

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ АНТИСТАТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

К.Д. Данильченко¹, А.А. Маевский¹, А.В. Семченко¹, В.В. Сидский¹,
В.В. Васькевич¹, В.Е. Гайшун¹, Д.Л. Коваленко¹, О.И. Тюленкова¹, Н.В. Насонова²

¹Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины

²Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск

STUDY OF THE PHYSICAL PROPERTIES OF COMPOSITE ANTISTATIC COATINGS SYNTHETIZED BY SOL-GEL METHOD

K.D. Danilchenko¹, A.A. Maevsky¹, A.V. Semchenko¹, V.V. Sidski¹,
V.V. Vaskevich¹, V.E. Gaishun¹, D.L. Kovalenko¹, O.I. Tyulenkova¹, N.V. Nasonova²

¹Francisk Skorina Gomel State University

²Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk

Аннотация. Разработаны составы и определены способы формирования золь-гель методом композиционных антистатических покрытий различного состава, обладающих высокими оптическими, адгезионными и механическими характеристиками, для модификации конструкционных материалов, используемых в приборостроении. Проведены исследования механических, оптических и электрофизических свойств полученных покрытий. Все полученные покрытия обладают коэффициентом пропускания 75–85% в видимом и ближнем ИК-диапазонах (400–800 нм), обладают высокой механической твердостью до 5 Н. Лучшей электропроводностью характеризуются образцы состава FTO.

Ключевые слова: композиционные антистатические покрытия, золь-гель метод, термообработка, твердость, оптические свойства, электрофизические свойства.

Для цитирования: Исследование физических свойств композиционных антистатических покрытий, синтезированных золь-гель методом / К.Д. Данильченко, А.А. Маевский, А.В. Семченко, В.В. Сидский, В.В. Васькевич, В.Е. Гайшун, Д.Л. Коваленко, О.И. Тюленкова, Н.В. Насонова // Проблемы физики, математики и техники. – 2022. – № 4 (53). – С. 21–24. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2022_4_53_21. – EDN: GGGCSZ

Abstract. The compositions have been developed and the methods for the formation of composite antistatic coatings of various compositions with high optical, adhesive and mechanical characteristics for the modification of structural materials used in instrumentation by sol-gel method have been determined. The studies of the mechanical, optical and electrophysical properties of the obtained coatings have been carried out. All obtained coatings have transmittance of 75–85% in the visible and near-infrared ranges (400–800 nm), high mechanical hardness up to 5 N. The samples of the FTO composition are characterized by the best electrical conductivity.

Keywords: composite antistatic coatings, sol-gel method, heat treatment, hardness, optical properties, electrophysical properties.

For citation: Study of the physical properties of composite antistatic coatings synthesized by sol-gel method / K.D. Danilchenko, A.A. Maevsky, A.V. Semchenko, V.V. Sidski, V.V. Vaskevich, V.E. Gaishun, D.L. Kovalenko, O.I. Tyulenkova, N.V. Nasonova // Problems of Physics, Mathematics and Technics. – 2022. – № 4 (53). – P. 21–24. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2022_4_53_21 (in Russian). – EDN: GGGCSZ

Введение

Одной из причин выхода техники из строя является образование статического электричества. Электростатические разряды способны полностью вывести электронные блоки управления из рабочего состояния. При нанесении на подложки антистатических покрытий электростатический заряд снижается. Этот факт вызывает интерес к условно проводящим покрытиям, которые сочетают антистатические свойства с повышенной стойкостью к царапинам и механическим воздействиям [1]–[3].

Одним из перспективных методов синтеза композиционных антистатических покрытий является золь-гель метод, который используется для нанесения различных нанокomпозитных покрытий на разные подложки. Золь-гель метод не требует дорогостоящего оборудования, а также позволяет получать тонкие пленки с различными функциональными свойствами при относительно низких температурах [4].

Для защиты от статического электричества предполагается использование следующих условно проводящих покрытий: ITO, FTO, ZnO : Al, ZnO : Cu, ZnO : Ag.

1 Методика эксперимента

Для установления физических свойств композиционных антистатических покрытий, была изготовлена серия образцов с различным составом (ITO, FTO, ZnO : Al, ZnO : Cu, ZnO : Ag).

Гидролиз растворов для получения образцов проводили в водно-спиртовой среде, в качестве растворителей использовали этиловый спирт. Для полного созревания растворы выдерживали при температуре окружающей среды (22 ± 2)°С в течение 2–3 суток.

