

Применение энергосберегающего золь-гель метода для получения новых материалов различного функционального назначения

В.Е. ГАЙШУН, Д.Л. КОВАЛЕНКО, А.В. СЕМЧЕНКО,
В.В. ВАСЬКЕВИЧ, В.В. СИДСКИЙ, И.Ю. ОСИПОВА

В работе представлен золь-гель метод получения материалов (пленок, ксерогелей и аэрогелей) различного функционального назначения на основе металлоорганических соединений Si, Ti, Zn, Zr и Ge. Определены условия синтеза и описаны параметры, влияющие на свойства получаемых материалов. Проведены исследования физико-химических, механических, структурных и сегнетоэлектрических свойств полученных золь-гель материалов.

Ключевые слова: золь-гель технология, аэрогель, пленка, оптические свойства, гидрофильные свойства, сегнетоэлектрические свойства, структурные свойства.

In this paper we present a technique for obtaining sol-gel materials (films, xerogels, aerogels) for various applications. This method is based on organometallic compounds of Si, Ti, Zn, Zr, Ge. We defined the synthesis conditions and described the parameters of their influence on the properties of the materials. The physical, chemical, mechanical, structural, ferroelectric properties of the materials were investigated.

Keywords: sol-gel process, aerogel, film, optical properties, hydrophilic properties, ferroelectric properties, structural properties.

Введение. В последнее время к золь-гель технологии проявляют все больший интерес. Об этом говорят многочисленные конференции, которые проводятся в Европе, Австралии и США. Эта технология позволяет синтезировать ряд материалов (от тонких пленок до монокристаллов), имеющих структуру природных минералов. Благодаря этому некоторые предприятия отказываются от дорогостоящих методов формирования функциональных материалов и прибегают к золь-гель технологии. Золь-гель метод является одним из прогрессивных способов получения функциональных систем, позволяющий синтезировать различные виды материалов при невысоких температурах. Этот метод обладает такими преимуществами, как простота используемого оборудования, экономичность, экологичность, гибкость технологии. С помощью золь-гель метода могут быть синтезированы разнообразные классы материалов различного состава: аэрогели, многокомпонентные гели, кварцевые стекла, пленки и др.

Тонкопленочные покрытия, синтезированные золь-гель методом на основе оксидов титана, кремния, германия и цинка, характеризуются высокой оптической однородностью, механической прочностью и представляют собой новый класс тонкопленочных материалов, которые могут найти свое применение в оптике. Так при помощи золь-гель технологии можно получать двухслойное просветляющее $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ покрытие. Причем для снижения коэффициента отражения можно синтезировать наноразмерные системы двух типов. В одном случае многослойная просветляющая система состоит из слоев с чередующимися показателями преломления, толщины которых могут быть одинаковыми. В другом случае система состоит также из слоев с разными показателями преломления, но толщины таких слоев кратны [1].

Тонкие золь-гель пленки оксидов Ti, Zr и Si с гидрофильными свойствами приобрели исключительное значение в самых разнообразных областях их применения как в современной науке и технике, так и в быту. Наибольший интерес представляют гидрофильные материалы с самоочищающимися и защитными свойствами. Такие покрытия используются для предохранения поверхности стекол зданий, транспорта от загрязнения, а также для предотвращения запотевания внутренних стекол сухопутного, воздушного и водного транспорта [2].

Рост интереса к пленкам оксида цинка ZnO , синтезированных золь-гель методом, связан с возможностью их применения в качестве высокопрозрачных электрических контактов и широкозонных окон в пленочных солнечных элементах на основе халькопиритных

полупроводниковых соединений $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ [3], [4]. Для улучшения электрофизических и оптических свойств проводят дополнительное легирование ZnO -пленок индием или алюминием.

Стремительное развитие мобильных устройств в последние годы привлекает особое внимание производителей к технологиям энергонезависимой памяти. Сегодня на рынке существуют различные классы устройств памяти, занимающие отдельные ниши для применения. Однако остро ощущается необходимость появления устройств нового типа. На сегодняшний день такие материалы со структурой перовскита, как $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN), и $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT), и $\text{SrBi}_2(\text{NbTa})\text{O}_9$ (SBTN) для использования в энергонезависимой памяти FeRAM привлекают все большее внимание научного сообщества, потому что они обладают малыми усталостными характеристиками, что важно при изготовлении FeRAM в отличие от PZT ($\text{Pb}(\text{Ti}_{0,6}\text{Zr}_{0,4})\text{O}_3$) [5].

