

*На правах рукописи*

**НОВИКОВА Юлия Вячеславовна**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ  
ОСАДКОВ И ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА С  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЛАБЫХ ОСНОВАНИЙ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Екатеринбург – 2015

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ Федерального государственного автономного учреждения высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

**Научный руководитель:**

**Катышев Сергей Филиппович**

доктор химических наук, профессор  
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», заведующий кафедрой технологии неорганических веществ

**Официальные оппоненты:**

**Красильников Владимир Николаевич**

доктор химических наук, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, главный научный сотрудник лаборатории неорганического синтеза

**Дунюшкина Лилия Адиевна**

кандидат физико-математических наук, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, старший научный сотрудник лаборатории электрохимического материаловедения

**Ведущая организация:**

ФГБОУ ВПО "Челябинский государственный университет"

Защита состоится «09» декабря 2015 года в 13-00 часов на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 при Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, конференц-зал

Ваши отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, просим высылать по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне ([n.p.kulik@ihite.uran.ru](mailto:n.p.kulik@ihite.uran.ru), факс: +7 (343) 374-59-92)

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 20 и на сайте института по адресу: [http://www.ihite.uran.ru/?page\\_id=5431](http://www.ihite.uran.ru/?page_id=5431).

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук

Н.П. Кулик

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Тонкопленочные покрытия из оксидов металлов являются обширной группой наиболее востребованных материалов в современной микро- и нанoeлектронике. Среди них оксид цинка и сложные композиции на его основе, благодаря своим электрическим, оптическим и газочувствительным свойствам, являются одними из самых перспективных и многофункциональных материалов. Низкоомные пленки ZnO используются для нанесения прозрачных токопроводящих контактов, необходимых для изготовления различных оптоэлектронных устройств. Покрытия, обладающие высоким сопротивлением, применяются для изготовления газовых сенсоров и пьезопреобразователей, резисторов.

В настоящее время делаются попытки расширить область применения пленок оксида цинка путем легирования их различными элементами III группы, в том числе алюминием. Широкий научный интерес вызывает допированный алюминием оксид цинка, являющийся электропроводным материалом с проводимостью p-типа.

Для получения пленок оксида цинка используют, как правило, высокотемпературные и вакуумные технологии. По сравнению с ними метод гомогенного химического осаждения из водных растворов имеет ряд преимуществ - он прост в реализации, дает возможность гибкого управления составом реакционной смеси в ходе синтеза и получения покрытий с требуемой толщиной, структурой и физическими свойствами. Прекурсорами для получения ZnO из водных растворов являются гидроксид цинка и сложные гидроксосоединения, среди которых наиболее известны основные соли – нитраты, карбонаты и др. Но в современной научной литературе практически отсутствует теоретическая база для метода химического осаждения, подбор компонентов ведется эмпирическим путем.

**Целью диссертационной работы** являлось установление физико-химических закономерностей гомогенного осаждения пленок и осадков на основе оксида цинка, а также установление влияния используемых осадителей на структуру и свойства полученных продуктов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие экспериментальные и теоретические задачи:

1. Провести расчет области индивидуального и совместного осаждения гидроксидов цинка и алюминия, изучить влияние слабых брэнстедовских оснований на ионные равновесия в растворе и осуществить научно обоснованный выбор осадителя.

2. Выполнить кинетические исследования осаждения гидроксидов цинка и алюминия слабыми основаниями, изучить влияние компонентов раствора на процесс формирования твердой фазы.
3. Методом химического осаждения из водных растворов получить пленки и осадки на основе оксида цинка.
4. Определить состав, структуру и свойства полученных продуктов, установить их зависимость от природы, свойств используемого осадителя и условий протекания процесса.
5. Исследовать влияние добавки катиона  $Al^{3+}$  на морфологию, микроструктуру, оптические свойства и электропроводность пленок оксида цинка, определить возможные направления практического применения полученных материалов.

### **Научная новизна**

1. Впервые с учетом образования гидроксокомплексов определены условия получения гидроксидов цинка и алюминия из водных растворов, а также найдена область совместного осаждения данных соединений.
2. Предложена методика подбора необходимого осадителя на основании анализа ионных равновесий в системах «катион цинка (алюминия) – слабое основание – вода».
3. Изучены кинетические закономерности зарождения и роста частиц твердой фазы гидроксидов цинка и алюминия при химическом осаждении из водных растворов с помощью органических осадителей - диметилформамида и этилацетата. Установлена зависимость процесса зародышеобразования твердой фазы от накапливающихся в растворе продуктов гидролиза осадителя.
4. Определено влияние природы используемых осадителей: щелочи, диметилформамида, аммиака - на состав и микроструктуру осадков гидроксида цинка.
5. Установлена микроструктура и морфология пленок гидроксида цинка при использовании диметилформамида и тиомочевины в качестве осадителей.
6. Изучено влияние добавки хлорида алюминия в исходный раствор на оптические свойства и электропроводность пленок оксида цинка.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

1. Предложена методика, позволяющая целенаправленно подбирать осадитель для получения продуктов с требуемым набором физических свойств.
2. Найдены условия получения тонкопленочных покрытий оксида цинка, полученных методом химического осаждения из водных растворов с последующей термообработкой.

3. Установлено влияние условий синтеза и используемых осадителей на состав, микроструктуру и морфологию полученных осадков и пленок.

4. Методом химического осаждения из водных растворов с последующей термообработкой изготовлены экспериментальные образцы тонкопленочных покрытий оксида цинка, имеющих перспективу использования в качестве материалов пленочных газовых сенсоров.

#### **Методология и методы исследования**

Теоретико-методологической основой диссертационной работы являются научные труды, посвященные проблемам химического осаждения малорастворимых соединений из водных растворов. Расчет устанавливающихся в растворе ионных равновесий проводили с учетом процессов комплексообразования и влияния слабых брэнстедовских оснований. Для разработки расчетной методики изучалась научная литература, посвященная вопросам взаимодействия слабых оснований в водных растворах. Изменения концентрации веществ в ходе протекания химической реакции исследовали с помощью метода комплексонометрического титрования.

Изучение структуры и свойств полученных продуктов осуществляли методами эллипсометрии, ИК–спектроскопии, электронной и атомно-силовой микроскопии, термического, спектрального и рентгеноструктурного анализа. Для определения полного электрического сопротивления использовался метод импедансной спектроскопии.

#### **Положения диссертации, выносимые на защиту**

1. Результаты расчета областей осаждения гидроксидов цинка и алюминия с учетом образования гидроксокомплексов в щелочной и аммиачной системах.

2. Методика расчета влияния осадителей различной природы на ионные равновесия и образование твердой фазы в системах «катион цинка – осадитель – вода» и «катион алюминия – осадитель – вода».

3. Кинетические закономерности гомогенного химического осаждения гидроксидов цинка и алюминия диметилформамидом и этилацетатом. Определение влияния концентрации осадителя, соли металла и температуры на ход процесса.

4. Результаты исследования микроструктуры, морфологии и состава полученных продуктов в зависимости от выбранного осадителя.

5. Влияние добавки соли алюминия на электропроводность и оптические свойства полученных после термообработки тонкопленочных покрытий оксида цинка. Перспектива использования данных пленок в современных полупроводниковых приборах.

### **Степень достоверности**

Достоверность экспериментально полученных результатов подтверждается их высокой воспроизводимостью, а также отсутствием противоречий законам физической, аналитической, неорганической и органической химии. Исследования состава, структуры и свойств полученных материалов проводили в аттестованных лабораториях и исследовательских центрах с применением промышленного стандартизированного оборудования.

**Личный вклад** автора состоит в анализе литературных данных, выполнении расчетов, подготовке образцов для исследований, обработке экспериментальных данных. Выбор объектов исследования, постановка задач и обсуждение результатов проводились совместно с научным руководителем д.х.н. Катышевым С.Ф. и к.х.н. Миролюбовым В.Р. Рентгенофазовый анализ образцов был выполнен Павлычевым А.Н. (к.ф.-м.н., начальник лаборатории контроля металлов и сплавов ОАО «УЭХК»), термический анализ – Голиком С.В. (ведущий инженер масс-спектрометрической лаборатории ЦЗЛ ОАО «УЭХК»), электронная микроскопия – Николаенко И.В. (к.х.н., ст.н.с. ИХТТ УрО РАН), атомно-силовая микроскопия – Ищенко А.В. (к.ф.-м.н., доцент УрФУ), эллипсометрия – Кочедыковым В.А. (к.х.н., ст.н.с. ИВТЭ УрО РАН). ИК – спектроскопия образцов была проведена совместно с Ельцовым О.С. (к.х.н., доцент УрФУ), импедансная спектроскопия – Бересневым С.М. (н.с. ИВТЭ УрО РАН).

