

УДК 681.587.712.002:66.01

## ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СТРУКТУР ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

**Е.Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ, А.А. БОЙКО, А.А. АЛЕКСЕЕНКО**

*Учреждение образования «Гомельский государственный  
технический университет имени П.О. Сухого»,  
Республика Беларусь*

**Д.Л. КОВАЛЕНКО, И.П. КРАВЧЕНКО**

*Учреждение образования «Гомельский государственный  
университет имени Ф. Скорины», Республика Беларусь*

**Введение.** Несмотря на значительный прогресс в технологии нанесения тонких пленок золь-гель методом [1-5], относительно мало исследований посвящено разработке физико-химических основ процесса получения легированных силикатных пленок сложного состава [6-8]. Практически нет работ, касающихся изучения физико-химических особенностей низкотемпературного формирования функциональных оптических покрытий центробежным способом (*spin-coating*) на подложках различной геометрии. Важным, по нашему мнению, является понимание закономерностей осаждения многокомпонентных малодефектных структур на заготовках очковых линз, применяемых в офтальмологии.

Способ центробежного нанесения пленки отличается от способа вытягивания из раствора (*dip-coating*) тем, что осаждающийся слой формируется путем растекания под действием центробежных сил. Основными факторами, определяющими впоследствии толщину и гомогенность формируемых SiO<sub>2</sub>-слоев, являются плотность и пленкообразующие свойства исходного золя [3].

К пленкообразующим материалам, обеспечивающим получение физически и оптически однородных пленок из растворов гидролизующихся соединений, могут быть предъявлены следующие требования [3]:

- растворение в достаточно широких пределах в органических полярных жидкостях;
- легкий гидролиз в присутствии незначительных количеств воды;
- распад в результате гидролиза на нерастворимые составляющие и на летучие, легко удаляемые с поверхности продукта гидролиза;
- образование при гидролизе окислов, которые должны, по возможности, легко и полностью подвергаться дегидратации при сравнительно низких температурах;
- обеспечение хорошей адгезии пленок к поверхности подложки.

Введение в состав пленкообразующих растворов прекурсоров стеклообразующих оксидов (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) приводит к снижению температуры формования сплошных покрытий, однако, в некоторых случаях, уменьшает их химическую стабильность и механическую прочность [8].

**Цель работы.** Изучение коллоидно-химических особенностей пленкообразующих растворов, структуры и спектральных характеристик силикатных многокомпонентных покрытий, формируемых центробежным способом.

**Методика эксперимента.** Для исследования влияния состава пленкообразующего раствора (ПОР) на коллоидно-химические свойства формируемых золей и параметры получаемых золь-гель покрытий, были приготовлены ПОР нескольких составов на основе тетраэтилортосиликата (ТЭОС), этанола и раствора HCl. Методика приготовления состоит в следующем: требуемое количество ТЭОС заливают абсолютным этиловым спиртом. Затем, при перемешивании, добавляют раствор соляной кислоты. При этом происходит нагрев смеси до температуры  $\sim 50$  °С. После завершения процесса гидролиза температуру золя доводят до комнатной. Для созревания ПОР его выдерживают при температуре окружающей среды ( $22-25$  °С) в течение 3–5 дней. По изменению вязкости, в зависимости от времени созревания, определяют стабильность ПОР и его пригодность для последующего процесса нанесения пленок. Эксперименты проводили на чистых золях и полукolloидных растворах, содержащих ионы красящих оксидов и прекурсоры стеклообразователей. Составы приготовленных коллоидных систем ( $T = 25$  °С) приведены в таблице.

Таблица

Составы исследуемых коллоидных систем для нанесения пленок

Обозначения	Состав исходного раствора	Соотношение компонентов	pH	Примечания
SiO <sub>2</sub> –2	$Si(OC_2H_5)_4:H_2O:HCl$	1:2:0,1	2,5-3	Не пригоден
SiO <sub>2</sub> –4	$Si(OC_2H_5)_4:H_2O:HCl$	1:4:0,1	2,5-3	Пригоден для нанесения пленок с 1-х по 24-е сутки
SiO <sub>2</sub> –6	$Si(OC_2H_5)_4:H_2O:HCl$	1:6:0,1	2,5-3	Пригоден для нанесения пленок с 3-х по 10-е сутки
SiO <sub>2</sub> –10	$Si(OC_2H_5)_4:H_2O:HCl$	1:10:0,1	2,5-3	Не пригоден
SiO <sub>2</sub> –Co	$Si(OC_2H_5)_4:H_2O:HCl + Co(NO_3)_2$	1:6:0,1 + 10 мас.%	3,0	Пригоден для нанесения пленок с 3-х по 8-е сутки
SiO <sub>2</sub> –Co–B	$Si(OC_2H_5)_4:H_2O:HCl + (Co(NO_3)_2, H_3BO_3)$	1:6:0,1 + 10 мас.%, 1 мас.%	3,5	Пригоден для нанесения пленок с 3-х по 7-е сутки
SiO <sub>2</sub> –Mn–B	$Si(OC_2H_5)_4:H_2O:HCl + (Mn(NO_3)_3, H_3BO_3)$	1:6:0,1 + 10 мас.%, 1 мас.%	3,5	Пригоден для нанесения пленок с 3-х по 7-е сутки

Вязкость золей в диапазоне 0,5-10 мм<sup>2</sup>/с измеряли с помощью вискозиметра ВПЖ-1 (суммарная погрешность составляла 0,5 %), вязкость в диапазоне от 10 до 100 мм<sup>2</sup>/с – на ВПЖ-2 (суммарная погрешность составляла 1...1,5 %) [9].

