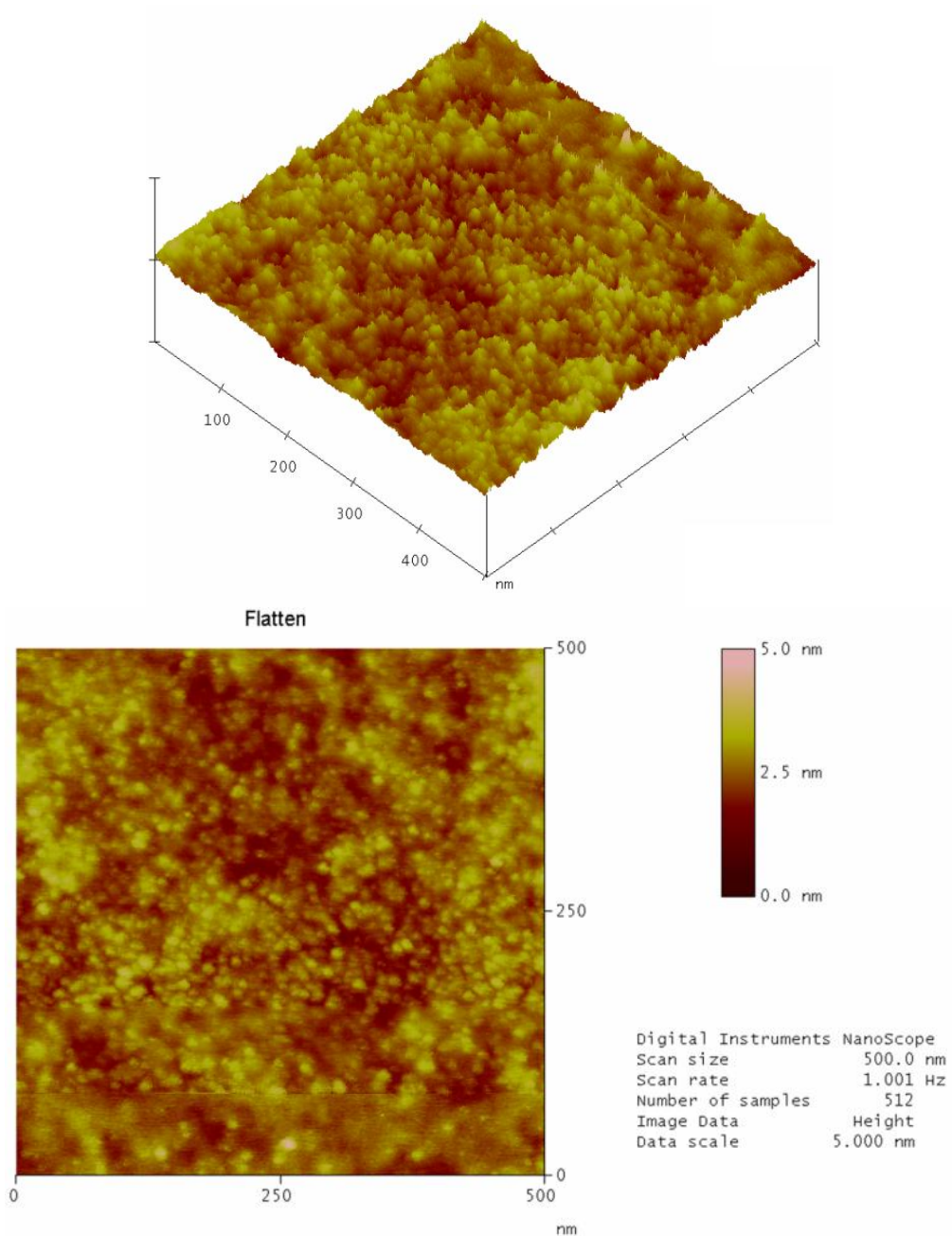


Рисунок 45 – Микроструктура пленки $ZrNiO_3$ на стекле, полученной ЭП-методом и отожженной при $600\text{ }^\circ\text{C}$

Теплопроводность образцов с пленкой $ZrMgO_3$ медленно повышается с повышением температуры от 100 до 600 К, при этом оставаясь ниже, чем теплопроводность стекла (рисунок 46).

Исследовано влияние температуры отжига образца с пленкой $ZrMgO_3$ толщиной 300 нм на коэффициент теплопроводности. Установлено, что образцы с пленкой $ZrMgO_3$, отожженные при температуре $450\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 46, 2) имеют

меньшие λ , чем образцы пленкой $ZrMgO_3$, отожженные при $600\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 46, 1) по сравнению с образцом стекла без пленки (3). Поскольку кристаллизация пленки из аморфного состояния в кристаллическое, сопровождающаяся укрупнением зерен и образованием промежутков между зернами, то влияние пленки на значение λ стекла ослабевает (рисунок 46).

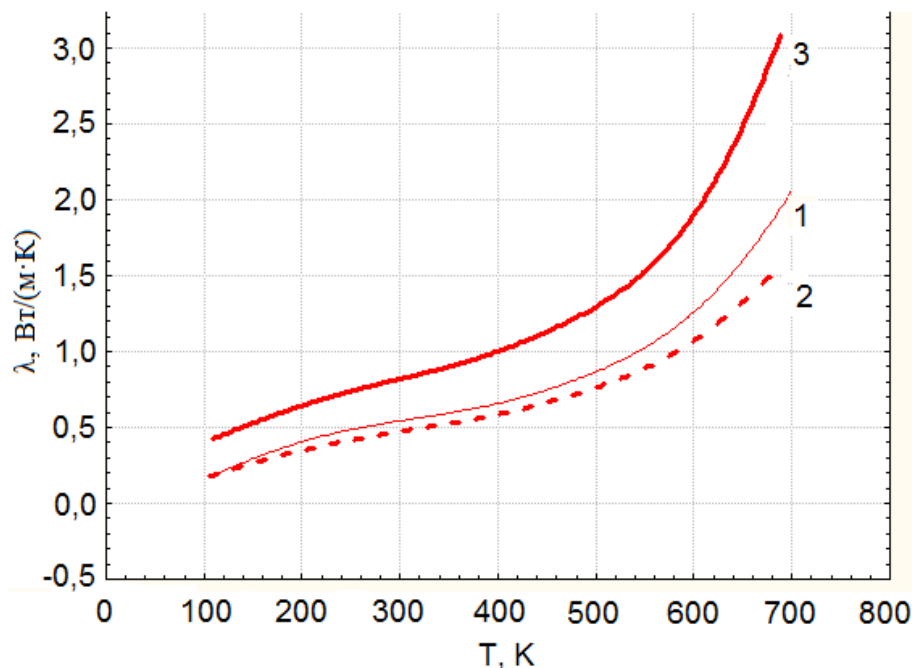


Рисунок 46 – Зависимость коэффициента теплопроводности стекла с пленкой $ZrMgO_3$ от температуры при различных условиях термообработки образцов: отжиг при $600\text{ }^\circ\text{C}$ (1), отжиг при $450\text{ }^\circ\text{C}$ (2) по сравнению с образцом стекла без пленки (3)