**Апробация работы.** Основные положения и результаты диссертации докладывались и обсуждались на VI конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2011), II Международной Казахстанско-Российская конференции по химии и химической технологии (Казахстан, 2012), VI и VII Всероссийской конференции «Менделеев–2012, 2013» (Санкт – Петербург, 2012, 2013), VII и VIII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» (Иваново, 2012, 2014), IV Международной заочной научно-практической конференции «Научная дискуссия: вопросы физики, химии, биологии» (Москва, 2012), X Международном Курнаковском совещании по физико-химическому анализу (Самара, 2013), XXIII и XXIV Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2013, 2014), VII заочной международной научно-практической конференции «Система управления экологической безопасностью» (Екатеринбург, 2013), III Международной конференции по химии и химической технологии (Ереван, 2013), XX Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых –

ВНКСФ–20 (г. Ижевск, 2014), Первой Международной молодежной научной конференции, посвященной 65-летию основания Физико-технологического института (Екатеринбург, 2014).

**Публикации.** По основным результатам и положениям диссертационных исследований опубликовано 18 печатных работ, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и 15 тезисов докладов и статей в материалах региональных, российских и международных конференций.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав с выводами, заключения и библиографического списка, включающего 224 наименования цитируемой литературы. Работа изложена на 173 страницах, содержит 64 рисунка и 6 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, показана ее научная новизна и практическая значимость. Приведены методы исследования, изложены положения, выносимые на защиту, а также отображена апробация результатов проведенных исследований.

**В первой главе** проведен литературный обзор научных публикаций о свойствах и применении оксида цинка. Рассмотрены существующие методы получения тонкопленочных покрытий и порошков оксида цинка, находящих применение в оптоэлектронике и производстве газочувствительных элементов. В настоящее время интерес вызывает вопрос легирования оксида цинка алюминием с целью улучшения электропроводности материала. Установлено, что большинство способов получения пленок оксида цинка и сложных композиций на его основе требуют наличия сложного оборудования. В связи с этим метод химического осаждения из водных растворов является перспективным благодаря простоте реализации и возможности гибкого управления составом реакционной смеси в ходе синтеза. Отмечено, что данный метод широко используется в химической промышленности для получения гидроксидов, сульфидов и селенидов металлов и может быть реализован в условиях гомо- и гетерогенного осаждения.

Проведен литературный обзор имеющихся публикаций о химических свойствах осадителей, используемых в гомогенном осаждении. Рассмотрено поведение тиомочевины, диметилформамида и гидразин-гидрата в водных растворах, процессы комплексообразования и гидролиза. Выявлено, что в современной научной литературе отсутствует теоретическая база для метода гомогенного осаждения, подбор компонентов раствора ведется эмпирическим путем. Данных о влиянии используемых осадителей на структуру, состав и

свойства продуктов, осажденных из водных растворов, в литературе почти не встречается. До настоящего времени практически отсутствуют исследования механизма протекания химических реакций и влияния компонентов раствора на ход осаждения, а предложенные в литературе частные методики не дают полного научного описания происходящих в системе процессов.

**Во второй главе** описаны характеристики реактивов и материалов, методика приготовления исходных растворов для получения объектов исследования, подготовка стеклянных и ситалловых подложек для осаждения. Описаны экспериментальные методы исследования состава, структуры и свойств полученных пленок и осадков.

Пленки гидроксида цинка получали из щелочного и аммиачного растворов с использованием в качестве осадителей диметилформамида и тиомочевины соответственно. Осаждение проводилось в термостатированных условиях при температуре 40–80 °С в течение 90-180 минут с точностью поддержания  $\pm 0.1^\circ$ .

Получение осадков гидроксида цинка производили по методике гетерогенного осаждения из щелочного раствора и гомогенного осаждения из щелочной и аммиачной ванны. При гомогенном осаждении использовались диметилформамид и тиомочевина.

Структурные исследования образцов осадков и пленок выполнялись методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Xpert PRO MRD типа PW 3040/00 фирмы «Phillips» на вторичном пучке на излучении  $K_\alpha(\text{Cu})$  ( $\lambda = 0.15406$  нм) с фокусировкой по Бреггу-Брентано. Съёмка образцов проводилась в интервале углов  $2\theta$  от  $20^\circ$  до  $80^\circ$  в режиме пошагового сканирования с шагом  $0.026^\circ$ . Точность сканирования 0.01 мм. Идентификация фаз проводилась по картотеке Международного Центра Дифракционных данных (SPCD-ICDD).

ИК-спектроскопические исследования состава осадков проводились на спектрофотометре Bruker Alpha с приставкой НПВО (ZnSe) в диапазоне частот 500–4000  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 2  $\text{см}^{-1}$ .

Исследование поверхности пленок проводилось сканирующим зондовым микроскопом Фемтоскан в режиме резонансной атомно-силовой микроскопии (РАСМ). Использовались кремниевые кантилеверы марки fpN11 с радиусом скругления острия зонда менее 25 нм и резонансной частотой 152 кГц. Погрешность измерения – не более 3%. Обработка и анализ полученных изображений проводились с использованием программного обеспечения ФемтоСкан Онлайн.



Электронно-микроскопический и элементный анализ пленок проводился на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6390LA, оснащенном энергодисперсионным анализатором JED-2300.

Толщину пленок определяли методом лазерной эллипсометрии на эллипсометре ЛЭФ-3М, погрешность показаний при определении углов поворота поляризатора, компенсатора, анализатора и плеч прибора составляла  $\pm 1$  мин.

Термический анализ проводился с использованием термоанализатора Simultaneous DSC-TGA Q Series TM при скорости нагрева  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$ , в атмосфере воздуха, в интервале температур – от комнатной до  $800^{\circ}\text{C}$ .

Поверхностное сопротивление пленок измерялось четырехзондовым методом при помощи тераомметра Е6-13А, где прижимные электроды располагались по вершинам квадрата со стороной 1 см. Исследования проводились при комнатной температуре, омические контакты формировались путем нанесения In-Ga композиции эвтектического состава. Основная погрешность Е6-13А при измерении с линейной шкалой не превышает  $+2.5\%$ . Для определения полного электрического сопротивления использовался метод импедансной спектроскопии с применением электрохимического комплекса IM6 (Zahner Elektrik). Амплитуда синусоидального сигнала составила 10–1000 мВ, диапазон сканирования частоты от 1 МГц до 10 Гц. Исследования проводились при температуре  $25^{\circ}\text{C}$  двух- и четырехзондовым методом измерения импеданса с использованием платиновых и медных контактов. Погрешность измерений составляет не более 1%.

Спектры пропускания покрытий исследовались с помощью спектрофотометра Lambda-35. Скорость сканирования составляла 240 нм/мин, щель монохроматора – 2 нм, погрешность установки длины волны 0.1 нм.

**В третьей главе** приведены результаты расчета граничных условий осаждения гидроксидов цинка и алюминия. Рассчитаны ионные равновесия в системе  $\text{Zn}(\text{Al})^{\text{н+}} - \text{H}_2\text{O} - \text{осадитель}$ .

В водных растворах цинка и алюминий образуют ряд гидроксокомплексов различного состава:  $\text{ZnOH}^+$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2^0$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ,  $\text{AlOH}^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Расчетные уравнения растворимости гидроксидов имеют вид:

$$pS = p\text{PP}_{\text{Zn}(\text{OH})_2} - 2pK_w + 2p\text{H} - p\alpha_{\text{Zn}} \quad (1)$$

$$pS = p\text{PP}_{\text{Al}(\text{OH})_3} - 3pK_w + 3p\text{H} - p\alpha_{\text{Al}} \quad (2)$$

где  $\alpha$  – долевая концентрация соответствующего свободного иона металла в растворе, PP – произведение растворимости,  $K_w$  – ионное произведение воды. Граничные условия образования гидроксидов цинка и алюминия приведены на рисунке 1 в координатах  $pS_{\text{Zn}(\text{OH})_2} = f(p\text{H})$ ,  $pS_{\text{Al}(\text{OH})_3} = f(p\text{H})$ , где pS – показатель растворимости гидроксида с учетом образования гидроксокомплексов.

