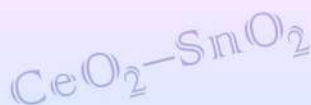
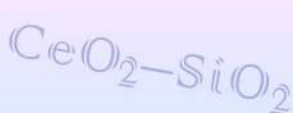


С.А. Кузнецова, О.С. Халипова, В.В. Козик

# ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ



ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**С.А. Кузнецова, О.С. Халипова, В.В. Козик**

**ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ:  
ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ**

Томск  
Издательский Дом Томского государственного университета  
2016

**УДК 546.(54.057.)(54.03.)(54.07)**

**ББК 24.123**

**K891**

**Рецензенты:**

д-р хим. наук, чл.-кор. РАН *В.К. Иванов*;

д-р техн. наук, проф. *Л.П. Борило*

**Кузнецова С.А., Халипова О.С., Козик В.В.**

**K891** Пленки на основе диоксида церия: получение, свойства, применение. – Томск : Издательский Дом Томского государственного университета, 2016. – 200 с.

ISBN 978-5-94621-591-6

Монография посвящена обобщению результатов исследований способов получения, свойств и применения пленок диоксида церия и диоксида церия с добавками диоксидов кремния или олова. Проанализированы результаты работ, опубликованные в российской и зарубежной печати за последние 15 лет, и представлен обзор собственных экспериментальных данных. Проведено обобщение и дана сравнительная оценка известных методов получения тонкопленочных материалов на основе диоксида церия различной степени кристалличности, дефектности и нестехиометрии. Рассмотрены вопросы формирования пленок на твердотельных подложках физическими, химическими и комбинированными методами. Обсуждаются сведения о структурных характеристиках тонкопленочных материалов на основе  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$  и  $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$ , морфологии их поверхности, а также оптических, каталитических и адсорбционных свойствах. Представлены некоторые методы исследования электрофизических, оптических свойств оксидных пленок.

Для научных работников, аспирантов и магистрантов, работающих в области неорганической химии и неорганического материаловедения.

**УДК 546.(54.057.)(54.03.)(54.07)**

**ББК 24.123**

Монография подготовлена в рамках НИР № 3. 3831.2011, 8.1.37.2014,  
гос. задания (№ гос. регистрации 114051370021) Минобрнауки РФ  
по проекту № 1432

ISBN 978-5-94621-591-6

© Томский государственный университет, 2016

© Кузнецова С.А., Халипова О.С., Козик В.В., 2016

## СПИСОК ИСПОЛЪЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ВТСП – высокотемпературные сверхпроводники  
ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия  
ДЭС – двойной электрический слой  
ИВ – испаряемое вещество  
КРС – комбинационное рассеяние света  
ПОВ – пленкообразующее вещество  
ПОР – пленкообразующий раствор  
РЗЭ – редкоземельные элементы  
РФА – рентгенофазовый анализ  
РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия  
ТГ – термогравиметрия  
УВ – углеводороды  
ЭФО – электрофоретическое осаждение  
 $\text{асас}^-$  – ацетилацетонат-ион  
DPM – 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептанадикетон  
 $E_a$  – энергия активации  
*e*-лучевое – электронно-лучевое  
FTO – оксид олова, легированный фтором  
HSal – салициловая кислота  
ITO – оксид индия, легированный оловом  
miki – 2,2-диметил-5-N-5метоксиэтилимино-3-гексонато-  
YSZ – оксид циркония, стабилизированный иттрием

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие наблюдается потребность в высокочувствительных, быстродействующих, а также экономически привлекательных тонкопленочных материалах для различных отраслей науки и техники. В этом отношении весьма перспективными являются тонкие пленки диоксида церия, которые успешно используются в развивающихся областях светотехнической промышленности и электронной техники.

Тонкопленочные материалы на основе диоксида церия находят применение при получении противозлектродов электрохромных устройств, твердооксидных топливных элементов, а также защитных покрытий солнечных батарей. Использование пленок  $\text{CeO}_2$  при конструировании оптических приборов основано на сочетании у данного вещества таких свойств, как высокий коэффициент пропускания за счет пограничного слоя между оксидом и прозрачной подложкой, характеризующегося низким показателем преломления, и высоких механических и теплофизических свойств.