Золь наносили методом центрифугирования на установке Arogee See 200X с частотой вращения 2500 об/мин. В качестве подложки использовали оптически прозрачное фотостекло. Затем подложки помещали в вакуумную печь и проводили отжиг при различных температурах. Подложки в печи разогревали до 450°С, 500°С, 550°С в течении 0, 5, 10 минут (скорость нагрева $\approx 3,3^\circ\text{C}$ в мин.), после отжига подложки с покрытием охлаждали в течении 10–15 минут. После термообработки и остывания подложки извлекали из печи и помещали в специальные пластиковые контейнеры для дальнейшего перемещения и исследования их свойств.

Исследование механических свойств полученных покрытий (твёрдость покрытий) провели с помощью прибора для определения твёрдости «Константа ТК» производства РФ.

Метод измерения состоит в механическом воздействии на покрытие графитовым стержнем, заточенным специальным образом, и последующим визуальным определением разрушения покрытия. Карандаш с варьируемой твёрдостью с фиксированным нажимом 7,6 Н под углом 45° к поверхности.

Для определения оптических свойств проводящих образцов использовали спектрофотометр Cary 50. Производства США.

Методика измерения состоит в том, что для разложения излучения в спектр в приборах используется монохроматор с дифракционной решёткой. В качестве источников излучения используются ксеноновая, галогенная, дейтериевая лампа, а в качестве приемника – фотодиод. Программное обеспечение спектрофотометра позволяет управлять установкой параметров прибора, осуществлять расчёт концентрации компонента в пробе на основе измерений её оптической плотности и хранить результаты измерений.

Измерение удельного электрического сопротивления проводящих слоёв полупроводниковых материалов четырехзондовым методом проводилось на промышленной установке ИУС-3 производства РФ. Данная установка позволяет проводить измерения высокой точности, согласно стандартам ASTM F 84, F 43.

Принцип работы прибора заключается в измерении удельного электрического сопротивления четырехзондовым методом, при котором

цифровой вольтметр регистрирует сигнал, равный среднему значению слоевого сопротивления R_s . Слоевое сопротивление в нём измеряется с точностью 2% при толщине более 5 мкм.

2 Результаты и их обсуждение

Механическая прочность. Антистатические покрытия должны обладать высокой адгезионной устойчивостью. Уровень твёрдости полученных покрытий показан в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Результаты измерения твёрдости полученных образцов

№ Образца	Состав образца	Температура отжига	Время отжига	Степень твёрдости
1	FTO (1 слой)	450°С	5 мин	5Н
2	FTO (1 слой)	550°С	5 мин	5Н
3	FTO (1 слой)	550°С	10 мин	2Н
4	FTO (1 слой)	450°С	10 мин	5Н
5	FTO (1 слой)	500°С	10 мин	5Н
6	FTO (1 слой)	550°С	15 мин	5Н
7	FTO (2 слоя)	450°С	10 мин	5Н
8	FTO (2 слоя)	500°С	10 мин	5Н
9	FTO (2 слоя)	550°С	10 мин	5Н
10	FTO (4 слоя)	550°С	5 мин	3Н
11	FTO (8 слоёв)	550°С	5 мин	2Н
12	ITO (6 слоёв)	550°С	5 мин	5Н
13	ZnO : Cu (1 слой)	550°С	5 мин	5Н
14	ZnO : Ag (1 слой)	550°С	5 мин	5Н
15	ZnO : Al (1 слой)	550°С	5 мин	5Н

Из приведенной выше таблицы 2.1 видно, что с возрастанием количества циклов нанесения свыше 4–6 механическая твердость тонких композиционных антистатических пленок FTO снижается. Твердость образцов состава ITO с возрастанием числа слоев не меняется. Дополнительный термический вакуумный отжиг также не влияет на твёрдость образца.

Оптические свойства. Пленки составов ITO, FTO, ZnO : Al, ZnO : Cu, ZnO : Ag, нанесенные на подложки из стекла, исследовали в спектральной области 300–1200 нм на спектрофотометре

Сary 50. Композиционные антистатические покрытия имеют практически одинаковый характер спектров пропускания в зависимости от толщины пленки. Для примера на рисунке 2.1 представлены спектры оптического пропускания (T) пленок ИТО, нанесенных на стеклянную подложку, содержащие разное количества слоев, отожженных при различных температурах.