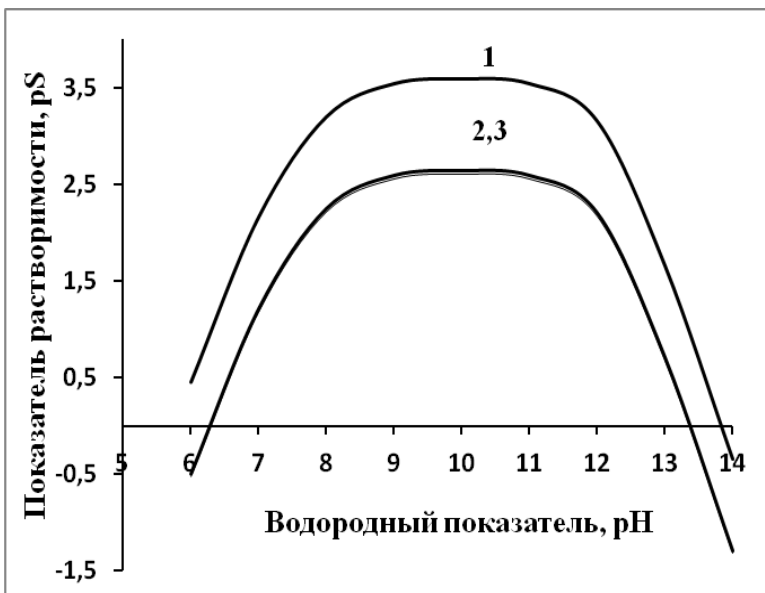


Рисунок 1. Зависимость растворимости  $Zn(OH)_2$  от величины pH. 1—для  $Zn(OH)_2$ , расчет по уравнению (3.10); 2—для  $Zn(OH)_2$  аморфный; 3 – для  $ZnO$

Осаждение гидроксида цинка в кислых растворах происходит при  $pH=6-6.5$ , в щелочной среде – в области значений  $pH=12.5-13$ . Величина pH осаждения гидроксида алюминия в кислых растворах составляет  $pH=3-3.5$ , в щелочной среде образование твердой фазы происходит при  $pH > 11.5$ .

Для теоретического обоснования процесса химического осаждения гидроксида цинка из аммиачных растворов был проведен расчет равновесия в системе  $Zn-NH_3-OH^-$  с учетом образования комплексов состава  $[Zn(NH_3)^{2+}]$ ,  $[Zn(NH_3)_2^{2+}]$ ,  $[Zn(NH_3)_3^{2+}]$ ,  $[Zn(NH_3)_4^{2+}]$  (рисунок 2).

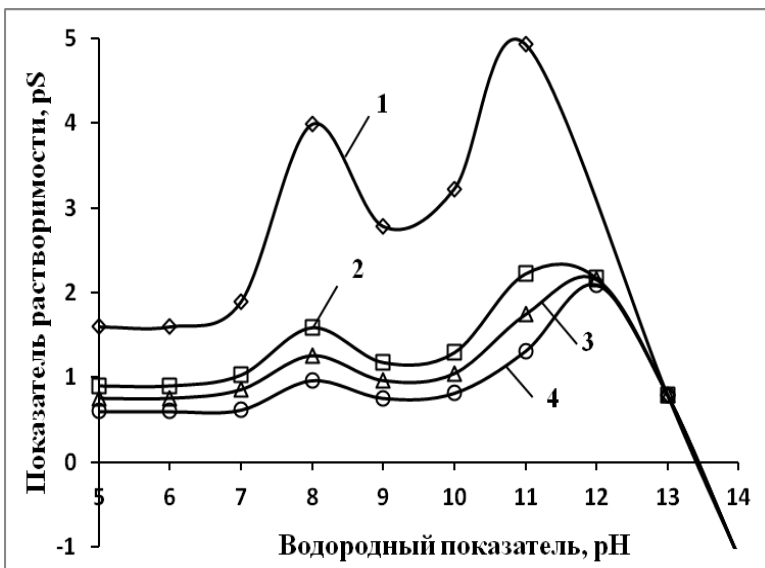


Рисунок 2. Зависимость растворимости  $Zn(OH)_2$  в аммиачных растворах:  $[NH_3]_{\Sigma} = 0.1$  моль/л (1),  $[NH_3]_{\Sigma} = 0.5$  моль/л (2),  $[NH_3]_{\Sigma} = 0.7$  моль/л (3),  $[NH_3]_{\Sigma} = 1$  моль/л (4)

Для осаждения твердой фазы гидроксида цинка необходимо либо повышать значение pH исходного раствора до 7–8, либо снижать pH щелочного раствора до значений 12–13. Область совместного осаждения гидроксидов цинка и алюминия находится в интервале значений  $pH=12-13$  (рисунок 3).

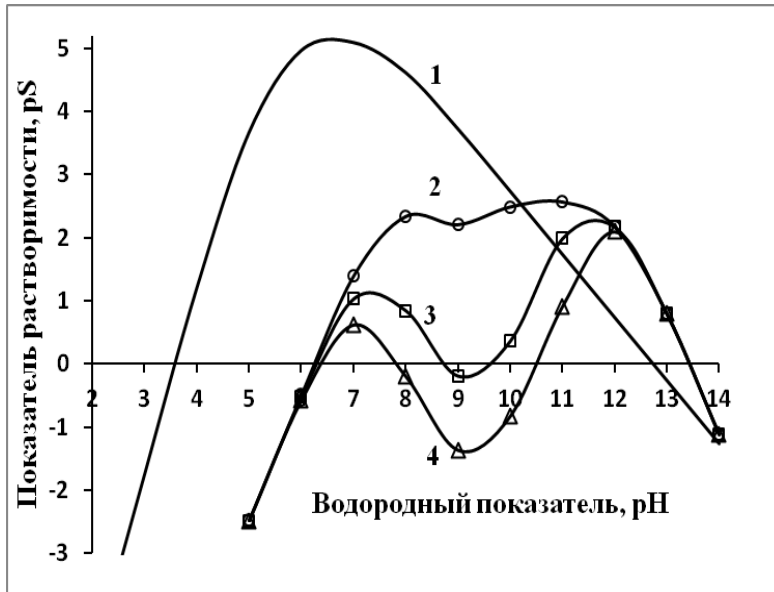
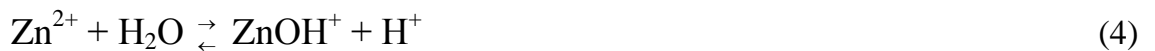


Рисунок 3. Зависимость растворимости гидроксидов цинка и алюминия от рН: для  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (1); для  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  при  $[\text{NH}_3]_{\Sigma} = 0.1$  моль/л (2); для  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  при  $[\text{NH}_3]_{\Sigma} = 0.5$  моль/л (3); для  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  при  $[\text{NH}_3]_{\Sigma} = 1$  моль/л (4)

Для системы  $\text{Zn}^{2+}\text{-R-H}_2\text{O}$ , состоящей из водного раствора соли металла с однозарядным анионом сильной кислоты  $\text{MA}_n$  и органического основания R, расчетное уравнение имеет следующий вид:

$$\alpha_{RH} C_R^0 - \alpha_{\text{Zn}(\text{OH})^+} C_{\text{Zn}}^0 + [\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = 0 \quad (3)$$

По значениям равновесных концентраций  $[\text{Zn}^{2+}]$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})^+]$ ,  $[\text{H}^+]$  можно судить о глубине реакции гидролиза катиона цинка, а также о возможности образования конечного продукта – твердой фазы гидроксида. Для этого расчетные значения равновесных концентраций  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{Zn}^{2+}]$  следует соотносить с величиной произведения растворимости данного гидроксида. Расчет ионных равновесий был выполнен исходя из условий образования моноядерного гидроксокомплекса на начальной стадии гидролиза. Аналогичный расчет произведен для катиона алюминия.



Величины константы равновесия реакции (4) и (5)  $K_M$  определены из значения константы нестойкости соответствующих гидроксокомплексов.

Уравнение 3 имеет графическую форму прямой линии в координатах  $\text{pC}_M - \text{pH}$ . Данная прямая делит плоскость графика на две части: на область однофазного гомогенного раствора (I) и двухфазной системы «раствор-осадок» (II). Результаты расчета ионных равновесий в системах  $\text{Zn}^{2+}\text{-R-H}_2\text{O}$  и  $\text{Al}^{3+}\text{-R-H}_2\text{O}$ , где R – гексаметилентетрамин (ГМТА), гидразин, карбамид, изображены графически на рисунках 4 а, б соответственно.