Большое влияние на свойства покрытий оказывает стехиометрия компонентов сложного оксида. Исследована теплопроводность образцов стекла с пленкой диоксида циркония, легированного барием с различной стехиометрией $Zr:Ba = 1:1$ и $1:0,1$ (рисунок 47).

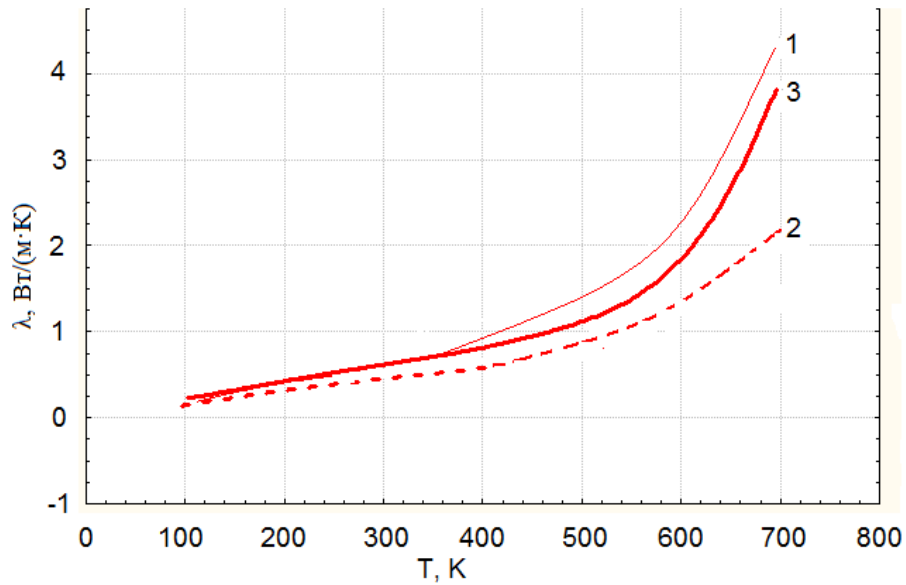


Рисунок 47 – Зависимость коэффициента теплопроводности стекла с пленкой $ZrBaO_3$ (1) и $ZrBa_{0,1}O_{2,1}$ (2) от температуры по сравнению с образцом стекла без пленки (3)

Исследования покрытия Zr-Ba-O с различной стехиометрией 1:1 (рисунок 47, 1) и 1:0,1 (рисунок 47, 2), толщиной 300 нм, отожженных при 450 °С показали, что пленка $ZrBaO_3$ повышает коэффициент теплопроводности стекла, а пленка $ZrBa_{0,1}O_{2,1}$ немного снижает теплопроводность стекла, хотя и незначительно.

Все полученные данные сведены в таблице 23.

Таблица 23 – Коэффициент теплопроводности образцов стекла с пленками сложных оксидов 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

Согласно данным таблицы 23, пленки ZrO_2 способствуют снижению теплопроводности образца, преимущественно от комнатной температуры до 700 К, причем при повышенной температуре λ стекла значительно превышает λ стеклов с пленкой на основе ZrO_2 на 30–70 %.

Введение никеля в ZrO_2 приводит к существенному снижению коэффициента теплопроводности образцов стекла с пленкой $ZrNiO_3$. При этом повышение толщины пленки приводит к более заметному снижению λ образцов с пленкой.

На примере образцов стекла с пленкой $ZrMgO_3$ показано, что введение Mg в состав ZrO_2 также способствовало снижению λ образцов с пленкой $ZrMgO_3$. При этом повышение температуры отжига привело к увеличению λ образцов с пленкой в связи с менее плотной структурой кристаллического слоя. Известно, что в аморфном состоянии твердое вещество по сравнению с веществом кристаллического строения отличается меньшим коэффициентом теплопроводности [43,47].

Барий является нежелательной примесью для диоксида циркония, поскольку пленка $ZrBaO_3$ не способствует снижению теплопроводности образцов. Тогда как введение небольшого количества добавки бария привело к небольшому снижению теплопроводности покрытых пленкой $ZrBa_{0,1}O_2$ образцов стекла на уровне образцов с пленкой ZrO_2 .

Поскольку диоксид циркония является материалом с минимальной теплопроводностью, то полученные результаты показали, что и образцы стекла с пленками на основе ZrO_2 имеют низкие значения λ . Введение дополнительных элементов, таких как Ni, Mg и Ba приводит к снижению теплопроводности образцов стекла с пленками $ZrNiO_3$, $ZrMgO_3$ на 10–30 % в зависимости от температуры.

Образцы с пленками на основе диоксида циркония с толщинами 300 нм, отожженные при 450 °С, имеют коэффициент теплопроводности 0,2–1,1 Вт/(м·К) в

области температур 100–500 К с повышением теплопроводности при дальнейшем повышении температуры.

Повышение толщины покрытия снижает теплопроводность образцов. После высокотемпературного отжига теплопроводность образцов увеличилась на 5–10 % в связи с изменением микроструктуры и ростом зерен в пленке.

Введение Ва в качестве допирующего элемента привело к увеличению коэффициента теплопроводности, поскольку нарушается однородность пленки, и наблюдается сегрегация фаз.

Введение Ni в состав диоксида циркония показало интересный результат снижения теплопроводности по отношению к λ образца с пленкой ZrO_2 , что объясняется уплотнением микроструктуры пленки и снижением размера зерна.