Реологические свойства коллоидов кремнезема изучали с помощью ротационного вискозиметра «Rheotest 2.1» (Германия) с использованием цилиндрической системы в диапазоне скоростей сдвига от 9 до 1320,0 с<sup>-1</sup>. Реограммы регистрировались с помощью самописца «Line Recorder TZ 4620» и обрабатывались на ПЭВМ с помощью программы «Origin 6.0».

Эксперименты по нанесению золь-гель пленок проводили на установке для химического просветления деталей СП-150У.

Термообработку пленок осуществляли на воздухе в муфельной печи типа СНОЛ-1,6,2,5.1/9-И4 (ТУ 16-681.051-84) путем нагрева образцов до температуры 500 °С со

скоростью 0,3 °С/с и охлаждения до комнатной температуры со скоростью 0,5 °С/с. Время выдержки с нанесенной на подложку золь-гель пленкой составляло 15 мин при температуре 500 °С.

Полученные образцы исследовались методами оптической спектроскопии в видимой и ИК-области спектра, рентгеновской дифракции и профилометрии.

Контроль толщины пленок проводился на профилографе-профилометре (модель 201). Для измерения толщины пленки наносились на зеркально полированные пластины кремния. В свеженанесенных пленках путем скрайбирования пластиковым ножом были сформированы ступеньки. Профилограммы снимались после термообработки при 500 °С в течение 15 мин.

Спектроскопические свойства пленок анализировались в диапазоне длин волн 5–25 мкм при помощи двухканального спектрофотометра SPECORD-75IR, а в диапазоне 0,35–1 мкм – на спектрофотометре СФ-26.

Прозрачность кремния в инфракрасной области составляла порядка 50 %, что позволило использовать зеркально полированные кремниевые пластины КЭФ 4.5 толщиной 0,45 мм в качестве подложек для снятия ИК-спектров сформированных на их поверхности пленок. Для исключения из спектра полос поглощения подложки в канале сравнения устанавливалась чистая пластина кремния.

Для снятия спектров поглощения пленок в видимой области использовались покрытия, нанесенные на стандартные предметные стекла. Погрешность измерений составляла около 1 %.

**Экспериментальные результаты и их обсуждение.** Установлено, что при выдержке чистых зольей, полученных при соотношении ТЭОС/вода  $> 4$ , в течение месяца их кинематическая вязкость значительно изменяется (рис. 1). Для зольей, полученных при соотношении ТЭОС/вода  $< 4$ , проходит только частичный гидролиз ТЭОС, концентрация частиц в коллоидной системе мала и вязкость практически не меняется со временем (кривая 1, рис. 1). При выдержке зольей с мольным соотношением ТЭОС/вода  $> 4$  (кривые 2-4, рис. 1) после восьми суток выдержки в результате необратимых процессов поликонденсации кинематическая вязкость начинает расти, золь загустевает и становится не пригоден для дальнейшего использования в качестве ПОР. После 16–20 суток выдержки ПОР превращается в гелеобразную массу.

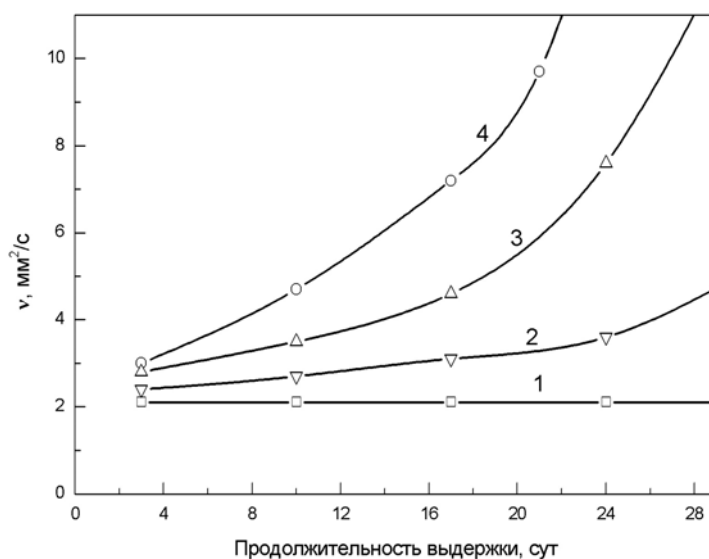


Рис. 1. Зависимость кинематической вязкости зольей от длительности выдержки для образцов: 1 – SiO<sub>2</sub>-2; 2 – SiO<sub>2</sub>-4; 3 – SiO<sub>2</sub>-6; 4 – SiO<sub>2</sub>-10

Введение солей в состав золя приводит к незначительному изменению вязкости, однако влияет на скорость созревания и длительность их хранения. Созревание раствора происходит в первые двое-трое суток, вязкость при этом резко возрастает в результате реакций гидролиза и поликонденсации, а затем стабилизируется на определенном уровне. Добавление прекурсоров стеклообразующих оксидов ( $H_3BO_3$ ,  $H_3PO_4$ ) приводит к изменению вязкости и устойчивости ПОР во времени (рис. 2). На графике зависимости ПОР от времени выдержки можно выделить три участка: 1-й – зона гидролиза и конденсации, в которой происходит резкое увеличение вязкости; 2-й – зона относительной стабильности вязкости (рабочая зона) и 3-й участок – зона начала загустевания (гелеобразования) ПОР, в которой использование коллоидных систем для нанесения покрытий становится проблематичной и даже невозможной задачей (кривая 3, рис. 2).