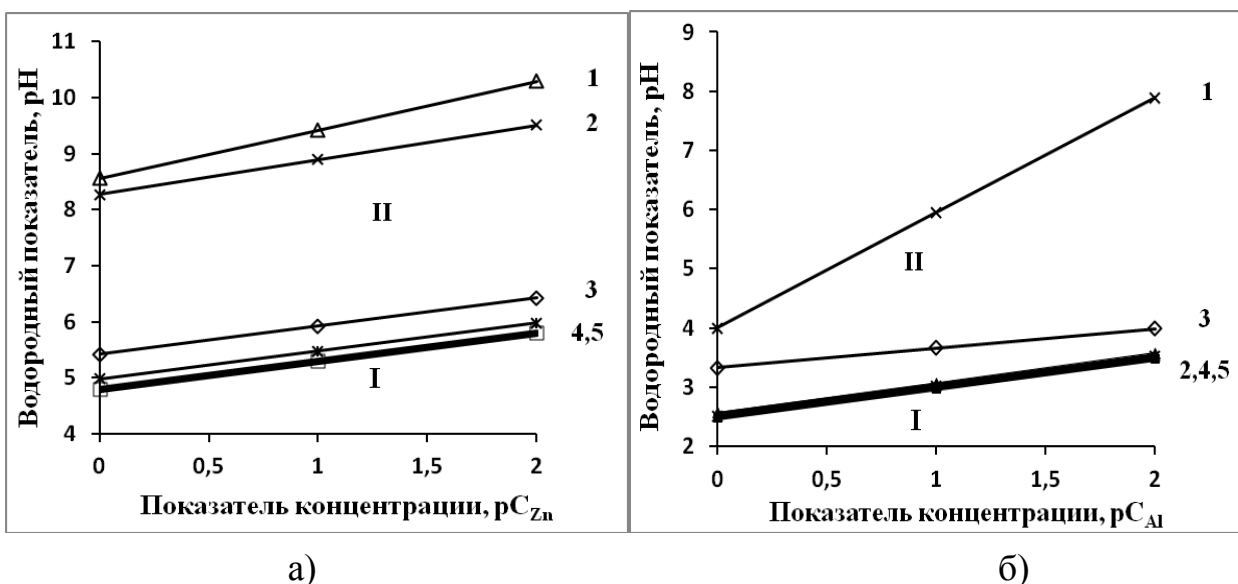


Рисунок 4. Зависимость равновесных значений рН в системе  $Zn^{2+}-R-H_2O$ :  $Zn^{2+}-N_2H_4-H_2O$  при  $[N_2H_4]=0.1$  моль/л (1);  $Zn^{2+}-ГМТА-H_2O$  при  $[ГМТА]=0.1$  моль/л (2); Равновесие  $Zn^{2+}-ZnOH^+-H_2O$  (3);  $Zn^{2+}-(NH_2)_2CO-H_2O$  при  $[(NH_2)_2CO]=0.1$  моль/л (4); Равновесие  $Zn^{2+}_{p-p}-Zn(OH)_2_{oc-k}$  (5);  
 В системе  $Al^{3+}-R-H_2O$ :  $Al^{3+}-N_2H_4-H_2O$  при  $[N_2H_4]=0.1$  моль/л (1);  $Al^{3+}-ГМТА-H_2O$  при  $[ГМТА]=0.1$  моль/л (2); Равновесие  $Al^{3+}-AlOH^{2+}-H_2O$  (3);  $Al^{3+}-(NH_2)_2CO-H_2O$  при  $[(NH_2)_2CO]=0.1$  моль/л (4); Равновесие  $Al^{3+}_{p-p}-Al(OH)_3_{oc-k}$  (5)

Согласно расчетам, карбамид является слишком слабым основанием и практически не влияет на равновесие реакции гидролиза катионов металлов. Гидразин, являясь достаточно сильным акцептором протонов, заметно смещает кислотно-основное равновесие и способен осадить гидроксиды цинка и алюминия. ГМТА занимает промежуточное положение.

Разработанная на основании анализа ионных равновесий в системе  $M^{n+}-R-H_2O$  методика позволяет определить полноту осаждения, возможность образования твердой фазы и влияние органического основания на процесс осаждения.

**В четвертой главе** описаны кинетические характеристики осаждения гидроксидов цинка и алюминия с помощью диметилформаида (ДМФА) и этилацетата (ЭА).

На рисунке 5 приведена кинетическая кривая  $C_{Zn} = f(\tau)$ , состоящая из двух участков. Первый (I) – с практически постоянной концентрацией соли металла, соответствует интервалу времени, при котором не происходит образование твердой фазы (индукционный период).

В пределах индукционного периода наблюдается линейное уменьшение величины рН и лимитирующей стадией является гидролиз осадителя - ДМФА:



На втором (II) участке кинетической кривой при практически постоянном значении рН в растворе достигается псевдоравновесие, которое обеспечивается выделением ОН<sup>-</sup> групп при распаде гидроксокомплекса цинка и связыванием их при гидролизе ДМФА.

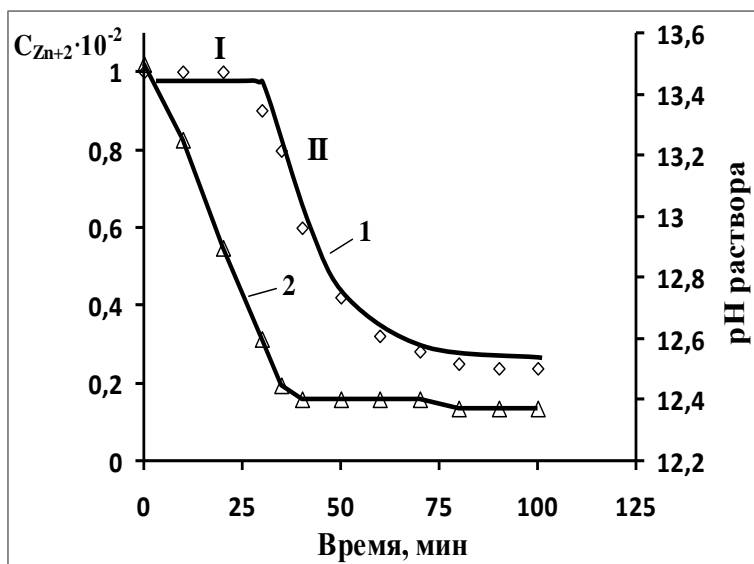


Рисунок 5. Кинетическая кривая осаждения гидроксида цинка при  $T = 40^{\circ}\text{C}$ , исходный раствор, моль/л:  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]=0.01$ ,  $[\text{KOH}] = 1.0$ ,  $[\text{ДМФА}]=1.0$ .  
1. –  $C_{\text{Zn}} = f(\tau)$ , 2. –  $\text{pH} = f(\tau)$

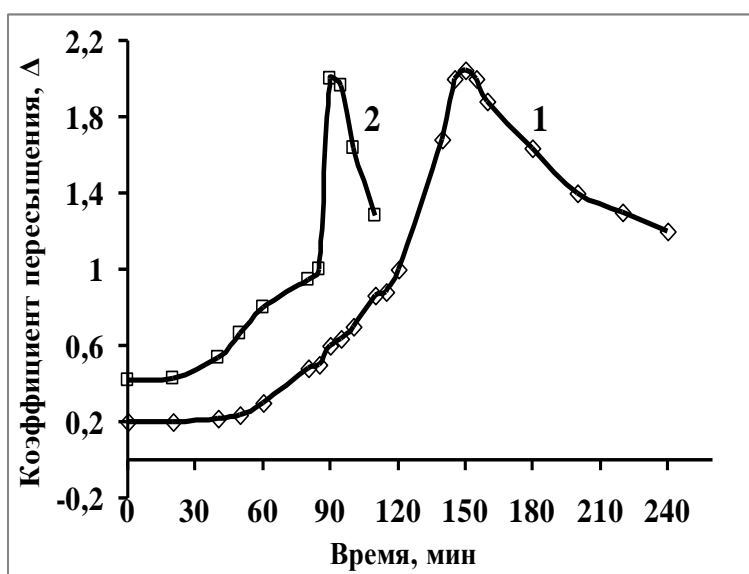


Рисунок 6. Изменение пересыщения системы во времени при  $T = 40^{\circ}\text{C}$ . Исходный раствор, моль/л:  $[\text{KOH}]=0.88$ ,  $[\text{ДМФА}]=1.0$ ,  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]=0.01$  (1),  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]=0.02$  (2)

Индукционный период также может быть разделен на два участка – первый относится к системе, находящейся в ненасыщенном состоянии. Второй – к области существования пересыщенной системы, которая ограничена условием образования твердой фазы и устойчивых зародышей (рисунок 6).