Таким образом, показана принципиальная возможность использования покрытия на основе ZrO_2 для снижения теплопроводности стекла

ВЫВОДЫ

Малозатратным экстракционно-пиролитическим методом, позволяющим наносить тонкие пленки на подложки любых размеров и форм, получены проводящие и оптически прозрачные пленки $\text{In}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_x$, $\text{InZn}_{0,5}\text{O}_y$, $\text{InZn}_{0,5}\text{O}_y$ с пропусканием в видимой области спектра около 100 %, удельным сопротивлением $1,190 \times 10^{-4}$ Ом·см, обладающих способностью фотогенерации носителей тока.

Установлены составы покрытий, обладающих проводимостью на уровне $1 \cdot 10^{-4}$ Ом/см². Определены оптимальные условия отжига покрытий. Исследованы процессы термического разложения экстрактов, зависимость проводимости покрытий от их толщины и микроструктура покрытий. Результаты спектрофотометрических исследований показали, что прозрачность полученных покрытий близка к 100 % на длине волны видимого света 560 нм.

Тонкие оксидные пленки ZrO_2 могут быть использованы в качестве защитных для СВЧ-микросхем при толщине, не превышающей 70–100 нм. Такие пленки можно получить экстракционно-пиролитическим методом, снизив температуру пиролиза до 350 °С. Повышение температуры термообработки приводит к формированию крупных агрегатов. Пленки диоксида циркония выполняют функции термозащитных, коррозионностойких и влагостойких покрытий. Их наноразмерная структура способствует отсутствию пор и трещин, что улучшает характеристики покрытия. Установлено, что тонкая пленка оксида циркония, стабилизированного иттрием, практически не снижает коэффициент передачи и коэффициент стоячей волны СВЧ схем.

Образцы стекла с пленками на основе диоксида циркония толщинами 300 нм, отожженные при 450 °С, имеют коэффициент теплопроводности 0,2–1,1 Вт/(м·К) в области температур 100–500 К с повышением теплопроводности при дальнейшем повышении температуры.

Повышение толщины покрытия снижает теплопроводность образцов. После высокотемпературного отжига теплопроводность образцов увеличилась на 5–10 % в связи с изменением микроструктуры и ростом зерен в пленке.

Введение Ва в качестве допирующего элемента привело к увеличению коэффициента теплопроводности, поскольку нарушается однородность пленки, и наблюдается сегрегация фаз.

Введение Ni в состав диоксида циркония показало интересный результат снижения теплопроводности по отношению к λ образца с пленкой ZrO_2 , что объясняется уплотнением микроструктуры пленки и снижением размера зерна.

Таким образом, показана принципиальная возможность использования покрытия на основе ZrO_2 для снижения теплопроводности стекла

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Холькин, А. И. Экстракционно-пиролитический метод получения оксидных функциональных материалов/ А. И. Холькин, Т. Н. Патрушева // М.: КомКнига. –2006. 276 с.
2. Castañeda, L. Present Status of the Development and Application of Transparent Conductors Oxide Thin Solid Films / L. Castañeda, D. S. Ginley, C. Bright. // Materials Sciences and Applications MRS Bull. – 2011, 2, – pp 1233-1242.
3. Gordon, R. G. Criteria for Choosing Transparent Conductors / R. G. Gordon // Materials Research Society 2000 MRS Bull. – 2000 Volume 25, Issue 08, August, – pp 52-57.
4. Hamberg. Evaporated Sn-doped In_2O_3 films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows / Hamberg and C. G. Granqvist // Physics Department, Chalmers University of Technology. – Sweden 6 August 1986. J. Appl. Phys. 60.
5. Granqvist, C. G. Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review / C. G. Granqvist //Solar Energy Materials and Solar Cells. – Volume 91, Issue 17, 15 October 2007, Pages 1529–1598.
6. Minami, T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes / T. Minami // Semicond. Sci. Technol. – 2005 20 S35.
7. Bädeker, K. Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen / K. Bädeker // Annalen Der Physik, Vol. 22, No. 4, March 1907, pp. 749-766.
8. Haacke, G. Transparent Conducting Coatings / G. Haacke, // Annual Review of Materials Science. – Vol. 7, August 1977, pp. 73-93.
9. Marcovitch, O. Transparent Conductive Indium Oxide Film Deposited on Low Temperature Substrates by Activated Reactive Evaporation / O. Marcovitch, Z. Klein, I. Lubezky // Applied Optics. – 28 (14), 2792 (1989).
10. Shannon, R. D. Single Crystal Synthesis and Electrical Properties of CdSnO_3 , Cd_2SnO_4 , In_2TeO_6 and CdIn_2O_4 / R. D. Shannon, J. L. Gilson and R. J.

Bouchard // Journal of Physics and Chemistry of Solid. – Vol. 38, No. 8, September 1977, pp. 877-881.

11. Kawazoe, H. Generation of Electron Carriers in Insulating Thin Film of MgIn_2O_4 Spinel by Li^+ Implantation / H. Kawazoe, N. Ueda, H. Un'no, T. Omata, H. Hosono and H. Tanoue, // Journal of Physics. – Vol. 76, December 1994, pp. 7935-7941.

12. Cava, R. J. GaInO: A New Transparent Conducting Oxide / R. J. Cava, J. M. Phillips, J. Kwo, G. A. Thomas, R. B. van Dover, S. A. Carter, J. J. rajewski, W. F. Peck Jr., J. H. Marshall and D. H. Rapkine // Applied Physics Letters. – Vol. 64, No. 16, April 1994, pp. 2071-2072.

13. Minami, T. New n-Type Transparent Conducting Oxides / T. Minami // Materials Research ulletin. – Vol. 25, No. 8, January 2000, pp. 38-44.

14. Ohta, H. Highly Electrically Conductive Indium-Tin-oxide Thin Films Epitaxially Grown on Ytria-Stabilized Zirconia (100) by Pulsed-Laser Deposition / H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, H. Tanji, H. Kawazoe and H. Hosono // Applied Physics Letters. – Vol. 76, No. 19, April 2000, pp. 1740-2043.