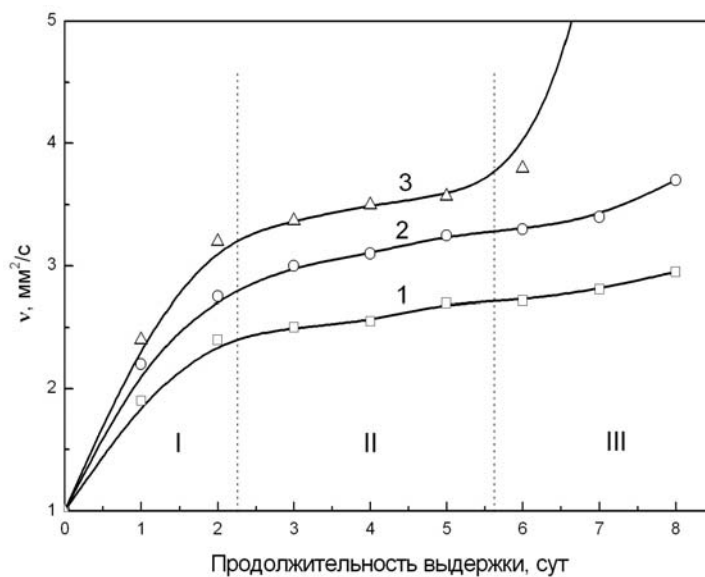


Рис. 2. Зависимость вязкости ПОР от времени выдержки: 1 – чистый золь  $SiO_2$ -6; 2 – ПОР  $SiO_2$ -Co; 3 – ПОР  $SiO_2$ -Co-B

Таким образом, из анализа рис. 1 и рис. 2 можно сделать заключение, что наиболее приемлемым соотношением для приготовления ПОР, с точки зрения его стабильности и пригодности для нанесения в реальных условиях, является соотношение ТЭОС/вода при гидролизе, равное 1: 4-6, а временным промежутком, оптимальным для использования коллоида в качестве ПОР, является период с третьих по шестые сутки хранения.

Для более подробного изучения поведения сложных коллоидных систем, содержащих одновременно гидролизат ТЭОС, ионы красящих оксидов и прекурсоры оксидов-стеклообразователей, были проведены исследования их динамической вязкости в зависимости от скорости сдвига и времени хранения. Реограммы коллоидных систем, изготовленных для формирования пленок состава  $SiO_2$ ,  $SiO_2 : CoO : B_2O_3$  и  $SiO_2 : Mn_2O_3 : B_2O_3$  при соотношении ТЭОС :  $H_2O = 1 : 6$  и полученных после выдержки ПОР при  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 и 20 суток хранения, приведены на рис. 3.