Расчет коэффициента пересыщения ( $\Delta$ ) был произведен по уравнению:

$$\Delta = \frac{ПИ}{ПР} = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot K_w^2}{ПР \cdot [\text{H}^+]^2} \quad (7)$$

Согласно полученным данным, величина предельного пересыщения оказывается не зависящей от исходной концентрации цинка в растворе и может считаться свойством самого вещества. С учетом коэффициента предельного пересыщения впервые была оценена величина критического зародыша гидроксида цинка  $r_{кр} > 0.4$  нм.

В ходе исследования были получены кинетические кривые осаждения гидроксида цинка в зависимости от температуры, концентрации щелочи и осадителя. Поскольку кривая осаждения гидроксида цинка имеет s-образный вид, свойственный реакциям с участием твердой фазы, было использовано выражение для обработки кинетических кривых гетерогенных реакций – уравнение Авраами–Ерофеева:

$$- [\ln(1-\alpha)]^{1/n} = kt \quad (8)$$

где  $\alpha$  – степень превращения, выраженная через значения начальной и текущей концентрации соли,  $n$ –показатель степени, зависящий от закономерностей процесса зародышеобразования и геометрии зародышей,  $k$ –кинетическая константа.

Установлено, что изменение начальной концентрации щелочи оказывает влияние не только на продолжительность индукционного периода, но и на ход самой кривой осаждения и параметр  $n$ . Изменение хода кинетической кривой связано с различным количеством накапливающегося продукта гидролиза ДМФА–диметиламина (ДМА), диссоциация которого позволяет поддерживать постоянный уровень рН и углублять процесс осаждения. Увеличение температуры процесса и концентрации осадителя приводит только к изменению кинетической константы. Кажущаяся энергия активации процесса ( $E_a$ ) определялась по тангенсу угла наклона прямой в координатах  $\ln k - 1/T$  и составила  $41.7 \pm 3.5$  кДж/моль. Аналогичным образом были получены и обработаны кинетические кривые осаждения гидроксида алюминия с помощью ЭА. Установленное значение  $E_a$ , составившее  $19.2 \pm 3.5$  кДж/моль, характерно для процесса, протекающего в диффузионной области.

**В пятой главе** приведены результаты комплексного исследования фазового состава, микроструктуры, морфологии и свойств пленок и осадков гидроксида и оксида цинка.

В зависимости от состава исходного раствора в системе  $Zn(Al)^{n+}-H_2O-R$  возможно образование твердых фаз с различной кристаллической структурой.

Для изучения влияния осадителя на состав и структуру осадков, полученных с помощью различных осадителей, были проведены исследования образцов полученных продуктов при помощи ИК–спектроскопии, рентгеновской дифракции

и термического анализа. На рисунках 7,8 приведены рентгенограммы свежесоздаваемых осадков, полученных с использованием в качестве осадителей ДМФА, тиомочевины.

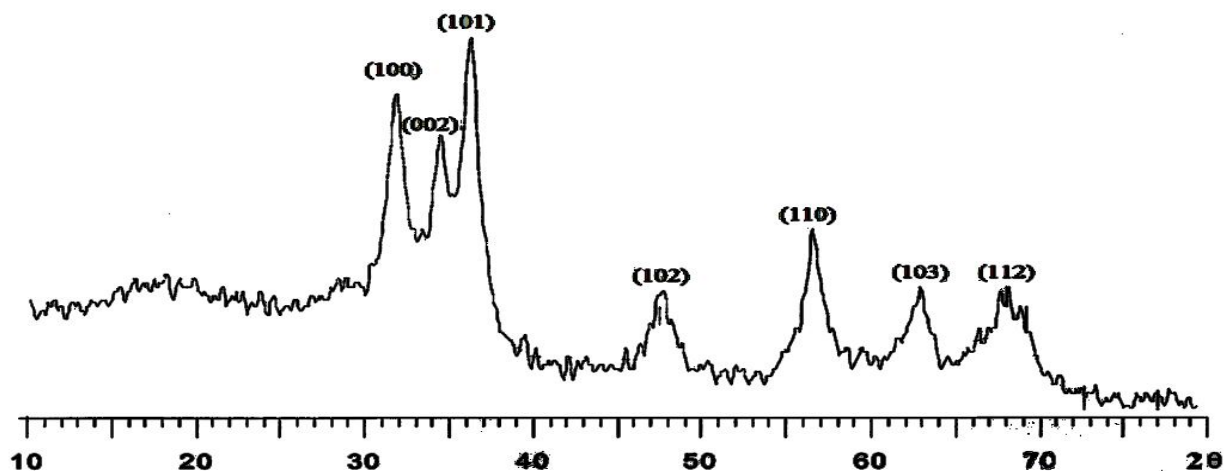


Рисунок 7. Рентгенограмма осадка, полученного в системе  $Zn^{2+}$ -KOH-ДМФА- $H_2O$ . Твердая фаза - ZnO

При осаждении осадка с помощью ДМФА была получена фаза оксида цинка гексагональной сингонии с преимущественной ориентацией кристаллитов вдоль оси направления роста грани [101] и [100] (рисунок 7). Твердая фаза, осажденная из аммиачного раствора, имела состав  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  с моноклинной кристаллической решеткой (рисунок 8).

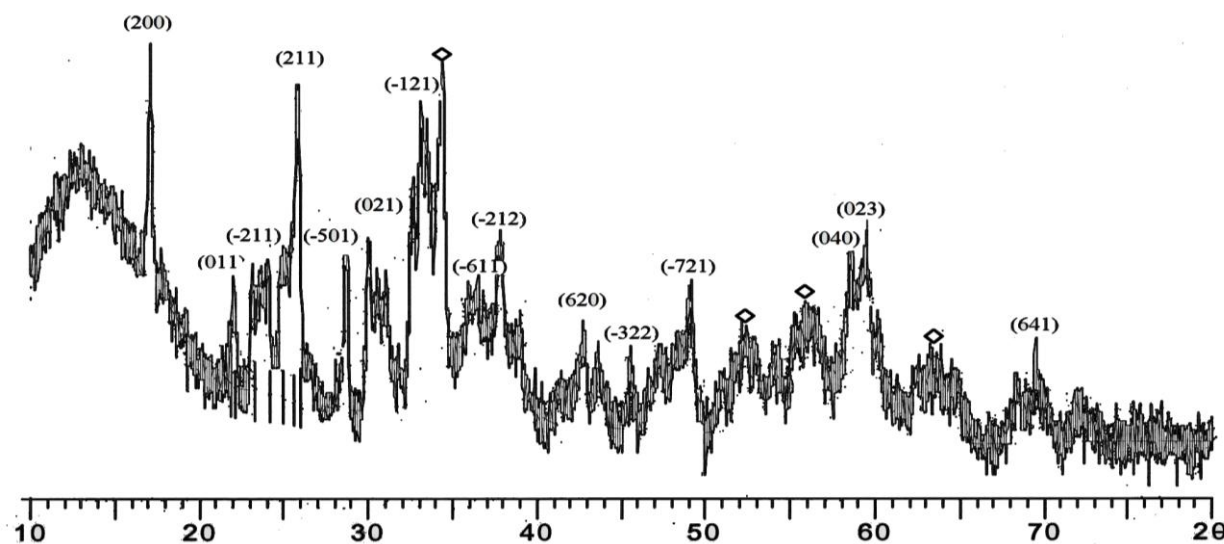


Рисунок 8. Рентгенограмма осадка, полученного в системе  $Zn^{2+}$ - $NH_3$ -ТМ- $H_2O$ . Твердая фаза -  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ , ◊ - фаза ZnO

Использование различных осадителей оказывает влияние не только на фазовый состав полученного продукта, но и на количество воды в составе осадка, что было подтверждено результатами ИК-спектроскопии и термического анализа.