15. Freeman, A. J. Chemical and Thin-Film Strategies for New Transparent Conducting Oxides / A. J. Freeman, K. R. Poeppelmeier, T. Q. Mason, R. P. Chang and T. J. Marks // Journal of Materials Research Society Bullet. – Vol. 25, August 2000, pp. 45-51.

16. Minami, T. Highty Conductive and Transparent Silicon Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering / T. Minami, H. Sato, H. Nanto, and S. Takata // Japanese Journal of Applied Physics Part 2: Letter. – Vol. 25, July 1986, pp. L776-L776.

17. Bae, J. W. Doped-Fluorine on Electrical and Optical Properties of Tin Oxide Films Grown by Ozone-Assisted Thermal CVD / J. W. Bae, S. W. Lee and G. Y. Yeom // Journal of The Electrochemical Society. – Vol. 154, March 2007, pp. D34-D37.

18. Agura, H. Low Resistivity Transparent Conducting Al-Doped ZnO Films Prepared by Pulsed Laser Deposition / H. Agura, H. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki and M. Okuda // *Thin Solid Films*. – Vol. 445, No. 2, July 2006, pp. 263-267.
19. Park, S. M. Effects of Substrate Temperature on the Properties of Ga-Doped ZnO by Pulsed Laser Deposition / S. M. Park, T. Ikegami and K. Ebihara, // *Thin Solid Films*. – Vol. 513, August 2006, pp. 90-94.
20. Shanthi, E. Electrical and Optical Properties of Tin Oxide Films Doped with F and (Sb+F) / E. Shanthi, A. Banerjee, V. Dutta and K.L. Chopra // *Journal Applied Physics*. – Vol. 53, No. 3, March 1982, pp. 1615-1621.
21. Thangaraju, B. Structural and Electrical Studies on Highly Conducting Spray Deposited Fluorine and Antimony Doped SnO₂ Thin Films from SnCl₂ Precursor / B. Thangaraju // *Thin Solid Films*. – Vol. 402, No. 1, January 2002, pp. 71–78.
22. Kurz, A. Strategies for Novel Transparent Conducting Sol–Gel Oxide Coatings / A. Kurz, K. Brakecha, J. Puetz and M. A. Aegerter, // *Thin Solid Films*. – Vol. 502, April 2006, pp. 212–218.
23. Cisneros, J. I. Optical Characterization of Dielectric and Semiconductor Thin Films by Use of Transmission Data / J. I. Cisneros // *Applied Optics*. – Vol. 37, August 1998, pp. 5262-5270.
24. Edwards, P. P. Basic Materials Physics of Transparent Conducting Oxides / P. P. Edwards, A. Porch, M. O. Jones, D. V. Morgan and R. M. Perks // *Dalton Transactions*. – Vol. 19, No. 4, August 2004, pp. 2995-3002.
25. O’Neil, D. H. Experimental and density-functional study of the electronic structure of In₄Sn₃O₁₂ / D. H. O’Neil,¹ A. Walsh, R. M. J. Jacobs, V. L. Kuznetsov, R. G. Egdell,¹ and P. P. // *PHYSICAL REVIEW – B* 81, 085110. 2010.
26. Hosono, H. Novel oxide amorphous Conducting amorphous oxides / H. Hosono, M. Yasukawa and H. Kawazoe // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – Vol. 203, August 1996, pp. 334-344.
27. Robertson, J. Electronic Structure of SnO₂, GeO₂, PbO₂, TeO₂ and MgF₂ / J. Robertson // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – Vol. 12, Novembre 1979, pp. 4767-4772.

28. Shannon, R. D. Single Crystal Synthesis and Electrical Properties of CdSnO_3 , Cd_2SnO_4 , In_2TeO_6 and CdIn_2O_4 / R. D. Shannon, J. L. Gilson and R. J. Bouchard // *Journal of Physics and Chemistry of Solid.* – Vol. 38, No. 8, September 1977, pp. 877-881.
29. Mizoguchi, H. Electronic Structure Studies of Main Group Oxides Possessing EdgeSharing Octahedra: Implications for the Design of Transparent Conducting Oxides / H. Mizoguchi and P. M. Woodward // *Chemistry of Materials.* – Vol. 16, No. 25, November 2004, pp. 5233-5248.
30. Ginley, D. Non-vacuum and PLD growth of next generation TCO materials / David Ginley, B. Roy, Aiko Odeh, C. Warmsingh, et al. // *Thin Solid Films.* – 445 (2003) pp. 193–198.
31. Van de Walle, C. G. Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide / C. G. Van de Walle, // *Physical Review Letters.* – Vol. 85, 5, July 2000, pp. 1012–1015.
32. Ebert, P. Importance of Many-Body Effects in the Clustering of Charged Zn Dopant Atoms in GaAs / P. Ebert, Z. Zhang, F. Kluge, M. Simon, Z. Zhang and K. Urban // *Physical Review Letters.* – Vol. 83, No. 4, July 1999, pp. 757–760.
33. Kilic, C. Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO_2 / C. Kilic, A. Zunger // *J. Phys. Rev. Lett.* – 2002. - V.88, № 9. - P.095501(1)-095501(4).
34. Rembeza, S. Synthesis and Physical Properties of Nanocomposites $(\text{SnO}_2)_x(\text{In}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ($x = 0 - 1$) for Gas Sensors and Optoelectronics / S. Rembeza, P. Voronov, E. Rembeza // *Sensors & Transducers Journal.* – Vol. 122, Issue 11, November 2010, pp. 46–54.
35. Bellingham, J. R. Electrical and Optical Properties of Amorphous Indium Oxide / J. R. Bellingham, W. A. Phillips and C. J. Adkins // *Journal of Physical: Condensed Matter.* – Vol. 2, No. 28, July 1990, pp. 6207-6209.
36. Gibbons, K. P. ITO Coatings for Display Applications / K. P. Gibbons, C. K. Carniglia, R. E. Laird, R. Newcomb, J. D. Wolfe, S. W. T. Westra // *40th Annual Technical Conference Proceedings of the SVC.* – 216 (1997).
37. Molzen, W. W. Characterization of Transparent Conductive Thin Films of Indium Oxide / W. W. Molzen // *J. Vac. Soc. Technol.* – 12 (1), 99 (1975).