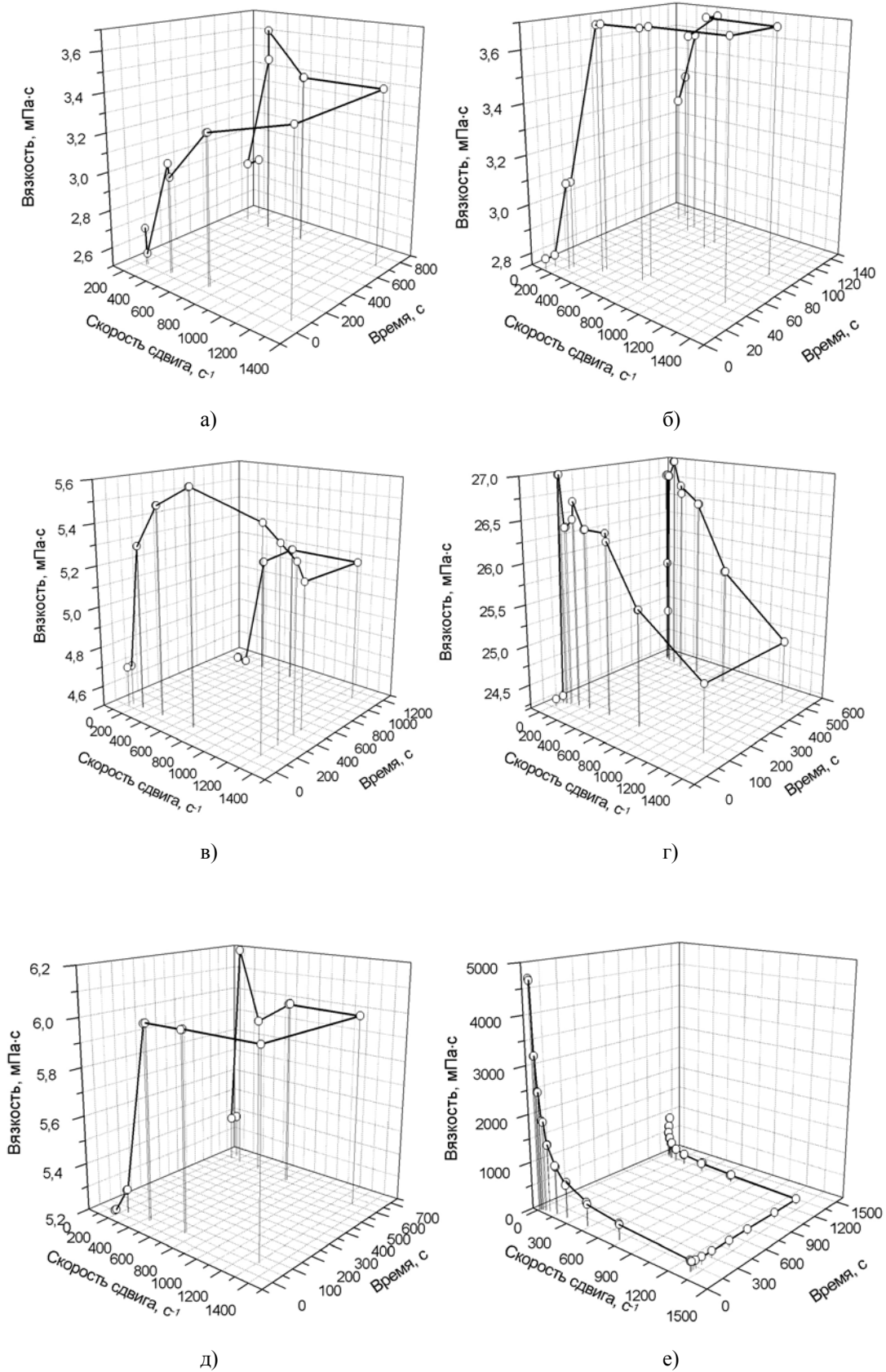


Рис. 3. Реограммы зависимости вязкости зелей ПОР от скорости сдвига и времени: а –  $\text{SiO}_2\text{-6}$  (5 суток); б –  $\text{SiO}_2\text{-6}$  (20 суток); в –  $\text{SiO}_2\text{-Co-B}$  (5 суток); г –  $\text{SiO}_2\text{-Co-B}$  (20 суток); д –  $\text{SiO}_2\text{-Mn-B}$  (5 суток); е –  $\text{SiO}_2\text{-Mn-B}$  (20 суток)

Из рассмотрения реограмм системы  $SiO_2$ -6 (рис. 3 а и 3 б) можно сделать заключение, что начальная вязкость золей составляет 2,6–2,8 мПа·с, а увеличение скорости сдвига вплоть до  $1320 \text{ с}^{-1}$  приводит к незначительному росту вязкости (до 3,2–3,6 мПа·с,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Характер изменения вязкости от скорости сдвига близок к поведению, описываемому уравнением Ньютона [10]. Хранение коллоида  $SiO_2$  в течение двадцати дней не приводит к значительному изменению устойчивости системы, которая не проявляет тенденции к самопроизвольному структурированию в этом диапазоне времени.

Начальная вязкость системы  $SiO_2$ -Co-B (рис. 3 в) несколько выше, чем у чистого золя (4,7 мПа·с), что связано с наличием в системе ионов  $Co^{2+}$  и  $BO_3^-$ . Диапазон изменения вязкости при увеличении скорости сдвига составляет 4,6–5,5 мПа·с и вязкость незначительно зависит от скорости сдвига. Однако, после хранения ПОР в течение 20 суток происходит увеличение вязкости, которое определяется, скорее всего, формированием агрегатов и пространственно-ориентированных комплексов поликремниевой кислоты в коллоидной системе (24–27 мПа·с, рис. 3 г). Увеличение скорости сдвига приводит к незначительному уменьшению вязкости, по-видимому, вследствие того, что структурные образования в системе являются достаточно прочными и не разрушаются. При уменьшении скорости сдвига коллоидная система приходит в свое первоначальное состояние. Необходимо заметить, что ПОР с такими высокими значениями вязкости не пригоден для нанесения оптически однородных покрытий.

В системе  $SiO_2$ -Mn-B с течением времени также происходят структурные изменения (рис. 3 д и 3 е). При выдержке коллоида около 5 суток вязкость системы составляет 5,2–6,2 мПа·с при изменении скорости сдвига в интервале от 0 до  $1320 \text{ с}^{-1}$ , а при хранении в течение 20 суток вязкость резко растет и достигает 5000 мПа·с (рис. 3 е). При увеличении скорости сдвига до  $1320 \text{ с}^{-1}$  вязкость падает, однако сформированные в системе агломераты и, возможно, полимерные образования не дезагрегируются полностью и вязкость системы  $SiO_2$ -Mn-B (рис. 3 е) составляет порядка 1000 мПа·с, что также препятствует ее применению в качестве ПОР для формирования покрытий.

*Влияние мольного отношения  $H_2O : TЭОС$  и условий нанесения ПОР на толщину покрытий.* Интенсивность окраски оксидных пленок существенно зависит от концентрации легирующих компонентов и толщины пленок. Основными параметрами, влияющими на толщину золь-гель покрытий, формируемых методом центрифугирования, являются вязкость пленкообразующего раствора и частота вращения подложки [5]. Так, было установлено [3], что вязкость раствора в сильной степени зависит от мольного отношения  $H_2O : TЭОС$  и концентрации растворителя. Поэтому для получения однородных пленок требуемой толщины необходимо было установить корреляцию между физико-химическими параметрами коллоидного раствора и скоростью вращения подложки.