Пленки диоксида церия с фасетчатой структурой с иммобилизованными на их поверхности наночастицами золота обеспечивают неоднородное распределение максимумов интенсивности поля в проходящем и отраженном свете и более чем в 200 раз усиливают сигнал гигантского комбинационного рассеивания, что дает возможность их использования в биохимическом и иммунологическом анализах.

Интерес к использованию диоксида церия в составе каталитически активных материалов объясняется возможностью достаточно легкого перехода между окисленной и восстановленной формами  $\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+}$ , его высокой твердостью и термохимической устойчивостью. Оксиды олова(IV) и кремния(IV) оказывают влияние на данное равновесие, а также повышают термическую стабильность и коэффициент пропускания в видимой области спектра оксида церия(IV). Помимо мно-

гофункциональности, пленки на основе  $\text{CeO}_2$  с добавками и без них характеризуются высокой способностью к регенерации кислородной нестехиометрии в окислительно-восстановительных процессах.

Значительный интерес к изучению диоксида церия в тонкопленочном состоянии обусловлен также тем, что на свойства его поверхности оказывают существенное влияние размерный эффект и гетерогенность. Размерный фактор можно регулировать толщиной пленки. Это позволяет одним и тем же способом получать пленки  $\text{CeO}_2$  с разными физико-химическими и функциональными свойствами. Одновременно с увеличением доли церия и кислорода на поверхности пленки изменяется кислородная нестехиометрия, которая также определяет химическую и физическую активность покрытия.

Большинство исследований по изучению синтеза и свойств пленок на основе  $\text{CeO}_2$ , представленных в литературе, относятся к индивидуальному веществу. Данных о сравнительном изучении свойств пленок  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$  и  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$  и методов их получения недостаточно. Существующая информация о влиянии условий синтеза и соотношения компонентов в оксидных системах  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$  и  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$  на их свойства часто противоречива.

Настоящая монография посвящена обобщению результатов современных исследований в области получения, свойств и применения пленок диоксида церия и пленок диоксида церия с добавками диоксидов кремния или олова. Проанализированы результаты работ российских и зарубежных научных коллективов, которые занимаются исследованиями в области синтеза и свойств тонких пленок на основе  $\text{CeO}_2$  за последние 15 лет. Представлен обзор собственных экспериментальных данных, которые были получены на базе кафедры неорганической химии и отдела «Новые материалы для электротехнической и химической промышленности» Томского государственного университета.

В *первой главе* отражены особенности тонкопленочного состояния вещества как одного из наноразмерных состояний. Приведены отличительные признаки тонких пленок, описаны процессы образования наноразмерных частиц в виде тонких пленок и механизмы их роста. Показано, что поверхностная энергия имеет сложный характер

зависимости от размера частицы или толщины пленки. Рассмотрено влияние размерного эффекта на свойства оксидных пленок.

Во *второй главе* обобщается материал по изучению структуры, состава, дефектности и нестехиометрии тонкопленочных материалов на основе  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$  и  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ , морфологии их поверхности, а также оптических, каталитических и адсорбционных свойств.

В *третьей главе* рассмотрены вопросы формирования пленок  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$  и  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$  на твердотельных подложках физическими, химическими и комбинированными методами. Приведен сравнительный анализ и показаны достоинства и недостатки каждого из методов.

В *четвертой главе* представлены некоторые методы исследования оптических и электрофизических свойств оксидных пленок.

Авторы выражают благодарность всем, кто способствовал изданию этой монографии.