38. Kostlin, H. Optical and electrical properties of doped In_2O_3 films / H. Kostlin, R. Jost, W. Lems // *Phys. Stat. Sol. (a)*, Vol. 29, 1975, pp. 87–93.
39. Major, S. Indium-Doped Zinc Oxide Films as Transparent Electrodes for Solar Cells / S. Major, and K. L. Chopra, // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – Vol. 17, No. 5, August 1988, pp. 319-327. doi:10.1016/0165-1633(88)90014-7.
40. Cisneros, J. I. Optical Characterization of Dielectric and Semiconductor Thin Films by Use of Transmission Data / J. I. Cisneros, // *Applied Optics*. – Vol. 37, August 1998, pp. 5262-5270.
41. Look, D. C. Progress in Compound Semiconductor Materials IV-Electronic and Optoelectronic Applications / D. C. Look and B. Claflin // *Materials Research Society Symposium Proceedings*. – Vol. 829, December 2005, pp. B8.6.1.
42. Fortunato, E. Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics / E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, and D. C. Paine // *Materials Research Bulletin*. – Vol. 32, No. 3, March 2007, pp. 242-247.
43. Joseph, M. p-Type Electrical Conduction in ZnO Thin Films by Ga and N Codoping / M. Joseph, H. Tabata, T. Kawai, *Jpn. // Appl. Phys.*, – (1999) Part 2 38 (11A) L1205–L1207.
44. Katayama-Yoshida, H. Combinatorial synthesis of solid state electronic materials for renewable energy application / H. Katayama-Yoshida. // *Seisan to Gijutsu*. – 49 (1) (1997) pp 53–56.
45. Katayama-Yoshida, H. Materials design for new functional semiconductors by ab initio electronic structure calculation / H. Katayama-Yoshida et al., / *Materia* 38 (2) – 1999 pp 134–143.
46. Zhang, S. B. The thermodynamics of codoping: how does it work *Physic/ S.B. Zhang, S.-H. Wei, and Y. Yan / B 302-303, 135 (2001)*.
47. Kawazoe, H. p-Type Electrical Conduction in Transparent Thin Films of CuAlO_2 / H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi and H. Hosono // *Nature*, 389, 939–942 (1997).

48. Hirao, T. ZnO-Based TFT for Use in LCD, 35th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films / T. Hirao, M. Furuta and T. Hiramatsu // San Diego, 28 April-2 May 2008.
49. Exarhos, G. J. Discovery-Based Design of Transparent Conducting Oxide Films / G. J. Exarhos and X. D. Zhou // Thin Solid Films. – June 2007 Vol. 515, No. 18, pp 645.
50. Lewis, B. G. Locations and processing of transparent conducting oxides / B. G. Lewis and D. C. Paine // MRS Bulletin. – 2000vol. 25, no. 8, pp. 22–27.
51. Bright, C. Optical Constants of Evaporated and Sputtered Transparent Conductive Oxides / C. Bright, // 36th Annual Technical Conference Proceedings of the SVC. – 63 (1993).
52. Marcovitch, O. Transparent Conductive Indium Oxide Film Deposited on Low Temperature Substrates by Activated Reactive Evaporation / O. Marcovitch, Z. Klein, I. Lubezky // Applied Optics, 28 (14), 2792 (1989).
53. Gilbert, L. R. Comparison of ITO Sputtering Process from Ceramic Alloy Target onto Room Temperature PET Substrates / L. R. Gilbert, S. P. Maki, D. J. McClure, // 36th Annual Technical Conference Proceedings of the SVC. – 236 (1998).
54. Gibbons, K. P. ITO Coatings for Display Applications / K. P. Gibbons, C. K. Carniglia, R. E. Laird, R. Newcomb, J. D. Wolfe, S. W. T. Westra // 40th Annual Technical Conference Proceedings of the SVC, 216 (1997).
55. Molzen, W. W. Characterization of Transparent Conductive Thin Films of Indium Oxide / W. W. Molzen, // J. Vac. Soc. Technol. – 12 (1), 99 (1975).
56. Dale E. Ion-Assisted Deposition of E-gun Evaporated ITO Films at Low Substrate Temperatures / Dale E. Morton, Andreea Dinca // Denton Vacuum LLC <http://www.dentonvacuum.com>
57. John, R. Ion-assisted deposition of optical films: low energy vs high energy bombardment / R. John, McNeil, C. Alan, S. R. Barron, Wilson and W. C. Jr. Herrmann //Applied Optics. – (23) 4, 552 (1984).

58. Wang, Qi. Combinatorial synthesis of solid state electronic materials for renewable energy applications / Qi Wang, J. Perkins, M. Howard, Branz, J. Alleman, C. Duncan, D. Ginley // *Applied Surface Science* – 189 (2002) pp. 271–276.
59. Борисенко, А. И. Тонкие неорганические пленки в микроэлектронике / А. И. Борисенко // *Учебное пособие* – . Л.: Наука, 1972.
60. Парфенов, О. Д. Технология микросхем: Учебное пособие / О. Д. Парфенов // М.: Высшая школа – 1986.
61. Aseulay I. Thin films preparation using a single resistive evaporation source / I. Aseulay // *J. Phys. Condens. Mater.* – 1989. V. 1. № 31. P.5305–5307.
62. Silver R.M. As-deposited thin films on Si, Al₂O₃, SrTiO₃ substrates / R.M. Silver, A.V. Berezin, M. Wendman, De A.L. Lozanne // *Appl. Phys. Lett.* – 1988. V. 52. № 25. P. 2174–2176.
63. Perriere J., Growth of films by laser ablation / J. Perriere, R. Defourneau, A. Laurent, M. Morcrette // *Physica. C.* – 1999. V.311, № 3–4. P. 231-238.
64. Eulenburg, A. Pulsed laser deposition of thin films. A comparative study / A. Eulenburg, E. J. Romans, Y. C. Fan, C. M. Pegrum // *Physica. C.* – 1999. V. 312, № 1–2. P. 91–104.
65. Neifeld, R. A. Synthesis of thin films by eximer laser ablation / R.A. Neifeld, S. Cunapala, S. Liang // *Appl. Phys. Lett.* 1988. V. 53. № 8. P. 703–704.
66. John, R. Ion-assisted deposition of optical films: low energy vs high energy bombardment / R. John, McNeil, C. Alan, S. R. Barron, Wilson and W. C. Herrmann Jr // *Applied Optics.* – (23) 4, 552 (1984).
67. John, R. Applied Optics Properties of TiO₂ and SiO₂ thin films deposited using ion assisted deposition / R. John, McNeil, G. A. Al-Jumaily, K. C. Jungling and A. C. Barron // *Applied Optics.* – (24) 4, 486 (1985).
68. Marcovitch, O. Transparent Conductive Indium Oxide Film Deposited on Low Temperature Substrates by Activated Reactive Evaporation / O. Marcovitch // *Applied Optics.* – 28 (14), 2792 (1989).