С целью получения однородных пленок на очковых линзах анализировалось влияние условий нанесения ПОР (частоты вращения подложки) на толщину и однородность формируемых пленок. Существенным фактором, также влияющим на однородность покрытий, является время вращения детали с нанесенной пленкой [5]. В зависимости от диаметра образца было определено оптимальное значение времени вращения – 10..30 с. При этом разброс толщины синтезируемых покрытий при выбранных режимах их формирования составлял менее 5 %. На рис. 4 приведена зависимость толщины от скорости вращения для пленок, полученных из золя с мольным

отношением  $H_2O : TЭОС$ , равным 6 и обработанных при температурах  $60^\circ$  и  $500^\circ C$  в течение 15 минут.

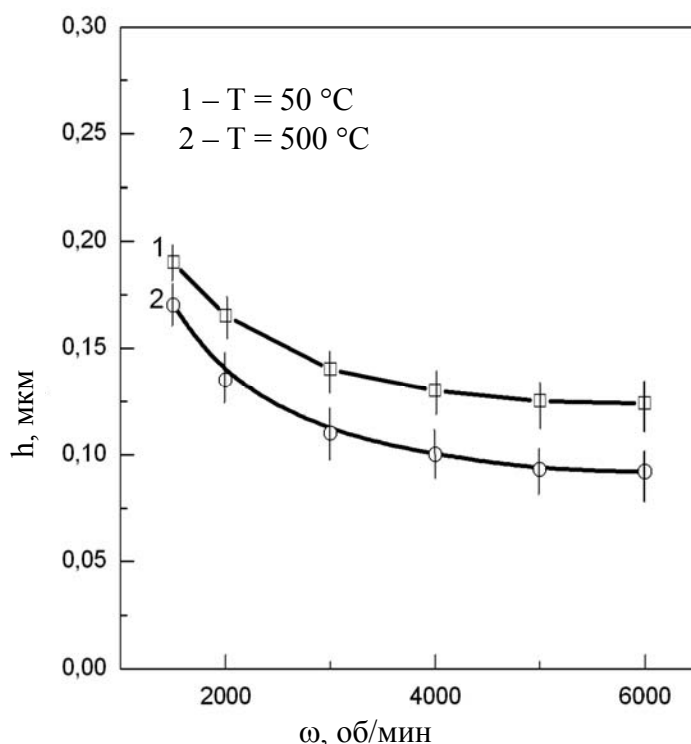


Рис. 4. Зависимость толщины пленки от скорости вращения подложки для золя с мольным соотношением  $H_2O : TЭОС = 6$

Таким образом, найдена корреляция между параметрами коллоидного раствора, скоростью вращения детали и временем выдержки ПОР. Установлено, что золь-гель пленки, обладающие оптимальной структурной однородностью, могут быть сформированы при скорости вращения подложки порядка 3500 об/мин и времени вращения 15 с. Неоднородность пленки по толщине на подложках диаметром до 100 мм, при нанесении покрытий с учетом установленных оптимальных параметров их формирования, не превышала 5 %.

*Изучение влияния условий термообработки на структурное состояние ЗГП.* Известно, что после нанесения пленкообразующего раствора на подложку покрытие представляет собой кремнекислородную «сетку», сформированную, в основном, мостиковыми связями  $-O-Si-O-$ , содержащую в своем составе также воду и спирт. Причем вода входит в состав пленки как в физически, так и химически связанном состоянии.

Окончательный полный гидролиз протекает в тонком слое на поверхности обрабатываемой детали под влиянием водяных паров окружающей среды. Затем следуют реакции поликонденсации, приводящие к образованию полимолекулярных соединений.

Значительное влияние на структуру золь-гельевых пленок оказывает высокотемпературная обработка, после которой происходит уплотнение пленок и их остекловывание. Процесс термообработки при переходе гель-оксид можно разбить на три стадии [5]:

- полное удаление физически адсорбированной воды и остатков органического растворителя (до 200 °С);
- окончательный гидролиз пленкообразующих растворов, разложение промежуточных продуктов гидролиза и органических остатков (200...600 °С);
- полная дегидратация, окончательное формирование оксида с последующим стеклообразованием в многокомпонентных пленках (выше 500 °С).

Четких границ между этими стадиями провести невозможно. Кроме того, фазово-структурные изменения в пленке зависят от скорости нагрева, конкретного состава исходного ПОР и среды, в которой проводится термообработка.

С целью определения степени влияния температуры отжига на структурное состояние золь-гель покрытий (ЗГП) была сформирована серия образцов, отличающихся температурой финишной обработки. Покрытия наносились на зеркально полированные кварцевые и кремниевые пластины методом центрифугирования, затем подвергались отжигу при температурах 20, 50, 100, 200, 300, 500, 700 и 1000 °С. На всех стадиях термообработки пленки оставались однородными и прозрачными без визуально видимых дефектов.

На рис. 5 приведена зависимость положения максимума пика полосы поглощения связи Si–O–Si ( $1065 \text{ см}^{-1}$ ) от температуры термообработки пленок.