Золь-гель методом аэрогели формируются из гелей, которые в свою очередь могут быть получены из органических мономеров для органических и из неорганических солей или алкоксидов металлов для неорганических аэрогелей [6], [7]. Особенно важными для получения наноструктур с заданными характеристиками являются процессы образования конденсированных форм при гидролизе прекурсоров. Эта стадия определяет морфологию и фазовый состав получаемых продуктов.

1 Синтез функциональных материалов.

Синтез покрытий проходит по следующим этапам:

1. Смешивание исходных компонентов.
2. Созревание золя (гидролиз, поликонденсация).
3. Нанесение золя на металлическую подложку методом центрифугирования, окунания или распыления.
4. Термообработка на воздухе по заданной программе.

На начальной стадии золь-гель процесса происходит смешивание исходных компонентов (алкоксидов металлов) с образованием гомогенных водных или органических растворов. Алкоксиды металлов могут иметь различный состав, выражаемый общей формулой $\text{M}(\text{OR})_n$, где M – Si, Fe, Mn, Ni, Zn, Co, Cr; R – алкильная группа, например CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 ; n – степень окисления металла.

При получении просветляющих покрытий на основе GeO_2 - SiO_2 -пленок золь-гель методом используют тетраэтилортогерманат (ТЭОГ) и тетраэтилортосиликат (ТЭОС), в качестве растворителя – этиловый спирт, для прохождения реакции гидролиза необходимы вода и катализатор. Золь на подложку наносили методом центрифугирования. Скорость вращения составляет 2500 об/мин. После нанесения первого слоя на основе органического соединения германия производят отжиг при температуре 300 °С в течение 10 минут, затем методом центрифугирования наносят внешний слой на основе органического соединения кремния и производят термообработку при температуре 400 °С в течение 20 минут.

Для гидрофильных покрытий готовят пленкообразующие растворы на основе металлоорганических соединений, таких, как тетраэтилортосиликат ($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$), этоксид титана ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Ti}$), пропоксид циркония ($\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), триэтокси(октил)силан ($\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{Si}$), в качестве растворителя используют этиловый спирт ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), для прохождения реакции гидролиза необходимы вода и катализатор. Для нанесения пленок из золь-гелей можно использовать следующие известные способы нанесения покрытий из растворов: погружение покрываемого образца в пленкообразующий раствор, или метод окунания, метод центрифугирования и метод распыления. После нанесения образцы помещаются в муфельную печь, где проходят термообработку при температуре 300 °С в течение 20 минут. В процессе термообработки происходит испарение растворителя и усиление поликонденсационных процессов, образование пространственной структуры кремнийорганического полимера с последующим уплотнением. Ровная окраска поверхности получается только при равномерном прогреве образца.

При получении ZnO -пленок золь-гель методом используют моноэтаноламин $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ (МЕА) как основное вещество, растворитель и стабилизатор. В зависимости от метода получения используют разные составы пленкообразующего раствора. Золь на подложку из кремния наносили методом центрифугирования. Скорость вращения составляла 2500 об/мин.

Данная скорость вращения является достаточной для равномерного распределения золя по поверхности пластины. После нанесения золя пластины кремния прошли ступенчатую термообработку до 100°C в течение 10 минут, а затем отжиг в атмосфере кислорода при температуре 550°C в течение одного часа.

Разработана методика получения сегнетоэлектрических пленок и порошков с общей структурной формулой $\text{Sr}(\text{Bi}_x\text{Ta}_x)\text{O}_9$ золь-гель методом. Золь наносили в производственных условиях ОАО «Интеграл» на установке SOG 02 SEMIX onGlass методом центрифугирования; частота вращения подложки составляла от 500 до 2500 об/мин. После нанесения золя пластины прошли ступенчатую термообработку от 80 до 350°C , а затем отжиг в атмосфере кислорода при температуре 750°C . Также разработана методика получения сегнетоэлектрических SBT – порошков, в которой использовали металлоорганические соединения $\text{Sr}:\text{Bi}:\text{Ta}$ с мольным соотношением 1:1:2.