69. Gilbert, L. R. Comparison of ITO Sputtering Process from Ceramic Alloy Target onto Room Temperature PET Substrates / L. R. Gilbert, S. P. Maki, D. J. McClure // 36th Annual Technical Conference Proceedings of the SVC. – 236 (1998).
70. Dobrowolski, J. A. Transparent, Conducting Indium Tin Oxide Films Formed on Low or Medium Temperature Substrates by Ion-assisted Deposition / J. A. Dobrowolski, F. C. Ho, D. Menagh, R. Simpson and A. Waldorf // Applied Optics. – 26 (24), 5204 (1987).
71. Knickerbocker, S. A. Evaluation and Verification of the Optical Properties of Indium Tin Oxide Based on the Energy Band Diagram / S. A. Knickerbocker, A. K. Kulkarni, // J. Vac. Soc. Technol. A. – 14 (3), 757 (1996).
72. Yoshida, Y. Rapid growth films by metalorganic chemical vapor deposition using vapor-liquid-solid mode / Y. Yoshida, I. Hirabayashi, Y. Takai // J. Cryst. Growth. – 2001. V. 229. P. 348–352.
73. Onabe, K. Re123 films formed on textured silver tapes by chemical vapor deposition / K. Onabe, K. Higashiyama, N. Kashima, S. Nagaya, K. Takeda // Physica. – C. 2001. V. 357-360, Pt. 2. P. 931–933.
74. Нагирный В. М. Совместное электролитическое осаждение оксидов ванадия и марганца / В. М. Нагирный, Р. Д. Апостолова, А. С. Баскевич, П. М. Литвин, Е. М. Шембель // Ж. прикл. химии. – 2002. Т. 75, № 4. P. 566–571.
75. Зиновьев, К. В. Получение окисных пленок из растворов и их использование в электронной технике / К. В. Зиновьев // Учебное пособие: Электроника. – В. 13. 1974. 27 с.
76. Разуваев, Г. А. Металлорганические соединения в электронике / Г.А. Разуваев, Б. Г. Грибов, Г. А. Домрачев // Учеб. пособие . М.: Наука. – 1972. 230 с.
77. Патрушева Т. Н. Растворные пленочные технологии / Т. Н. Патрушева // Учебное пособие. ИПК СФУ – 2010 – 304 с.
78. Звездочкин, А. Р. Гидролиз алкоксисоединений / А. Р. Звездочкин, Б. В. Малин, М. Я. Блях // Электронная техника. Сер. Материалы. – 1972. В. 10. С. 33.
79. Rauf, A. Low Resistivity and High Mobility Tin-Doped Indium Oxide Films / A. Rauf // Materials Letters. – Vol. 18, No. 3, December 1993, pp. 123–127.

80. Гусаров, В. В. Структурно-механические и теплофизические свойства материалов на основе Al_2O_3 , модифицированного Si и Ti / В. В. Гусаров, Ж. Н. Шпутина // Неорг.матер. – 1999.35, №12, с.1473-1478.

81. Молодечкина, Т. В. Формирование покрытий диоксида титана секундным термическим отжигом / Т. В. Молодечкина, Д. П. Белятко, Т. В. Борботько, Г. И. Власова // Изв. Белорус. инж. акад. – 2001. №1(11)/3. С.

82. Лыньков, Л. М. Использование импульсной термообработки алкоксисоединений Zr(IV) и Ti (IV) для формирования защитных покрытий на поверхности утилизируемых твердотельных материалов / Л. М. Лыньков, Т. В. Молодечкина, Т. В. Борботько // Материалы МНТК "Техника и технология защиты окружающей среды". – 2002г. – 23-25 окт. Мн. С. 111–113.

83. Грибов, Б. Г. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений. / Б. Г. Грибов, Г. А. Домрачев, Б. В. Жук, Б. С. Каверин, Б. И. Козыркин, В. В. Мельников, О. Н. Суворова // М.: Наука. – 1981. 322 с.

84. Чипенко В. З. К вопросу о подготовке поверхности веред нанесением органиосиликатных покрытия Антикоррозионные покрытия / В. З. Чипенко, Н. П. Харитонов, В. А. Кривцов // Л., – 1963. С. 264–270.

85. Бузынин, А. Н. Тришенков Фианит – многофункциональный материал электроники / А. Н. Бузынин, В. В. Осико, Ю. Н. Бузынин, Б. Н. Звонков, Ю. Н. Дроздов, О. И. Хрыкин, М. А. // Известия РАН. Серия физическая. – 2010, Т. 74, №7, с 1068-1075.

86. Кнунянц, И. Л. Химическая энциклопедия /: В 5 т. Т. 2/Редкол.: И.Л. Кнунянц и др. М.: Сов. энцикл. – 1992.

87. Электроника: Энциклопедический словарь / Под ред. В. Г. Колесникова. М.: Сов. энцикл., 1991.

88. Стрекаловский, В. Н. Оксиды с примесной разупорядоченностью: состав, структура, фазовые превращения. / В. Н. Стрекаловский, Ю. М. Полежаев, С. Ф. Пальгуйев // М.: Наука. – 1987. 160 с.

89. Руднев, В. С. Оксидные цирконий-содержащие пленки на титане / В. С. Руднев, К. Н. Килин, Т. П. Яровая, П. М. Недозоров // Ж. защита металлов. – 2008. Т. 44. №1. С. 69–71.

90. Шульпеков А. М. Физико-химические процессы формирования и свойства тонкопленочных материалов на основе оксидов циркония и элементов триады железа / Шульпеков А. М., Борило Л. П., Турецкова О. В. // Химия в интересах устойчив. развития. – 2002. - 10, № 6. - С. 801–803.