При использовании щелочи образуется практически безводный оксид цинка. Термообработка осадка, полученного из аммиачной ванны, представляет собой сложный процесс, складывающийся из процессов дегидратации до  $T=150^{\circ}\text{C}$  и разложения основного нитрата цинка, максимальная скорость которого достигается при  $280^{\circ}\text{C}$ . Убыль массы твердого продукта составила порядка 33%. Термообработка осадков из различных реакционных смесей при температурах от  $350$  до  $700^{\circ}\text{C}$  с шагом  $100^{\circ}\text{C}$  приводила к образованию фазы оксида цинка.

Органические основания могут смещать ионные равновесия в растворе не только за счет реакции протонизации, но и за счет собственного гидролиза. В качестве таких оснований могут быть использованы карбамид, тиомочевина, диметилформамид (ДМФА). Для синтеза пленок гидроксида цинка в качестве осадителей были выбраны тиомочевина и ДМФА. Использование данных слабых оснований позволяет постепенно снижать pH раствора, состав которого находится в непосредственной близости к линии равновесия «раствор-осадок».

Результаты электронно-микроскопических исследований пленок, осажденных из аммиачного и щелочного раствора, представлены на рисунке 9. Толщина полученных образцов оценивалась эллипсометрическим методом и колебалась от 100 до 1000 нм в зависимости от времени осаждения.

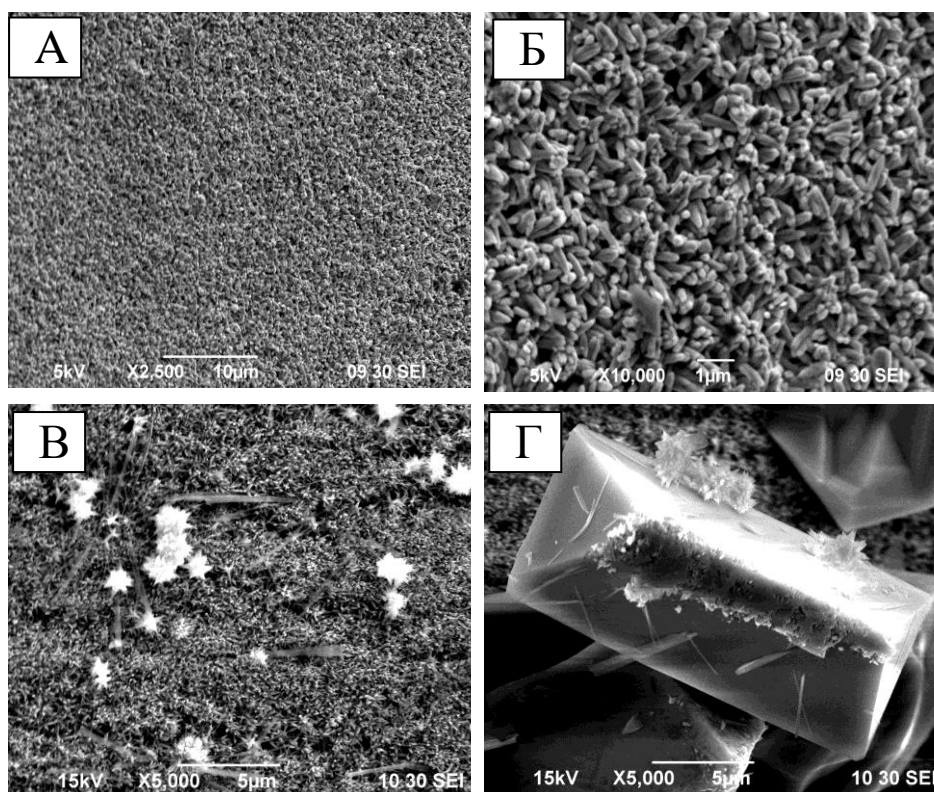
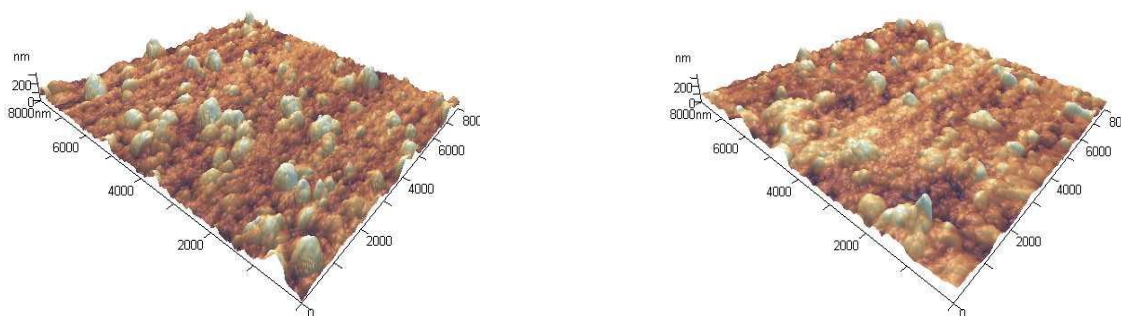


Рисунок 9. Электронно-микроскопические изображения пленок, осажденных с помощью тиомочевины из аммиачного раствора (а,б); ДМФА из щелочного раствора (в,г)



При использовании тиомочевины в качестве осадителя из аммиачного раствора на подложке осаждаются пленки, сформированные из наностержней. При использовании в качестве осадителя ДМФА из щелочного раствора образуются матовые покрытия со сложным рельефом. Первоначально поверхность подложки покрывается частицами аморфного гидроксида цинка, которые далее претерпевают перекристаллизацию в оксид. Нижний слой состоит из большого количества частиц игольчатой формы размером до 1000 нм (рисунок 9в). Поверх этого слоя образуются хорошо ограненные призматические частицы ZnO длиной 5–20 мкм (рисунок 9 г).

Для установления влияния количества осажденных слоев и температуры термообработки на микрорельеф пленок гидроксида цинка, полученных из аммиачного раствора, были проведены исследования с применением сканирующего зондового микроскопа Фемтоскан в режиме резонансной атомно-силовой микроскопии (РАСМ). На рисунках 10 а,б представлены сканы (2x2 мкм) поверхности пленок, осажденных в 2 и 3 слоя соответственно.



а)

б)

Рисунок 10. АСМ-изображения поверхности двухслойных (а), трехслойных (б) пленок гидроксида цинка, осажденных на ситалловую подложку

Образующиеся частицы имеют форму глобул размером 30–200 нм, наибольшая высота рельефа составляет 180–250 нм. По мере увеличения количества осажденных слоев наблюдается уменьшение шероховатости поверхности и среднего размера кристаллитов за счет изменения условий зародышеобразования. С увеличением температуры отжига формируется более однородная пленка, что связано с высокими коэффициентами поверхностной диффузии и миграции вещества на поверхности под действием температуры.

Во избежание появления микротрещин и ухудшения физических свойств пленок был выбран оптимальный режим термообработки до 500<sup>0</sup>С для стеклянных и до 700<sup>0</sup>С для ситалловых подложек.

Электрические свойства пленок оксида цинка, осажденных из щелочного и аммиачного растворов с дальнейшей термообработкой, находятся в тесной зависимости от условий получения. Поверхностное сопротивление пленок уменьшается с увеличением толщины покрытия, поэтому оптимальное количество осадений—два-три. Рассчитанные значения удельного электрического сопротивления находились в интервале:

$\rho=7-8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ —для ZnO, осажденного из аммиачного раствора тиомочевинной;  
 $\rho=0.02-0.03 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ —для ZnO, осажденного из щелочного раствора ДМФА.

Известно, что высокоомные пленки оксида цинка перспективны для использования в качестве газовых сенсоров. В настоящей работе была выполнена проверка газовой чувствительности покрытий на наличие в воздушной атмосфере паров аммиака. Эксперимент проводился при температуре 25<sup>0</sup>С в термостатированных условиях с временной выдержкой два часа. В качестве образцов использовались термообработанные при 500<sup>0</sup>С пленки, осажденные из аммиачного раствора тиомочевинной. Газовая чувствительность данных материалов определялась по отношению исходного сопротивления  $R_0$  к сопротивлению покрытия, находящегося в исследуемой среде (R).

Графическая зависимость изменения сопротивления пленок от парциального давления аммиака представлена на рисунке 11. Установлено, что полученные покрытия являются перспективными для использования в качестве газовых сенсоров в интервале значений парциального давления аммиака от 1 до 5 кПа.