При изготовлении гелей первым шагом является приготовление коллоидного раствора или золя. В качестве исходных компонентов для получения кремнийоксидных аэрогелей использовали тетраэтилортосиликат ($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$), этиловый спирт ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), концентрированную азотную кислоту и 0,1N раствор аммиака. Гели формировались из золь в результате процесса гелеобразования. Усадка образцов кремнийоксидных гелей в процессе сушки при комнатной температуре составляет 1,9–2 раза. В случае применения сверхкритической сушки получается аэрогель. Процесс сушки гелей проводился в автоклаве ERTEC MODEL 01–02 (Германия) в ацетоне при температуре 250°C и давлении 30 атм.

2 Свойства синтезированных золь-гель материалов

2.1. Оптические свойства синтезированных GeO_2 - SiO_2 покрытий

На рисунке 1 представлен спектр поглощения Ge подложки без и с GeO_2 и GeO_2 - SiO_2 покрытиями.

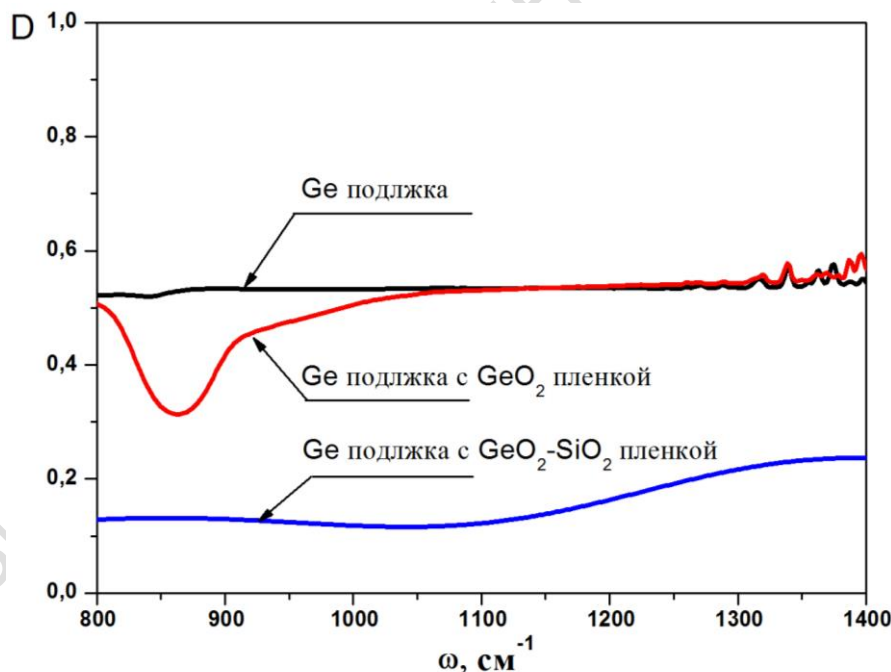


Рисунок 1 – Спектр поглощения Ge подложки без и с GeO_2 и GeO_2 - SiO_2 покрытиями.

Проанализировав графики, можно сделать вывод, что полученное просветляющее германо-силикатное покрытие увеличивает пропускание германиевой подложки до 80–85%, что делает возможным применять данные покрытия в производстве оптических элементов инфракрасной оптики (линз, призм, оптических окон датчиков).

2.2. Структурные и гидрофильные свойства покрытий на основе Ti, Zr и Si

Методом атомно-силовой микроскопии была исследована топография поверхности гидрофильных пленок (рисунок 2).

На поверхности образцов на основе соединений циркония образуются упорядоченные игольчатые структуры высотой 25–30 мкм. Это соответствует оптимальному виду гидрофильного покрытия, что подтверждается результатами исследования гидрофильных свойств.