91. Substrat transparent revetu d'un empilement de couches minces a proprietes de reflexion dans l'infrarouge et/ou dans le domaine du rayonnement solaire : Заявка 2858975 Франция, МПК{7} C 03 C 17/36%С 23 C 14/34 / Labrousse Laurent, Petitjean Eric, Nadaud Nicolas; St-Gobain Glass France SA. - N 0310045; Заявл. 20.08.2003; Оpubл. 25.02.2005

92. Лыньков, Л. М. Легированные оксиды титана и циркония в технологии формирования защитных покрытий / Л. М. Лыньков, Т. В. Молодечкина, В. А. Богуш, Т. В. Борботько // Доклады БГУИР. – 2004. №3. С. 73-84.

93. Иванов, В. К. Функциональные наноматериалы на основе диоксидов церия и элементов подгруппы титана: синтез, исследование структуры и размерных эффектов / Иванов, В. К. // Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук Москва – 2011.

94. Гуров, Ю. Б. Пассивация HPCe-Детекторов. / Ю. Б. Гуров, В. С. Карпухин, С.В. Розов, В. Г. Сандуковский. // Приборы и техника Эксперимента, – 2009 №1, с. 15–154.

95. Laurent L. Substrat transparent revetu d'un empilement de couches minces a proprietes de reflexion dans l'infrarouge et/ou dans le domaine du rayonnement solaire : Заявка 2858975 Франция, МПК{7} C 03 C 17/36 C 23 C 14/34 / Labrousse Laurent, Petitjean Eric, Nadaud Nicolas; St-Gobain Glass France SA. - N 0310045; Заявл. 20.08.2003; Оpubл. 25.02.2005.

96. Сотников, И. Л. Формирование буферных слоев диоксида циркония для щелочных ВТСП-структур / И. Л. Сотников, А. А. Фомин // Материалы Межотрасл. науч.-техн. семинара. Мн., –1990. С.174.
97. Исследование путей нанесения тонких пленок МПГ на оксидные подложки // Отчет о НИР. М., 1987. 50с.
98. Oldrich, A. Technologic zaravsko nastriki plazmoi: (cast I) / A. Oldrich, J. Kaspar // Stroit vyroba. – 1989. Vol. 37, № 6. P.52–56.
99. Лыньков, Л. М. Буферные слои анодных пленок диоксида циркония на кремниевых подложках / Л. М. Лыньков, Ю. К. Карелин, Е. Н. Цейгер // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. Вып. 16. С. 40–45.
100. Лыньков, Л. М. Исследование анодного диоксида циркония для буферных слоев ВТСП-структур на кремнии / Л. М. Лыньков, Ю. К. Карелин // Современная технология получения материалов и элементов высокотемпературных микросхем. Материалы II Междунар. семинара. Мн., – 1992. С 83.
101. Лыньков, Л. М. Технология формирования покрытий на основе окислов циркония и титана / Л. М. Лыньков, В. П. Глыбин, В. П. Богуш и др // Под ред Л. М. Лынькова. Мн.:БГУИР, – 2001. 200с.
102. Кузнецова. Г. Н. Тонкопленочные диэлектрические покрытия и некоторые методы их исследования / Г. Н. Кузнецова // Л.: ЛТИ им. Ленсовета, – 1986. 56с.
103. Лыньков, Л. М. Структура, текстура и старение тонких пленок ZrO_2 / Л. М. Лыньков, С. Л. Прищепа, В. В. Соловьев, Е. Н. Цейгер // Физика твердого тела. –1991. Т. 33. № 1. С. 19–24.
104. Алфеев, В. Н. Буферные слои диоксида циркония на кремниевых подложках / В. Н. Алфеев, В. П. Глыбин, В. И. Захаров и др. // Письма в ЖТФ. – 1990. Т.16. Вып. 4. С. 19–23.
105. Капустин, В. И. Высокочистые ультрадисперсные порошки оксидов: оборудование, технология, применение / В. И. Капустин // Перспективные материалы. – 1998. № 5. С.54–61

106. Холькин, А. И. Экстракционно-пиролитический метод получения оксидных функциональных материалов/ А. И. Холькин, Т. Н. Патрушева // М.: КомКнига. –2006. 276 с.
107. Николаев, А. В. Экстракция металлов α,α -диалкилкарбоновыми кислотами / А. В. Николаев, А. И. Холькин, Л. М. Гиндин, Р. Х. Фрейдлина, К. С. Лубошникова, Л. М. Кузнецова, А. Б. Терентьев // Изв. СО АН СССР, сер. хим. – 1972, в. 5, № 12. С.52 – 58
108. Готра, З. Ю. Технология микроэлектронных устройств./ З. Ю. Готра // Справочник.М.: Радио и связь. – 1991. 526 с.
109. Юртов, Е. В. Структурообразование в экстракционных системах с ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой и соединениями металлов / Е. В. Юртов, Н. М. Мурашова // Ж. неорганической химии. – 2003. № 7. С. 1209–1215.
110. Чураев, Н. В. Тонкие слои жидкости / Н. В. Чураев // Коллоидный журнал. – 1996. Т. 58. № 6. С. 725–737.
111. Николаев, А. В. Экстракция металлов α,α -диалкилкарбоновыми кислотами / А. В. Николаев, А. И. Холькин, Л. М. Гиндин, Р. Х. Фрейдлина, К. С. Лубошникова, Л. М. Кузнецова, А. Б. Терентьев // Изв. СО АН СССР, сер. хим. – 1972, в. 5, № 12. С.52 – 58.
112. Холькин, А. И. Влияние диссоциации экстрагируемых соединений в органической фазе на экстракционные равновесия металлов в системах с кислыми экстрагентами / А. И. Холькин, Л. М. Гиндин, Л. Я. Савкина, И. Ю. Флейтлих // Известия СО АН СССР, сер. хим. – 1971. в.2. №4. С. 65–72.
113. Ролдугин, В. И. Самоорганизация наночастиц на межфазных поверхностях/ В. И. Ролдугин // Успехи химии. – 2004. Т. 73. № 2. С. 123–156.
114. Федер, Е. Фракталы / Е. Федер // М.: Мир. – 1999. 258 с.
115. Anishchik, S.V. Digital experiments with wet films / S. V. Anishchik, N. N. Medvedev // Phys. Rev. Lett. – 1995. V. 75. С. 4314.
116. Budhadipta, Dan. Continuous and Scalable Fabrication of Transparent Conducting Carbon Nanotube Films / Dan. Budhadipta, Glen C. Irvin, Matteo Pasquali // ACS Nano – 2009 VOL. 3 ▪ NO. 4 ▪ 835–843