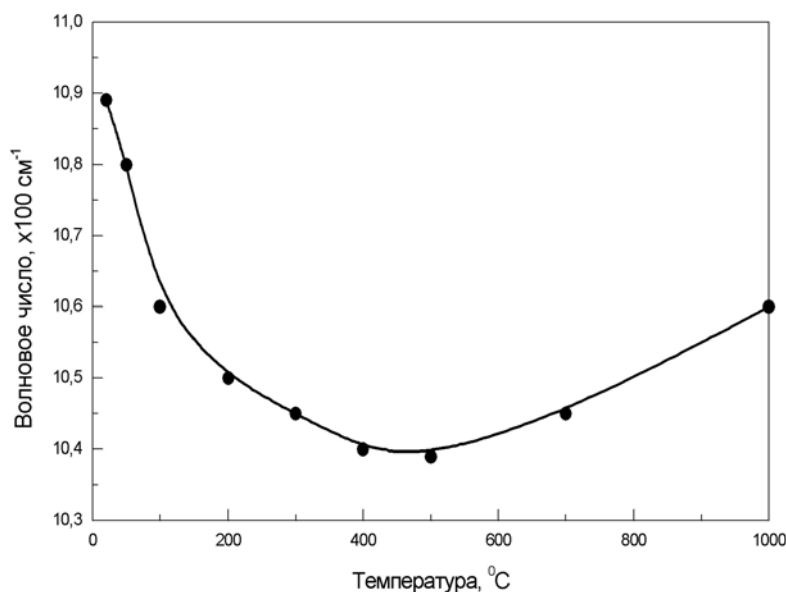


Рис. 5. Динамика изменения положения основного пика поглощения связи Si–O–Si в зависимости от температуры отжига

Изменения в ИК-спектрах, вызванные термообработкой ЗГП, свидетельствуют о существенной зависимости структуры пленок от температуры отжига. Анализ ИК-спектров пропускания позволяет утверждать, что при увеличении температуры обработки до 400 °С из пленки удаляются органика и вода за счет испарения растворителя через поры и окисления органических соединений.

Увеличение относительной интенсивности основной полосы поглощения, относящейся к валентным колебаниям Si–O–Si, и ее сдвиг в высокоэнергетическую область после обработки выше 700 °С, обусловлено, вероятно, стабилизацией внутренней структуры кремнекислородного каркаса в результате термоуплотнения последнего с образованием диоксида кремния, по составу близкого к аморфному кремнезему (при температурах обработки порядка 1000 °С).



Анализ ЗГП методом рентгеноструктурного анализа показал, что независимо от температуры отжига как чистые, так и легированные пленки имеют аморфную структуру.

Таким образом, протекание процессов полимеризации завершается после отжига ЗГП, нанесенных методом центрифугирования, при температуре около 500 °С в течение 15 минут. Достаточно низкая температура отжига пленок, по сравнению с температурой размягчения стекла (580 °С) типа БОК-3, используемого для производства очковых линз, позволяет использовать золь-гель технологию для формирования функциональных окрашенных покрытий на оптических заготовках.

*Оптические свойства.* В результате экспериментов установлено, что введение в ПОР до 20 масс.% нитрата кобальта приводит к образованию пленок темно-коричневого цвета с интенсивной абсорбционной полосой в УФ-области спектра и слабоинтенсивной полосой поглощения при 690 нм (рис. 6). Согласно [11] такой спектр характерен для трехзарядных ионов, обладающих конфигурацией «оптических» электронов  $d^7$ . С увеличением концентрации нитрата кобальта в ПОР поглощение в видимой области растет. При этом данные пленки характеризуются достаточно высокой отражательной способностью.