## **1. ОСОБЕННОСТИ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО СОСТОЯНИЯ КАК ОДНОГО ИЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ СОСТОЯНИЙ ВЕЩЕСТВА**

Согласно общепринятому мнению [1–4], наноматериалы обладают качественно новыми физико-химическими, функциональными свойствами и содержат структурные элементы (кристаллиты, зерна и т.д.), геометрический размер которых хотя бы в одном измерении составляет менее 100 нм. Это состояние вещества, в котором при изменении размера частиц изменяются свойства или благодаря наличию квантовых эффектов проявляются совершенно новые, которые не характерны для того же состава вещества в массивном состоянии. Существует мнение [1], что наносостояние является пятым состоянием вещества, наряду с твердым, жидким, газообразным и плазмой. Автором работы [5] предлагается рассматривать это состояние как связующее звено между молекулярной химией и химией твердого тела, называя его химией кластеров.

Вещества в наноразмерном состоянии и материалы на их основе классифицируют по числу измерений, в которых рассматриваемый объект находится либо в рамках нанодиапазона [1], либо вне нанодиапазона [2, 3]. Придерживаясь второго подхода, при рассмотрении нанообъектов выделяют:

- нульмерные структуры – наночастицы, квантовые точки, нанокристаллиты;
- одномерные структуры – нановолокна, нанотрубки, нанонити;
- двумерные структуры – наноразмерные пленки и покрытия;
- трехмерные структуры – объекты микро– и макромира, состоящие из наноразмерных частиц, нанопористые структуры.

Важной составляющей при определении свойств и реакционной способности всех нанообъектов, согласно Г.Б. Сергееву [6], являются размерные эффекты, которые разделяют на два типа:

- внутренние (собственные) эффекты, связанные с изменениями в поверхностных, объемных и химических свойствах частиц;
- внешние эффекты, связанные с влиянием внешних сил.



В качестве примера размерного эффекта второго типа можно привести изменение активности наночастиц за счет взаимодействия с адсорбируемым реагентом.

Основной вклад в изменение свойств вносят внутренние эффекты. Так, с уменьшением размера наночастиц растет относительное число атомов, находящихся на поверхности, определяемое отношением площади поверхности частицы к ее объему. В отличие от атомов в объеме твердого тела, у атомов на поверхности связи не насыщены (существуют не все связи с соседними атомами), в результате чего возможно возникновение искажений кристаллической решетки у поверхности [4]. Это приводит к тому, что изменяются физические (механические, электрические, магнитные), кинетические свойства наноматериалов: наблюдаются снижение температуры фазовых превращений и теплопроводности, рост электросопротивления, твердости и износостойкости [3] и т.д. Кроме того, развитая поверхность наночастиц, наличие структурных дефектов и координационно-ненасыщенных атомов определяют их высокую реакционную способность по сравнению с веществами в компактном состоянии [1]. Известно, что специфические размерные эффекты сильно проявляются в веществах с наноразмерными частицами, причем регулярная зависимость свойств от размера отсутствует.

Особое внимание в настоящее время уделяется получению и изучению свойств тонких пленок, толщина которых не превышает 1 000 нм, относящихся, согласно представленной выше классификации, к двумерным наноматериалам. Отличительная черта таких пленок, по сравнению с трехмерными наноматериалами, заключается в том, что их свойства определяются в основном состоянием поверхностных атомов, так как в тонких пленках объем, занимаемый поверхностными атомными слоями, сопоставим с объемом самой пленки. В.А. Жабров с соавторами [1] полагают, что атомных или молекулярных слоев, которые соответствуют структуре объемного образца, в тонких пленках нет. Поверхностный атомный тонкий слой (до 100 нм) находится в таком состоянии, где каждый атом имеет свой электронный набор и отличное от объемного состояния координационное число, дефектность поверхностного слоя (например, количество вакансий) также отличается от объемной, и т.д.

При уменьшении размера наночастицы (кристаллита) изменяются параметры решетки, а также доля поверхностной энергии (межфазная энергия). Считается, что избыток энергии на границе раздела двух фаз связан с наличием поверхностного слоя. Причиной возрастания поверхностной (межфазной) энергии является различие межмолекулярных (межатомных) взаимодействий в твердотельной подложке и наносимой из газовой или жидкой фаз пленки. При их взаимодействии на границе раздела фаз совершается работа против некомпенсированных сил взаимодействия частиц. Размерная зависимость поверхностной энергии описывается в основном в рамках двух подходов: термодинамического и микроскопического [7–23]. При термодинамическом подходе зависимость поверхностной энергии от размера кристаллитов является следствием искривления поверхности раздела фаз [7]. Поверхностная энергия ( $\sigma$ ) в методе Гиббса описывается приближенным уравнением Толмена [8], которое связывает поверхностную энергию сферической частицы с ее радиусом ( $r$ ):

$$\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{dr} = \frac{\frac{2\delta}{r} \left( 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{\delta^2}{3r^2} \right)}{1 + \frac{2\delta}{r} \left( 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{\delta^2}{3r^2} \right)},$$