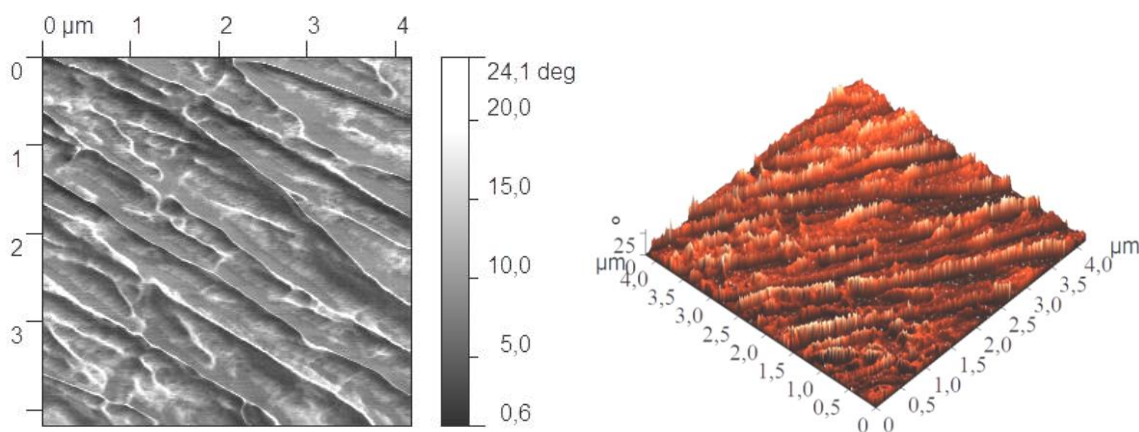


Рисунок 2 – Топография и фаза поверхности образца на основе пропоксида циркония с обработкой при температуре 300 °С

Для исследования гидрофильных свойств производили расчет краевого угла смачивания капли воды с поверхностью покрытия по формуле

$$\operatorname{tg} \frac{\theta}{2} = \frac{h}{r},$$

где θ – краевой угол,
 h – высота капли,
 r – радиус капли.

Рассчитанные краевые углы представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Расчет краевого угла смачивания для капель воды

| Номер образца | Основа золя | Рассчитанный угол θ , градус |
|---------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 1 | Без покрытия | 63,7 |
| 2 | ТЭОС | 50,0 |
| 3 | Этоксид титана | 46,1 |
| 4 | Пропоксид титана | 34,1 |
| 5 | Пропоксид циркония | 31,9 |
| 6 | Триэтокси(октил)силан + ТЭОС | 43,2 |
| 7 | Этоксид титана + ТЭОС | 53,2 |
| 8 | Этоксид титана + пропоксид циркония | 46,4 |

По результатам исследования можно сделать вывод, что оптимальными гидрофильными свойствами обладают покрытия на основе пропоксида циркония, прошедшие термообработку при температуре 300 °С в течение 20 минут. Покрытия на основе кремния не обладают должными гидрофильными свойствами, но их краевой угол меньше краевого угла капли, находящейся на стекле без покрытия. Также установлено, что при увеличении температуры обработки и времени выдержки в печи гидрофильные свойства покрытий проявляются в меньшей степени.

2.3. Оптические свойства синтезированных ZnO:Al-покрытий

Оптические свойства полученных покрытий в видимом и в ультрафиолетовом диапазонах исследовались с помощью спектрофотометра VarianCARY 50 (США). На рисунке 3 представлены спектры пропускания и поглощения ZnO:Al-содержащих золь-гель пленок в зависимости от количества нанесенных слоев.

Как видно из рисунков, с увеличением количества слоев наблюдается увеличение поглощения в ультрафиолетовой области. На рисунке можно выделить две области: в первой области (< 400 нм) энергия квантов падающего излучения больше, чем ширина запрещенной зоны ZnO:Al, что приводит к резкому увеличению поглощения света.

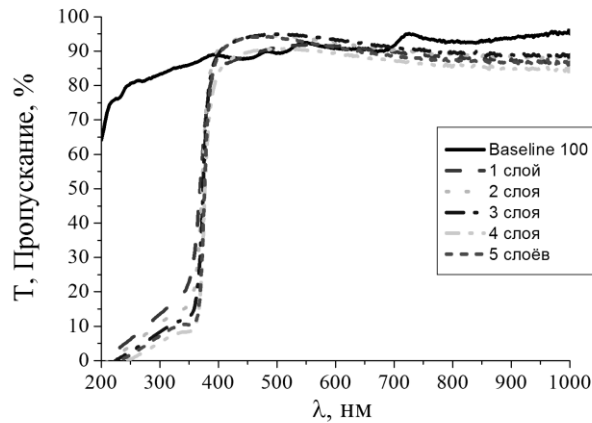


Рисунок 3 – Спектры пропускания в зависимости от количества слоёв ZnO:Al золь-гель пленок

Вторая область лежит в интервале длин волн $400 \text{ nm} < X < 1000 \text{ nm}$. Здесь энергия падающих фотонов низкая, в результате пленка ZnO:Al практически прозрачна для этого диапазона длин волн и, соответственно, поглощение света минимально.