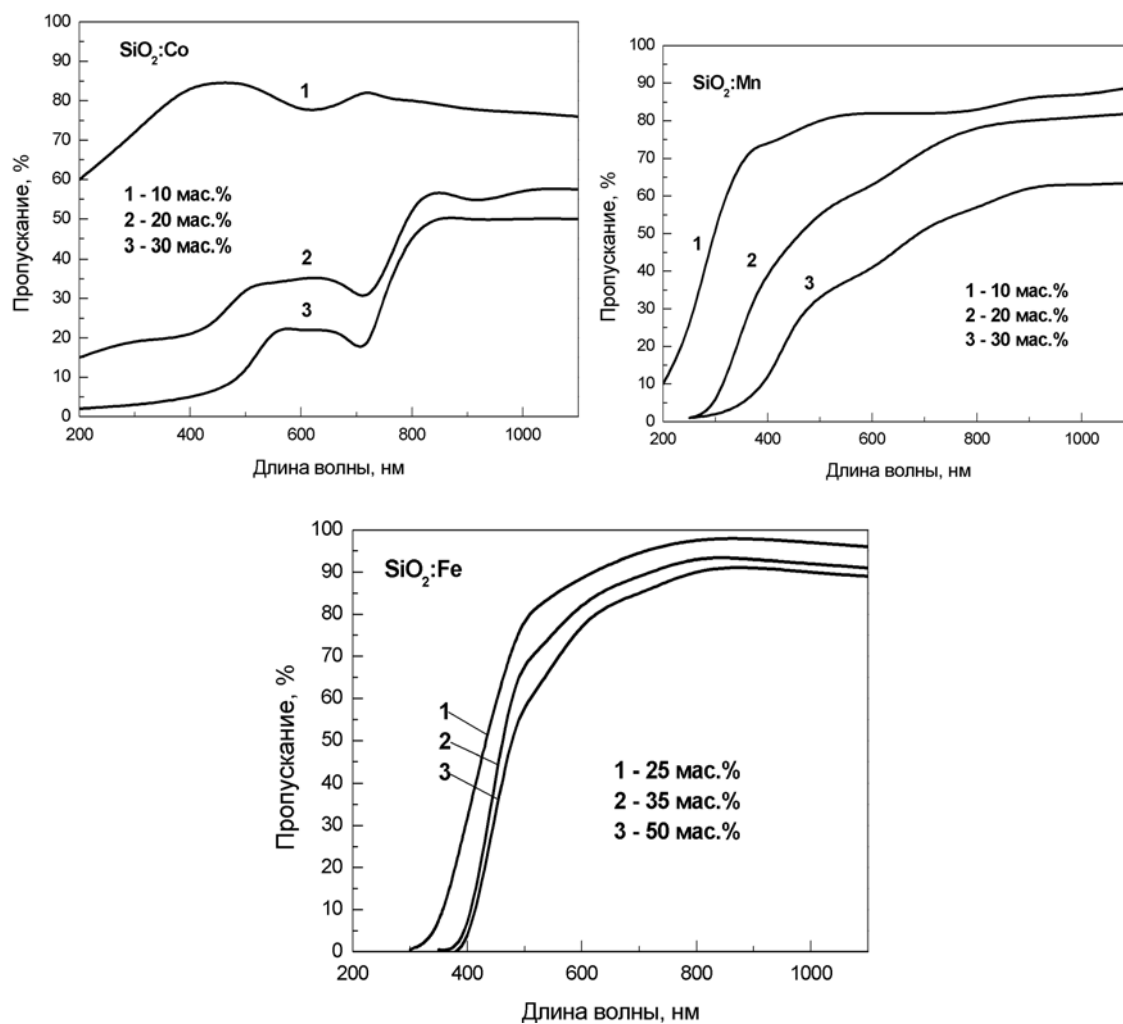


Рис. 6. Спектры пропускания золь-гель пленок, легированных оксидами переходных металлов в зависимости от концентрации нитратов соответствующих оксидов, введенных в кремнезоль

Добавление в ПОР до 20 масс.% нитрата марганца позволило получить покрытия, которые характеризуются ослаблением в видимой области до 50 %. При этом ЗГП, в зависимости от концентрации нитрата марганца в ПОР, имеют коричневый цвет различной интенсивности. Спектр пропускания пленок системы  $SiO_2-Mn$  представлен на рис. 8. Анализ оптического спектра позволяет предположить [11], что шестикоординированный ион  $Mn^{3+}$  имеет  $3d^4$  конфигурацию. Покрытия, содержащие марганец и кобальт, характеризуются частичным отрезанием ультрафиолета, наличием хорошего солнцезащитного эффекта и могут быть использованы на открытом пространстве (в горах, на море) при ярком солнечном свете.

На свойства пленок, легированных оксидами переходных металлов, большое влияние оказывает концентрация борной или фосфорной кислоты в золях, превышающая 6 мас.%. Присутствие бора приводит к существенному улучшению механических и оптических свойств легированных пленок и значительному уменьшению коэффициента отражения Со-содержащих покрытий. В то же самое время оливковый цвет пленок изменяется на светло-голубой при добавлении фосфорной кислоты (рис. 7). Легирование совместно фосфором и солями Мп приводит к формированию бесцветных пленок, что позволяет предположить вхождение оксида в матрицу стекла без фазового разделения.

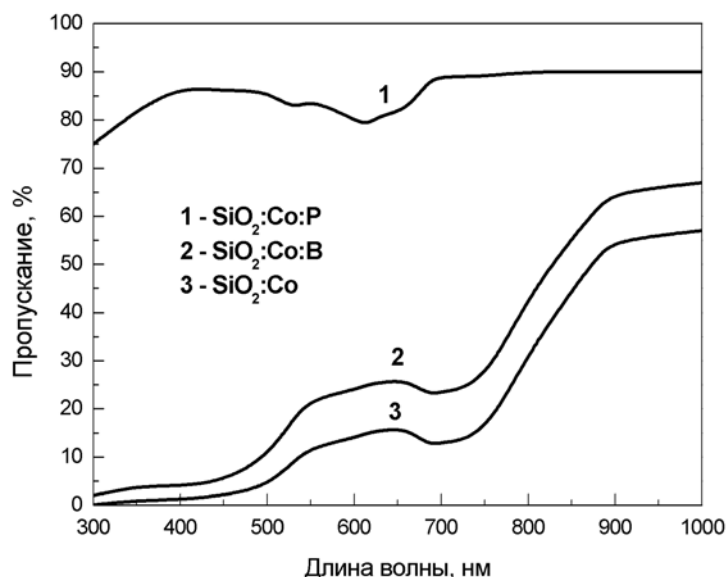


Рис. 7. Спектры пропускания силикатных золь-гель пленок, легированных ионами кобальта: 1 – 30 мас.%  $Co(NO_3)_2$ , 10 мас.%  $H_3PO_4$ ; 2 – 30 мас.%  $Co(NO_3)_2$ , 10 мас.%  $H_3BO_3$ ; 3 – 30 мас.%  $Co(NO_3)_2$

Исследование сегрегации примесей по объему и к поверхности пленок, полученных без модифицирующих стеклообразующих оксидов, показало, что ионы Мп являются мало сегрегирующей примесью, а ионы Со – имеют тенденцию к перемещению в объеме ЗГП и образованию кластеров [11].

