

2. Глушак, Б. Л. Исследование прочности материалов при динамических нагрузках / Б. Л. Глушак, В. Ф. Куропатенко, С. А. Новиков. – Новосибирск : Наука, Сибир. отд-ние, 1992. – 295 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ TiO_2 , SiO_2 И ZrO_2 ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПЛЕНОК

П. С. Яночкин, М. И. Москвичев, А. С. Русыкин

Учреждение образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины», Республика Беларусь

Научный руководитель В. Е. Гайшун

Введение. Применение оптических приборов в различных областях науки и техники обуславливает повышенный интерес к материалам, в том числе и к тонким пленкам, которые используются для создания этих сложных устройств [1]. Одним из методов синтеза тонкопленочных покрытий является золь-гель технология, которая привлекательна не только возможностью получения покрытий, удовлетворяющих требованиям, которые выдвигает современное приборостроение, но и своей экономичностью, так как процесс формирования покрытий данным методом является менее энергозатратным по сравнению с другими технологиями и не требует наличия сложного и дорогостоящего оборудования [2].

Направленность данной работы определил тот факт, что любое изменение технологии получения тонких пленок обуславливает их финальные свойства. По этой причине было исследовано влияние температуры обработки золь-гель покрытий на их толщину и коэффициенты преломления, а также выполнено исследование морфологии поверхности части сформированных пленок.

Методика эксперимента и его результаты. Пленкообразующие растворы для получения исследуемых покрытий были приготовлены из изопророксида и этоксида титана, циркония и кремния. Методика синтеза данных золь-гелей включала в себя смешивание необходимого количества этоксида титана, пропоксида циркония и ТЭОСа с требуемым количеством изопропилового спирта, далее раствор подвергался перемешиванию и добавлению в полученную смесь концентрированной азотной кислоты.

Все исследуемые покрытия были сформированы методом центрифугирования при скорости вращения 2500 об/мин с использованием установки для прецизионного нанесения пленок APOGEE. Термообработка образцов проводилась в муфельной печи, выдержка при каждой температуре составляла 30 мин.

После получения покрытий были исследованы их оптические свойства: с помощью быстродействующего лазерного эллипсометра «ЛЭФ-757» измерены показатели преломления и толщина сформированных образцов. В рамках исследования проследили зависимость толщины и показателей преломления полученных пленок от температуры их обработки (табл. 1–3).

Таблица 1

Коэффициент преломления и толщина $\text{ZrO}_2\text{-Ti}^{3+}$ покрытий

Температура обработки, °С	Коэффициент преломления	Толщина, нм
200	1,92	157,5
300	2,00	144,8

Окончание табл. 1

Температура обработки, °С	Коэффициент преломления	Толщина, нм
400	1,97	144,0
500	1,87	123,0
600	1,83	98,4
700	1,82	96,8
800	1,8	88,7

Таблица 2

Коэффициент преломления и толщина TiO₂ покрытий

Температура обработки, °С	Коэффициент преломления	Толщина, нм
200	1,97	139,0
300	1,99	132,6
400	2,12	131,1
500	2,15	117,9
600	2,14	92,5
700	2,11	90,9
800	2,09	86,0

Таблица 3

Коэффициент преломления и толщина SiO₂ покрытий

Температура обработки, °С	Коэффициент преломления	Толщина, нм
200	1,47	333,5
300	1,46	330,1
400	1,43	307,8
500	1,39	304,8
600	1,37	302,0
700	1,37	301,7
800	1,37	301,3

Результаты исследования показывают, что значение коэффициента преломления пленок на основе ZrO₂-Ti³⁺ изначально увеличивается с повышением температуры отжига до 300–400 °С, при данной температуре он достигает максимального значения $n = 2,0$. Дальнейший рост температуры приводит к снижению коэффициента преломления до $n = 1,8$ (при 800 °С). Это связано с формированием структуры ZrO₂-Ti³⁺ покрытия, которое происходит при температуре обработки свыше 400 °С. Схожая зависимость проявляется и у пленок на основе TiO₂: при температуре 600 °С происходит начальный переход кристаллической структуры матрицы от анатаза и брукита к рутилу, что способствует изменению коэффициента преломления, максимальное значение которого для данных покрытий составило $n = 2,15$ при 500 °С. В пленках на основе SiO₂ коэффициент преломления изменяется от $n = 1,47$ до стандартного для SiO₂ покрытий значения $n = 1,37$. Основываясь на полученных данных

(см. табл. 3), можно сделать вывод о том, что после удаления из покрытия всех продуктов реакции сформировалась устойчивая матрица на основе оксида кремния (при температуре 550–600 °С), коэффициент преломления с дальнейшим увеличением температуры отжига остается постоянным.

При оценке влияния температуры обработки на толщину всех полученных покрытий можно заключить, что при увеличении температуры отжига происходит уплотнение покрытия и формирование кристаллической структуры, так как наблюдается уменьшение толщины получаемых пленок. Покрытия на основе диоксида кремния характеризуются большей толщиной по сравнению с ZrO_2-Ti^{3+} и TiO_2 пленками. Толщина SiO_2 покрытий резко уменьшается от 333,5 нм (при 200 °С) до 307,8 нм (при 400 °С), при этом в дальнейшем практически не изменяется (см. табл. 3), что связано с окончательным формированием матрицы оксида кремния и выходом всех растворителей из покрытия.