2.4. Сегнетоэлектрические свойства SBT покрытий

Исследование основных диэлектрических свойств сегнетоэлектриков проводили осциллографическим методом по методике, описанной в лабораторной работе [8].

На рисунке 4 представлена петля гистерезиса SBT: – пленки, полученной золь-гель методом на поверхности монокристаллического кремния с платиновым подслоем. Максимальная остаточная поляризация для структуры SBT с толщиной слоя в 400 нм – $P_{\text{ост}} = 3,2 \text{ мКл/см}^2$, $E_{\text{кюр}} = 2,7 \text{ кВ/см}$ соответственно. Диэлектрическая проницаемость составляет около $\epsilon = 5,3 \cdot 10^3$.



Рисунок 4 – Изображение петли гистерезиса на осциллографе SBT:La³⁺-пленки, синтезированной золь-гель методом

2.5 Структурные свойства кремнийоксидных ксерогелей и аэрогелей, синтезированных золь-гель методом.

Структура ксерогелей представляет собой высокопористые материалы с плотностью $0,69\text{--}0,75 \text{ г/см}^3$, сформированные из глобул SiO₂ с размерами 20–60 нм, соединенных между собой (рисунок 5). Пористая трехмерная структура содержит микро-, мезо- и макропоры, что позволяет при необходимости вводить в состав ксерогелей различные легирующие элементы. При применении сверхкритической сушки гель помещается в автоклав, и подбираются условия (температура и давление) таким образом, чтобы на фазовой диаграмме была достигнута так называемая критическая точка содержащегося в порах геля растворителя. При таких условиях растворитель легко покидает пустоты геля и оставляет каркас геля пустым. При получении аэрогелей, чтобы сушка проходила без разрушения пористой структуры алкогеля из-за

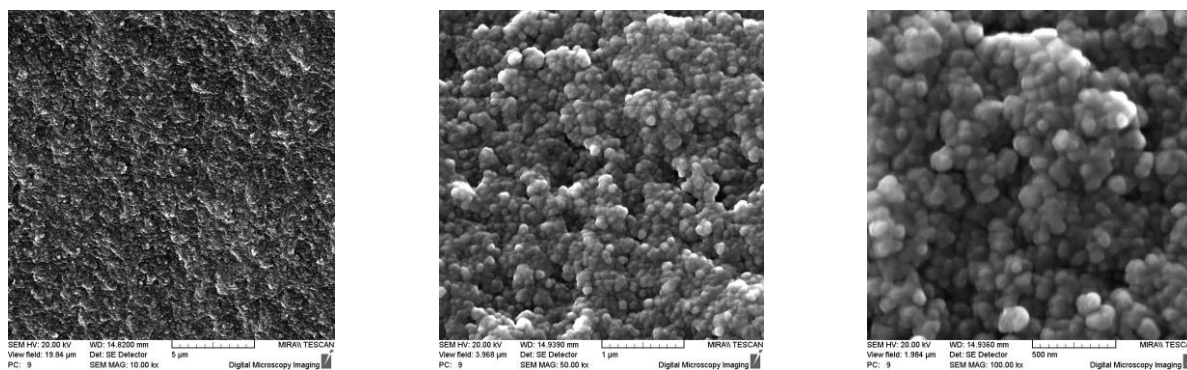


Рисунок 5 – СЭМ – изображение структуры кремнийоксидных ксерогелей, полученных золь-гель методом

поверхностного натяжения и капиллярных сил, ее проводят при критической температуре и критическом давлении. После проведения сушки в порах аэрогеля все еще остается небольшое количество ацетона и воды. Для удаления их проводится еще один процесс – отжиг аэрогеля, при котором образец подвергается плавному нагреванию до 600 °С по заданной программе со скоростью 35 °С/час и последующему охлаждению в течение ~ 10 часов. Такая операция существенно повышает прозрачность аэрогеля. После сверхкритической сушки структурные пустоты геля не содержат растворителя, и он на 98–99 % состоит из пор и только на 1–2 % – из материальной субстанции.