Добавление *B* или *P* в систему при осаждении пленок в значительной степени повышает их однородность по толщине. Такое поведение можно объяснить формированием новых химических связей в аморфной кремнеземной матрице. Наибольшие изменения в структурных характеристиках, оптических свойствах и распределении элементов по толщине наблюдалось для Со-содержащих пленок [11].

Введение в ПОР до 35 мас.%  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  приводит к формированию однородных плёнок светло-зелёного цвета после нанесения и от золотистого до

оранжево-красного после термообработки. Окончательный цвет покрытия зависит от концентрации нитрата железа в ПОР [11]. Анализ оптических свойств пленок, легированных оксидом железа в видимом диапазоне (рис. 6), позволил сделать заключение, что, благодаря сильному поглощению в ультрафиолетовой области и низкому пропусканию голубых лучей, очки с таким покрытием могут повышать контрастность удаленных предметов, в особенности на снегу и на воде. Поэтому ЗГП системы  $SiO_2 : Fe$  могут быть рекомендованы для очков, используемых при движении в тумане или ночью (для шоферов, летчиков, моряков и др.), а также при работе с компьютером.

**Заключение.** Проведены реологические исследования кремнеземсодержащих зольей и пленкообразующих растворов на основе смеси гидролизата ТЭОС с нитратами кобальта, марганца и железа, предназначенных для формирования многокомпонентных силикатных пленочных структур. Установлено, что добавление солей  $Co(NO_3)_3$  и  $Mn(NO_3)_2$  в концентрациях выше 10 мас. % совместно с борной кислотой (1,0 мас.%) для создания пленкообразующих растворов приводит к повышению их вязкости и уменьшению стабильности во времени, что подтверждается реограммами созревших зольей и полукolloидных растворов в координатах «скорость сдвига – динамическая вязкость».

На основании проведенных исследований по формированию золь-гель пленок, содержащих оксиды переходных металлов, установлено, что наиболее перспективными функциональными покрытиями на очковых линзах являются кремнеземные структуры, содержащие ионы кобальта, марганца и железа. Тест на механическую прочность таких пленок показал, что они выдерживают истирание резиновым накопчиком с радиусом закругления  $3,5 \cdot 10^{-3}$  м через батистовую прокладку в присутствии спирта при нагрузке 0,3 кг в течение 3000 циклов вращения. При этом покрытия оставались без видимых механических повреждений, что свидетельствует об их соответствии 1 группе прочности по ОСТ 3-6420.

### Список литературы

1. Кэмпбел Д.С. Осаждение тонких пленок химическими методами //В кн. «Технология тонких пленок (справочник) /Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. – Нью-Йорк, 1970. Пер. с англ. /Под. ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолко. – Т.1. – М.: Сов. радио, 1977. – С. 461-490.
2. Шрёдер Х. Осаждение окисных слоев из органических растворов //В кн. «Физика тонких пленок» /Под ред. Г. Хасса и Р.Э. Туна. Пер. с англ. – Т. 5. – М.: Мир, 1972. – С. 84-135.
3. Суйковская Н.В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок. – М.: Химия, 1971. – 200 с.
4. Dislich H. Coatings on Glass //in «Glass Science and Technology» /ed. Acad. Press. N.Y. – 1984. – P. 251-283.
5. Brinker C.J., Hurd A.J., Schunk P.R. et.al. Review of Sol-Gel Thin Films Formation //J. Non-Cryst. Sol. – 1992. – Vol. 147-148. – P. 424-436.
6. Armelao L., Gross S. Sol-Gel Synthesis of Nickel and Cobalt Oxide Nanoclusters in Silica Layers //Proc. Int. Congr. Glass., Edinburg, Scotland, 1-6 July 2001. – Vol. 2 – P. 4-5.

7. Duran A., Fenandez Navarro J.M., Mazon P. and Joglar A. Coloured Coatings Containing Mixed Transition Metal Oxides //J. Non-Cryst. Sol. – 1988. – Vol. 100. – P. 494-500.
8. Tohge N., Matsuda A. and Minami T. Preparation of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> Coating Films by the Sol-Gel Method //Yogyo-Kyokai-Shi. – 1987. – Vol. 95, N2. – P. 182-185.
9. Измерение массы, плотности и вязкости /В.Я. Кузьмин, С.И. Торонин, Ю.В. Тарбеев и др.; Под ред. Ю.В. Тарбеева. – М.: Из-во Стандартов, 1988. – 176 с.
10. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: Учебник для вузов. – 2-е изд. – М.: Химия, 1988. – 464 с.
11. Prokopenko V.S., Gurin V.S., Alexeenko A.A. et.al. Surface Segregation of Transition Metals in Sol-Gel Silica Films //J. Phys. D: Appl. Phys. – 2000. – Vol. 33. – P. 3152-3155.

*Получено 03.09.2003 г.*