117. Аграфонов, Ю. В. Статистическая теории тонких пленок жидкостей/ Ю. В. Аграфонов // Коллоидный журнал, – 1994. 56. № 4. С. 469–472.
118. Патрушева, Т. Н. Регулирование качества алмазоподобных пленок / Т. Н. Патрушева, А. А. Захаров, Е. В. Грачева, Е. Миронов, С. Слюньков // Доклады конф. КГТУ Ультрадисперсные материалы. – 1999. С. 130–132.
119. Чураев, Н. В. Прогноз условий смачиваемости на основе изотерм расклинивающего давления / Н. В. Чураев, В. Д. Соболев // Коллоидный журнал. – 1995. Т. 57. № 6. С. 888–896.
120. Chu, X. Structure and stability of thin liquid films / X. Chu // J. Chem. Phys. – 1995. V.103. № 15. С. 6653–6661.
121. Дерягин, Б. В. Строго термодинамическая теория смачивания, капиллярной конденсации / Б. В. Дерягин // Коллоидный журнал. – 1993. Т. 55, № 5. С. 5861.
122. Болдырев, В. В. Реакционная способность твердых веществ / В. В. Болдырев // Новосибирск: СО РАН. – 1997. 157 с.
123. Mohamed, A. Kinetic and thermodynamic study of nonisothermal decomposition of cobalt malonate dehydrate and cobalt hydrogen malonate dehydrate / Mohamed A. Mohamed, Andrew K. Galwey, Samih A. Halawy // Thermochim acta. – 2000. V.346. P. 91– 103.
124. Langbin, H. Thermal decomposition of freeze-dried μ -oxo-carboxilates of manganese and iron / H. Langbin, S. Christen, G. Bonsdorf // Termochim. Acta. – 1999. V. 327. P. 173–180.
125. Хюккель, Е. Успехи химии / Е. Хюккель // 1936. № 5. С. 589.
126. Сиджвик, И. В. Природа связей в химических соединениях/ И. В. Сиджвик // Л.: ОНТИ Хим.теорет. – 1936.
127. Слащинин, Г. А. Термокаталитические превращения древесины осины в присутствии водяного пара / Г. А. Слащинин // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Красноярск. – 1990. 109 с.
128. Бохонов, Б. Б. Исследование термического разложения фармакопейных карбоксилатов висмута/ Б. Б. Бохонов, Ю. М. Юхин, А. В.

Минина, К. Ю. Михайлов // Новые химические системы и процессы в медицине: Матер. межрегион. научно-практич. конф. Новосибирск. – 2002. С. 147–150.

129. 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.

130. Das, R. N. Chemical synthesis of nanocrystalline ZrTiPbO_x with using tartrate as a precursor / R. N. Das, P. Pramanik // Mater. Lett. – 1999. v. 40. № 6. P. 251–254.

131. Kulkarni, A. K. Dependence of thin film In-Sn-O resistance from grain dimensions and orientation / A. K. Kulkarni // Thin Solid Films. – 1999. 345. 2. С. 273 - 277.

132. Zhao, J. A bilayer organic light-emitting diode using flexible ITO anode, / J. Zhao, S. Xie, Sh. Han, Zh. Yang, L. Ye // Phys. status solidi. A. – 2001.184. № 1. С. 233-238.

133. Salehi, A. Irradiation damages in In-Sn-O films after sintering on the air / A. Salehi // Thin Solid Films. – 1999. 338. № 1-2. С. 197-200.

134. Борисенко А. И. Тонкие неорганические пленки в микроэлектронике : науч. изд. / А. И. Борисенко, В. В. Новиков, Н. Е. Приходько. – Л.: Наука, 1982. – 132 с.

135. Shang-Chou Chang Low-pressure H_2/N_2 annealing on indium tin oxide film / Shang-Chou Chang // Microelectronics Journal 38 (2007) 1220–1225.

136. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента химической технологии: Учеб. пособие для хим. – технол. спец. вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1985.-327 с.

137. D. H. O’Neil,¹ A. Walsh,² R. M. J. Jacobs,³ V. L. Kuznetsov,¹ R. G. Egdell,¹ and P. P. Edwards¹ Experimental and density-functional study of the electronic structure of $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ // PHYSICAL REVIEW B 81, 085110 2010

138. Однодворцев М. Технология струйно-факельного напыления масочного слоя // Компоненты и технологии. 2005. № 3. С. 15.
139. Chen Kongfa, Lu Zhe, Ai Na, Fabrication and performance of anode-supported YSZ films by slurry spin coating // Solid State Ionics. 2007. 177. № 39-40. С. 3455-3460.
140. Пул Ч., Оуэн Ф. Нанотехнологии: Пер. с англ. М.: Техносфера, 2005–334 с.
141. Bruce R. W. Yttria-stabilized zirconia feed material: Пат. 6284691 США, МПК{7} С 04 В 35/48; General Electric Co., № 09/491567; Заявл. 26.01.2000; Опубл. 04.09.2001; НПК 501/103
142. Zhu Q., Fan B. Low temperature sintering of 8YSZ electrolyte film for intermediate temperature solid oxide fuel cells // Solid State Ionics. 2005. 176, № 9–10. С. 889–894.
143. Грязнов Р. В. Технология и свойства тонкопленочных материалов ZrO_2-SiO_2 . канд. техн. наук Политехн. ун-т, Томск, 2003. - 21 с.
144. Шульпеков А. М., Борило Л. П., Турецкова О. В. Физико-химические процессы формирования и свойства тонкопленочных материалов на основе оксидов циркония и элементов триады железа // Химия в интересах устойчив. развития. - 2002. - 10, № 6. - С. 801–803
145. Кржижановский Р. Е., Штерн З. Ю. Теплофизические свойства неметаллических материалов Л.: Энергия. 1973–333 с.