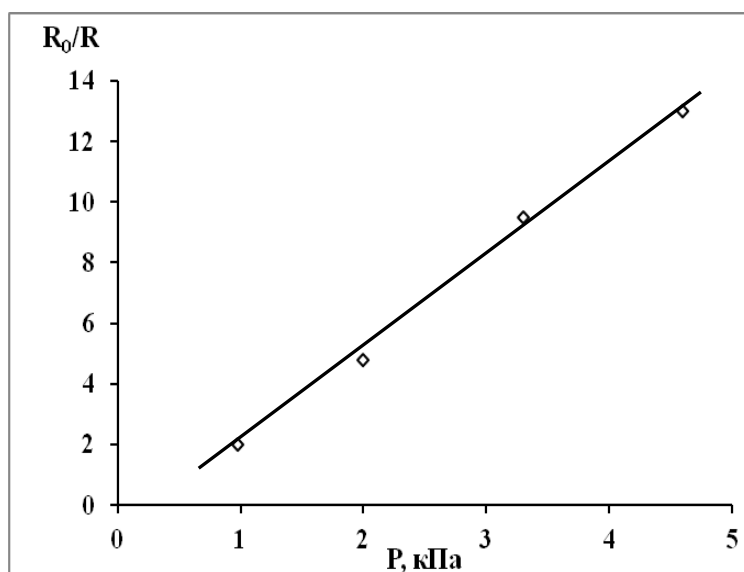


Рисунок 11. Зависимость изменения сопротивления пленок ZnO от парциального давления аммиака. Температура 25<sup>0</sup>С

Для исследования возможности легирования оксида цинка катионом  $Al^{3+}$  были проведены эксперименты по совместному осаждению гидроксидов данных металлов из аммиачной ванны с тиомочевинной. Добавка хлорида алюминия в исходный раствор составила 2 ат.%.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов указал появление дополнительной фазы основного двойного карбоната состава  $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  ромбоэдрической сингонии (рисунок 12). В условиях опыта катион алюминия не внедряется в решетку оксида цинка, а образует новую, более стабильную твердую фазу.

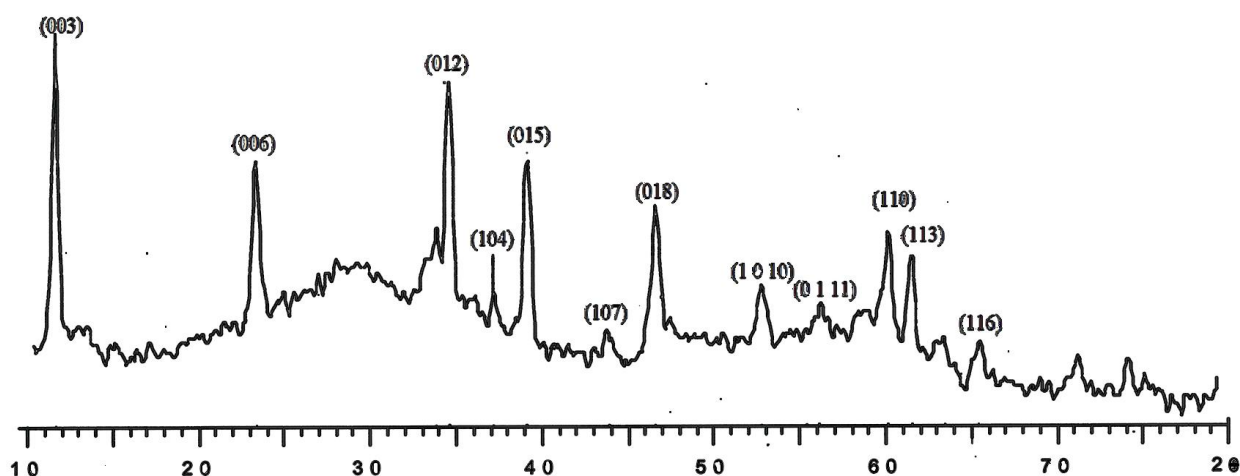


Рисунок 12. Рентгенограмма осадка, полученного в системе  $Zn^{2+}-Al^{3+}-NH_3-TM-H_2O$ . Твердая фаза -  $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$

Электронные микрофотографии полученных пленок приведены на рисунке 13. Нижний подслоя состоял из частиц сферической формы размером порядка 100 нм. Поверх этого слоя происходило образование беспорядочно ориентированных относительно плоскости подложки пластинок. Диаметр образующихся агрегатов был оценен с помощью СЭМ-микроскопии и составил 450–500 нм.

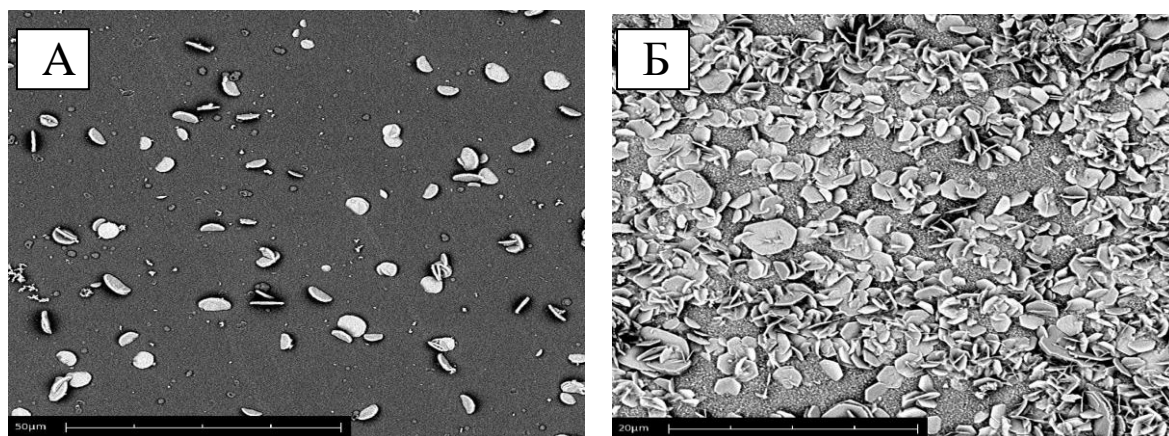


Рисунок 13. Электронные микрофотографии пленок, осажденных из аммиачного раствора с добавкой хлорида алюминия: а) один слой; б) два слоя

Термообработка экспериментально полученных образцов при 700<sup>0</sup>С приводит к образованию продукта, в котором отмечено только присутствие фазы оксида цинка. По данным элементного анализа, в термообработанных пленках содержание алюминия составляет порядка 1.7 масс.%. Полученные покрытия имеют широкие рефлексы, по которым невозможно определить сдвиг пика, свидетельствующий о факте внедрения катиона алюминия в структуру оксидной пленки. После термообработки алюминий локализуется по границам зерен и может находиться в составе рентгеноаморфной фазы.

Для пленок ZnO и ZnO(Al), термообработанных при 500<sup>0</sup>С, были получены спектры пропускания. Пленки ZnO обладают высокой оптической прозрачностью 83–85% в видимой и ближней ИК-области спектра ( $\lambda=400\text{--}3000$  нм). Добавка хлорида алюминия приводит к ухудшению коэффициента пропускания пленок (75–80%). Выявлено, что добавка  $\text{Al}^{3+}$  в раствор не приводит к существенному изменению величины ширины запрещенной зоны материала и зонной структуры покрытия. При этом происходит увеличение удельного сопротивления пленок от 7 до 15 Ом·см, что может быть объяснено большим количеством микротрещин и границ между зернами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании теоретического расчета ионных равновесий в системах  $\text{M}^{n+} - \text{R} - \text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M}^{n+}$  – катионы цинка и алюминия, R – тиомочевина (ТМ), карбамид, гидразин, гексаметилентетрамин (ГМТА), триэтанолламин (ТЭА), моноэтанолламин (МЭА), для получения осадков гидроксидов цинка и алюминия рекомендованы брэнстедовские основания с  $K_b > 10^{-7}$  (гидразин, МЭА и ТЭА), а для осаждения пленок – акцепторы протонов с  $10^{-10} < K_b < 10^{-7}$  (ТМ, карбамид).
2. Определены условия индивидуального и совместного осаждения гидроксидов цинка и алюминия на твердые подложки с учетом процесса комплексообразования в растворе.
3. Установлено, что продолжительность стадии зародышеобразования процессов осаждения гидроксида цинка диметилформамидом (ДМФА) и гидроксида алюминия этилацетатом определяется гидролизом используемого осадителя. Впервые определены значения кажущейся энергии активации процесса, которые составляют  $41.7 \pm 3.5$  кДж/моль в случае  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и  $19.2 \pm 3.5$  кДж/моль для  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .
4. Экспериментально установлено влияние природы осадителя на структуру и состав осадков гидроксида и оксида цинка, выражающееся в различиях фазового состава и огранки кристаллов полученных продуктов.