В результате исследований определена удельная поверхность полученных аэрогелей. Адсорбционные измерения проводились на Sorptometer KELVIN 1042. Данные рассчитывались по методу БЭТ. Удельная поверхность кремнийоксидного ксерогеля, высушенного при комнатной температуре составила 0,6 м²/г. Удельная поверхность кремнийоксидного аэрогеля того же состава – 715 м²/г.

Заключение. Установлено, что германо-силикатные покрытия, полученные золь-гель методом в пленкообразующих растворах, полимеризуются на поверхности стекла, кремния, кварца и других типах подложек при низких температурах с образованием сильных ковалентных связей. Это дает возможность наносить полученные покрытия на кремневые и стеклянные подложки, что существенно снижает затраты, так как германиевые подложки имеют высокую стоимость. Сформированные на поверхности стекла, кварца и кремния покрытия являются просветляющими и позволяют использовать их в тепловизорах, приборах ночного видения, военных системах инфракрасного наведения, солнечных батареях, солнечных коллекторах.

Гидрофильные покрытия найдут применение в следующих областях: гидрофильные покрытия для катеторов в медицине, незамерзающие покрытия для оконных стекол, незапотевающие покрытия для очков и автомобильных стекол, создание адгезионного промежуточного слоя.

ZnO-пленки представляют перспективное практическое применение в лазерах с низким порогом генерации даже при высокой температуре. Кроме того, тонкие пленки ZnO находят широкое применение при изготовлении фотовольтаических и электрохромных устройств («умные» оконные покрытия, дисплеи, элементы солнечных батарей), светодиодов (LED, OLED) и плоских телевизионных панелей.

Основная область применения сегнетоэлектрических покрытий с общей формулой Sr(Bi_xTa_{1-x})O₉ (SBT) заключается в разработке на их основе устройств энергонезависимой памяти (FRAM (Ferroelectric Random Access non-volatile Memory – сегнетоэлектрическая энергонезависимая память с произвольным доступом к ячейкам)), а также для создания конденсаторов и транзисторов на их базе, стойких к радиации и другим проникающим излучениям.

Аэрогели образуют класс самых легких твердых материалов с высокоразвитой удельной поверхностью, что определяет перспективность их применения в качестве сорбентов и носителей катализаторов, тепло- и электроизоляторов в химических и космических технологиях, в производстве специальных керамик для суперконденсаторов, а также в нанотехнологиях.

Литература

1. Путилин, Э.С. Оптические покрытия. Учебное пособие по курсу «Оптические покрытия» / Э.С. Путилин. – СПб. : Государственный университет «ИТМО», 2010. – 232 с.
2. Максимов, А.И. Основы золь-гель технологии нанокompозитов: монография. 2-е изд., перераб. / А.И. Максимов, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, О.А. Шилова. – СПб. : СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2007. – 255 с.
3. RF sputter deposition of the high-quality intrinsic and n-type ZnO window layers for Cu(In,Ga)Se₂-based solar cell applications / J. Lee [and etc.] // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2000. – V. 64. – P. 185–195.
4. Green cathodoluminescence properties of zinc oxide films prepared by excimer laser irradiation of a sol-gel derived precursor / Nagase T. [and etc.] // Jap. J. Appl. Phys. – 2003. – V. 42, No. 3. – P. 1179–1184.
5. Шабанова, Н.А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема / Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2004. – 208 с.
6. Общая физика : практическое пособие по электричеству и магнетизму для студентов физических специальностей университета / Г.А. Баевич, М.Т. Баранов, И.В. Семченко; М-во образования РБ, Гомельский государственный университет им. Ф.Скорины. – Гомель : ГГУ им. Ф. Скорины, 2010. – 148 с.

Гомельский государственный
университет им. Ф. Скорины

Поступила в редакцию 04.11.2013