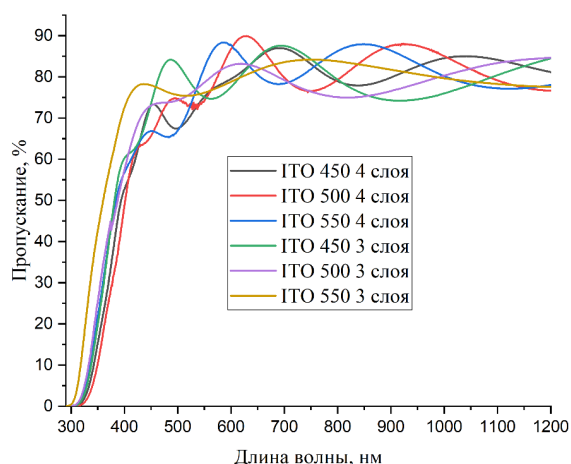


Рисунок 2.1 – Оптические свойства образцов ИТО

Пленки ИТО, нанесенные на стекло, обладают хорошим коэффициентом пропускания (75–85%) в видимом и ближнем ИК диапазоне. Более длительный отжиг при 550° С приводит к незначительному смещению края полосы фундаментального поглощения в коротковолновую сторону за счет уплотнения пленки и совершенствования ее кристаллической структуры. Также спектры пропускания имеют осциллирующий характер, характерный для возникающих интерференционных эффектов в многослойных тонкопленочных структурах.

Электрофизические свойства. В таблице 2.2 показано поверхностное удельное сопротивление различных покрытий в зависимости от параметров их изготовления (температуры отжига и количества слоев).

Из таблицы видно, что для образцов FTO № 1–3 удельное сопротивление уменьшается с увеличением времени отжига при нанесении покрытия. Это может быть связано с уплотнением слоев при более длительном отжиге, что ведет к большей подвижности зарядов.

Образцы FTO № 4–6 характеризуются увеличением проводимости при увеличении температуры отжига, однако образцы № 5–6 не имеют статистически значимые отличные друг от друга характеристики. Данный результат можно объяснить выходом изменения сопротивления на температурное плато при увеличении температуры отжига до определенного уровня. Следует отметить, что данный результат относится к одному нанесенному слою покрытия, поскольку

нет корреляции с теми же температурными режимами при нанесении двух и более слоев.

Таблица 2.2 – Результаты измерения удельного сопротивления полученных образцов

№ Образца	Состав образца	Температура отжига	Время отжига	Поверхностное удельное сопротивление, Ом / □
1	FTO (1 слой)	450° С	5 мин	$75 \cdot 10^4$
2	FTO (1 слой)	550° С	5 мин	$19 \cdot 10^4$
3	FTO (1 слой)	550° С	10 мин	$14 \cdot 10^3$
4	FTO (1 слой)	450° С	10 мин	$3 \cdot 10^6$
5	FTO (1 слой)	500° С	10 мин	$97 \cdot 10^3$
6	FTO (1 слой)	550° С	15 мин	$98 \cdot 10^3$
7	FTO (2 слоя)	450° С	10 мин	$41 \cdot 10^5$
8	FTO (2 слоя)	500° С	10 мин	$53 \cdot 10^4$
9	FTO (2 слоя)	550° С	10 мин	$22 \cdot 10^4$
10	FTO (4 слоя)	550° С	5 мин	$63 \cdot 10^3$
11	FTO (8 слоёв)	550° С	5 мин	$7 \cdot 10^3$
12	ИТО (6 слоёв)	550° С	5 мин	$16 \cdot 10^4$ (после дополнительного термического отжига $8 \cdot 10^3$)
13	ZnO : Cu (1 слой)	550° С	5 мин	$1,57 \cdot 10^9$
14	ZnO : Ag (1 слой)	550° С	5 мин	$2,28 \cdot 10^8$
15	ZnO : Al (1 слой)	550° С	5 мин	$85 \cdot 10^4$

Образцы № 7–9 показывают снижение сопротивления при повышении температурного режима обработки до больших значений по сравнению с серией образцов № 4–6. Отслеживается тенденция к резкому увеличению проводимости при повышении температурного режима с 450° С на 500° С, однако падение сопротивления продолжается при повышении температуры с 500° С до 550° С. Вероятно, данное продолжение падения сопротивления связано с большим уплотнением слоев при повышении температуры

и уменьшением их пористости, что подтверждается данными для образцов № 10–11 FTO, которые показывают дальнейшее снижение сопротивления при уплотнении большего количества слоев при том же температурном режиме обработки.