5. Методом гомогенного химического осаждения синтезированы пленки гидроксида цинка различной структуры: из щелочного раствора с ДМФА получены матовые покрытия толщиной до 1000 нм, из аммиачного раствора с тиомочевинной – прозрачные пленки толщиной до 200 нм, сформированные из наностержней длиной около 30 нм.

6. Установлено влияние используемых осадителей на физические свойства пленок оксида цинка, полученных из аммиачного и щелочного раствора с последующей термообработкой при 500 °С. Минимальная величина удельного сопротивления пленок, осажденных из аммиачного раствора тиомочевинной, составила 7 Ом·см, а светопропускание в видимой и ближней ИК–области спектра – 85%. Покрытия, образующиеся в щелочном растворе с ДМФА, имели значение удельной электропроводности порядка 0.02–0.03 Ом·см, но были непрозрачными.

7. Показано, что пленки ZnO, осажденные из аммиачного раствора тиомочевинной и термообработанные при 500°С, обладают газовой чувствительностью в аммиачно–воздушных смесях и могут быть рекомендованы для изготовления газовых тонкопленочных сенсоров. При изменении парциального давления аммиака от 1 до 5 кПа поверхностное сопротивление пленок уменьшается в 2–15 раз.

8. Установлено, что при совместном осаждении гидроксидов цинка и алюминия образуется двухфазная пленка, состоящая из  $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  и оксида цинка. Светопропускание данных покрытий в видимой области спектра составляет 75%, а величина удельного сопротивления–15 Ом·см.

### **Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях**

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК:

1. **Ваганова (Новикова) Ю.В.** Осаждение гидроксидов металлов с использованием слабых органических оснований / Ю.В. Ваганова (Новикова), В.Р. Миролубов, С.Ф. Катышев, А.Ю. Янов, Т.В. Мосунова // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: ХИМИЯ. – 2013. – № 4. – С. 16–23.

2. **Ваганова (Новикова) Ю.В.** Осаждение пленок гидроксида цинка с использованием слабых органических оснований / Ю.В. Ваганова (Новикова), В.Р. Миролубов, И.В. Николаенко // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 59. – № 2. – С. 251–255.

3. **Ваганова (Новикова) Ю.В.** Влияние добавки алюминия на состав и морфологию пленок гидроксида цинка, осажденных из водных растворов [электронный ресурс] / Ю.В. Ваганова (Новикова), В.Р. Миролубов, С.Ф.

Катышев, А.В. Ищенко, Е.О. Клюкина // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 3. – Режим доступа: <http://www.science-education.ru/117-13173>.

#### Другие публикации:

4. **Ваганова (Новикова) Ю.В.** Осаждение гидратированных оксидов металлов с использованием слабых органических оснований / Ю.В. Ваганова (Новикова), В.Р. Миролубов // Тезисы докладов VI конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем». – Иваново, 2011. – С. 22–23.
5. **Ваганова (Новикова) Ю.В.** Использование слабых органических оснований для осаждения гидратированных оксидов металлов / Ю.В. Ваганова (Новикова), В.Р. Миролубов // Материалы II-ой Международной Казахстанско-Российской конференции по химии и химической технологии. – Караганда. – 2012. - Т. 1. – С. 194–196.
6. **Ваганова (Новикова) Ю.В.** Химическое осаждение гидратированных оксидов металлов с помощью органических оснований / Ю.В. Ваганова (Новикова) // Тезисы докладов VI Всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012». – Санкт-Петербург. – 2012. – С. 203–204.
7. **Ваганова (Новикова) Ю.В.** Морфология пленок гидратированного оксида цинка, осажденного с помощью слабых органических оснований / Ю.В. Ваганова (Новикова), В.Р. Миролубов, С.Ф. Катышев // Тезисы докладов VII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения». – Иваново. – 2012. – С. 180.
2. **Ваганова (Новикова) Ю.В.** Исследование гидратированного оксида цинка, осажденного слабыми органическими основаниями / Ю.В. Ваганова (Новикова), В.Р. Миролубов, С.Ф. Катышев // Тезисы докладов IV Международной заочной научно-практической конференции «Научная дискуссия: вопросы физики, химии, биологии». – Москва. – 2012. – С. 21–26.
3. **Ваганова (Новикова) Ю.В.** Исследование осадка гидратированного оксида циркония, осажденного слабыми органическими основаниями / Ю.В. Ваганова (Новикова) // Тезисы докладов VII Всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2013». – Санкт-Петербург. – 2013. – С. 121–122.
4. **Ваганова (Новикова) Ю.В.** Ионные равновесия в растворах слабых оснований / Ю.В. Ваганова (Новикова), В.Р. Миролубов, С.Ф. Катышев // Тезисы докладов X Международного Курнаковского Сопещения по физико-химическому анализу. – Самара. – 2013. – С. 80–83.
5. **Ваганова (Новикова) Ю.В.** Совместное осаждение гидратированных оксидов цинка и алюминия из щелочных растворов / Ю.В. Ваганова (Новикова),

В.Р. Миролубов, С.Ф. Катышев // XXII Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»: тезисы докладов. – Екатеринбург. – 2013. – С. 26–27.

6. **Ваганова (Новикова) Ю.В.** Химическое осаждение пленок и осадков гидратированных оксидов металлов / Ю.В. Ваганова (Новикова) // Система управления экологической безопасностью. – 2012. – Т. 2. – С. 169–173.

7. **Ваганова (Новикова) Ю.В.** Синтез и исследование морфологии пленок гидроксида цинка, осажденного из водных растворов / Ю.В. Ваганова (Новикова) // Тезисы докладов III Международной конференции по химии и химической технологии. – Ереван. – 2013. – С. 109–111.

8. **Ваганова (Новикова) Ю.В.** Исследование морфологии пленок ZnO методом АСМ / Ю.В. Ваганова (Новикова), Е.О. Клюкина, А.В. Ищенко, В.Р. Миролубов // Межвузовский сборник научных трудов «Проблемы спектроскопии и спектрометрии». – Екатеринбург. – 2013. – № 32. – С. 123–128.

9. **Ваганова (Новикова) Ю.В.** Наноструктурированные электропроводящие покрытия на основе ZnO / Ю.В. Ваганова (Новикова), Е.О. Клюкина, А.В. Ищенко, В.Р. Миролубов // Материалы I Международной молодежной научной конференции, посвященной 65-летию основания Физико-технологического института. – Екатеринбург. – 2014. – С. 195–196.

10. **Ваганова (Новикова) Ю.В.** Исследование свойств поверхностей тонких пленок ZnO методами зондовой микроскопии / Ю.В. Ваганова (Новикова), Е.О. Клюкина, А.В. Ищенко, В.Р. Миролубов // Материалы XX Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых. – Ижевск. – 2014. – С. 557–558.

11. **Ваганова (Новикова) Ю.В.** Влияние осадителя на состав и морфологию пленок гидроксида цинка, осажденного из водных растворов / Ю.В. Ваганова (Новикова), Е.О. Клюкина, А.В. Ищенко, В.Р. Миролубов // Материалы VIII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества». – Иваново. – 2014. – С. 99.

12. **Ваганова (Новикова) Ю.В.** Изучение кинетики процесса осаждения гидроксида цинка из водных растворов / Ю.В. Ваганова (Новикова), В.Р. Миролубов, С.Ф. Катышев // XXIV Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»: тезисы докладов. – Екатеринбург. – 2014. – С. 252–253.

Автор выражает искреннюю благодарность к.х.н. Миролубову В.Р. за постоянную поддержку проводимых исследований и обсуждение результатов работы. Особая благодарность сотрудникам ИВТЭ УрО РАН к.х.н. Кочедыкову В.А. и Бересневу С.М. за помощь в проведении экспериментальных работ, а также д.х.н. Бушковой О.В. и д.х.н. Закирьяновой И.Д. за ценные замечания и рекомендации. Автор признателен всем соавторам публикаций за участие в исследованиях и полезные дискуссии.