В ходе работы были сформированы золь-гель пленки на основе TiO_2 и ZrO_2-Ti^{3+} , легированные наночастицами серебра и ионами церия. Формирование данных покрытий на подложке было выполнено методом центрифугирования с последующей термообработкой при температуре 500 °С. Были измерены толщина и коэффициенты преломления полученных покрытий. Состав пленок и результаты измерения представлены в табл. 4.

Таблица 4

**Коэффициент преломления и толщина покрытий,
легированных церием и серебром**

Состав	Коэффициент преломления	Толщина покрытия, нм
$TiO_2 + Ce(1 \%)$	2,24	111,0
$TiO_2 + Ce(1 \%) + Ag(0,5 \%)$	1,99	113,6
$ZrO_2-Ti_3 + Ce(1 \%)$	2,04	124,5

Полученные данные иллюстрируют, что введение наночастиц серебра и ионов церия не оказывает влияния на толщину формируемых покрытий. Добавление ионов церия приводит к увеличению коэффициента преломления получаемых покрытий на 3–5 % для всех исследуемых матриц.

С использованием сканирующего зондового микроскопа «Solver P47 PRO» было проведено исследование морфологии поверхности пленок, легированных наночастицами серебра и ионами церия. Результаты исследования поверхности полученных покрытий представлены на рис. 1–3.

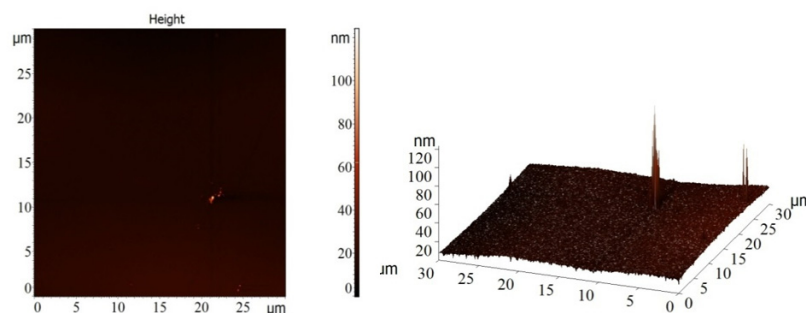


Рис. 1. Поверхность TiO_2 покрытия, содержащего 1 мас. % Се

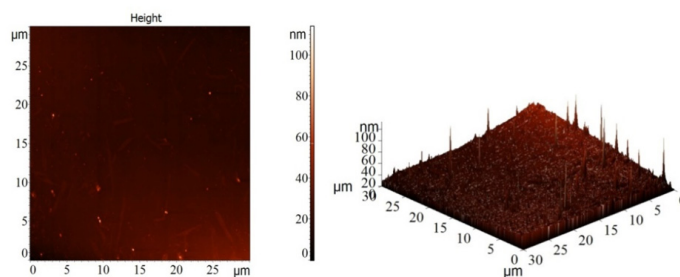


Рис. 2. Поверхность TiO_2 покрытия, содержащего 0,5 мас. % Ag и 1 мас. % Ce

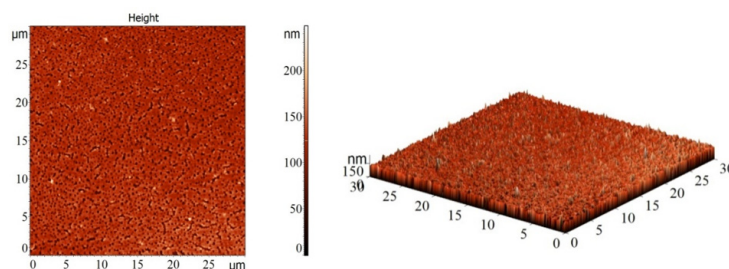


Рис. 3. Поверхность $\text{ZrO}_2\text{-Ti}_3$ покрытия, содержащего 1 мас. % Ce

Исследование морфологии поверхности легированных TiO_2 покрытий указывает на однородность и гладкость поверхности. Поверхность покрытия $\text{ZrO}_2\text{-Ti}^{3+} + \text{Ce}(1\%)$ характеризуется наличием пор размером 0,3–0,5 нм по всей поверхности покрытия.

Заключение. Сформированы различные тонкопленочные композиции на основе органических соединений кремния, титана и циркония. Измерены толщина и коэффициенты преломления полученных покрытий, исследована их зависимость от температуры термообработки, выполнено исследование морфологии поверхностей части сформированных пленок.

Полученные в результате работы данные будут использоваться для дальнейшего изучения оптических и структурных свойств тонкопленочных золь-гель покрытий.

Литература

1. Шабанова, Н. А. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем / Н. А. Шабанова, П. Д. Саркисов. – М. : Бинوم. Лаб. знаний, 2012. – 238 с.
2. Кашапов, Н. Ф. Вакуумные технологии нанесения функциональных покрытий / Н. Ф. Кашапов, Г. С. Лучкин, А. Г. Лучкин // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2010. – № 2. – С. 340–345.