Для сравнения, исследованные и описанные ранее [5] покрытия на основе ZnO, легированные ионами Cu, Ag, Al, уступают по электропроводящим свойствам пленкам FTO, приведенным выше. Также пленки этого состава превосходят по электрофизическим характеристикам пленки ITO, синтезированные аналогичным методом, не уступая им по механическим и оптическим характеристикам. После дополнительного термического отжига наблюдается уменьшение поверхностного удельного сопротивления до $8 \cdot 10^3$ Ом/□. Дополнительный отжиг в вакууме при температуре 350°C приводит к уплотнению пленки, и как следствие уменьшению поверхностного удельного сопротивления.

Заключение

Исследованы физические свойства композиционных антистатических золь-гель покрытий различного состава. Проведены измерения механической прочности полученных образцов с использованием твердомера «Константа ТК». Установлено, что твердость полученных растворов изменяется в диапазоне от 2Н до 5Н в зависимости от времени и температуры отжига. Дополнительный термический вакуумный отжиг не влияет на оптические свойства и твердость образца ITO. Все композиционные антистатические покрытия имеют практически одинаковый характер спектров пропускания в зависимости от толщины пленки. Обладают хорошим коэффициентом пропускания (75–85%) в видимом и ближнем ИК диапазоне. Более длительный отжиг при 550°C приводит к незначительному смещению края полосы фундаментального поглощения в коротковолновую сторону за счет уплотнения пленки и совершенствования ее кристаллической структуры. Также спектры пропускания имеют осциллирующий характер, характерный для возникающих интерференционных эффектов в многослойных тонкопленочных структурах.

Показано, что дополнительный термический отжиг влияет на удельное поверхностное сопротивление образца ITO. Наблюдается уменьшение поверхностного удельного сопротивления с $16 \cdot 10^4$ до $8 \cdot 10^3$ Ом/□. Можно предположить, что этот эффект связан с уплотнением пленки, после отжига в вакууме при температуре 350°C , а также с улучшением кристаллической структуры пленок. Таким образом необходимо провести дополнительные исследования образцов с различным составом (FTO, ZnO:Al, ZnO:Cu, ZnO:Ag), влияние дополнительного

вакуумного отжига на механические, структурные и электрофизические свойства полученных образцов.

Электрофизические свойства полученных покрытий соответствуют требованиям, предъявляемым к антистатическим покрытиям, что позволит им в этом качестве конкурировать с более дорогими в изготовлении прозрачными проводящими покрытиями с использованием вакуумных технологий.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Dry and wet sliding wear of ITO-coated PET components used in flexible optoelectronic applications* / K.A. Sierros [et al.] // *Wear*. – 2009. – Vol. 267. – P. 625–631.
2. *MuraliBabu, B. High performance humidity sensing properties of indium tin oxide (ITO) thin films by sol-gel spin coating method* / B. MuraliBabu, S. Vadivel // *J. Mater. Sci. Mater. Electron*. – 2017. – Vol. 28. – P. 2442–2447.
3. *Comparison of the dye-sensitized solar cells performances based on transparent conductive ITO and FTO* / C. Sima [et al.] // *Thin Silid Films*. – 2010. – Vol. 519. – P. 595–597
4. *Lasorsa, C.A. Protective Si_xO_yC_z coatings on steel prepared by plasma activated chemical vapour deposition* / C.A. Lasorsa, P.M. Perillo, P.J. Morando // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – Vol. 204, № 16 / 17. – P. 2813–2816.
5. *Влияние дополнительного отжига в вакууме на структуру, электрические и оптические свойства ZnO : Al пленок, синтезированных золь-гель методом* / В.В. Сидский [и др.] // *Проблемы физики, математики и техники*. – 2018. – Vol. 37, № 4. – С. 44–46.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (БРФФИ №Т21АРМГ-004 от 15 июля 2021 г.) и Национального политехнического университета Армении, Ереван, Армения (AR-FRBCF-2020-2021).

Поступила в редакцию 20.09.2022.

Информация об авторах

Данильченко Константин Дмитриевич – мл. науч. сотрудник
Маевский Александр Артурович – мл. науч. сотрудник
Семченко Алина Валентиновна – к.ф.-м.н., доцент
Сидский Виталий Валерьевич – к.т. н., доцент
Васильевич Василий Васильевич – ст. преподаватель
Гайшун Владимир Евгеньевич – к.ф.-м.н., доцент
Коваленко Дмитрий Леонидович – к.ф.-м.н., доцент
Тюленкова Ольга Ивановна – ст. науч. сотрудник
Насонова Наталья Викторовна – д.т.н., доцент