где величина  $\delta$  равна разности радиусов эквимолекулярной поверхности ( $r_s$ ) и поверхности натяжения ( $r_n$ ). Знак и величина параметра  $\delta$  не могут быть получены из термодинамических данных. Существует приближение, при котором, если  $\delta \ll r$ , величину  $\delta$  можно считать постоянной и равной значению для плоской границы, т.е.  $\delta \approx \delta_\infty$ . В связи с этим для определения зависимости  $\sigma$  от  $r$  применяют модельные представления переходного слоя для реальных систем [14, 17] или экспериментальные результаты. Согласно модельным представлениям, для микрочастиц наблюдается уменьшение поверхностной энергии в случае  $\delta_\infty > 0$ , а в случае  $\delta_\infty < 0$  — увеличение  $\sigma$  с уменьшением  $r$ . Авторами работы [17] также показана зависимость поверхностной энергии от размера частиц. Численным моделированием получено, что поверхностная энергия является функцией количества атомов  $N$  и может быть представлена в виде уравнения:

$$\sigma(N) = \sigma_\infty + DN^{-1/3}.$$

Отношение  $D/\sigma_\infty$ , по данным этой же работы, составляет 1,5.

Зависимость поверхностной энергии пленки от размера частиц (толщины) объясняется не искривлением поверхности частиц, а понижением энергии связи при уменьшении характерного размера вследствие уменьшения количества атомов, попадающих в сферу взаимодействия. В работе Я.И. Френкеля [23] показано, что за счет наличия поверхности в тонких пленках наблюдается уменьшение энергии связи между частицами с уменьшением толщины пленки. Данный факт объясняется тем, что в пленках дальное действие межмолекулярных (межатомных) сил фактически больше, чем расстояние между соседними молекулами (атомами) в твердых или жидких телах, поэтому энергия испарения, отнесенная к одной молекуле (атому), меньше, чем для компактных образцов. Поверхностная энергия пропорциональна энергии связи, мерой которой является энергия испарения. Качественно размерную зависимость поверхностной энергии объясняют Н.Т. Гладких и др. в работе [7]. Авторы утверждают, что для конденсированной фазы, находящейся в равновесии с собственным паром, поверхностная энергия границы раздела между ними в первом приближении пропорциональна разности числа атомов (молекул) в единице объема конденсированной и паровой фаз. С уменьшением размера частиц конденсированной фазы давление насыщенного пара увеличивается, а следовательно, увеличивается его плотность, вследствие чего поверхностная энергия границы раздела частица–насыщенный пар будет уменьшаться примерно обратно пропорционально радиусу частицы. Из термодинамического подхода и экспериментальных данных [7] следует, что поверхностная энергия монотонно уменьшается, начиная с радиуса кристаллита менее 20 нм для частиц и толщины меньше 5 нм для пленок.

Для микроскопического подхода при определении размерной зависимости поверхностной энергии кристалла ограниченного объема используют следующие допущения [7]:

- поверхностная энергия определяется обрывом связей поверхностных атомов с соседями по другую сторону поверхности;
- поверхностная энергия определяется влиянием граничных условий на свободную энергию фононов;
- поверхностная энергия определяется влиянием граничных условий на энергетический спектр электронов проводимости.

Так как для тонкопленочного состояния особенно характерно уменьшение числа ближайших соседей на различных поверхностных дефектах, в том числе и на ребрах граней, остановимся на рассмотрении поверхностной энергии  $\sigma_b$ , которая обусловлена обрывом атомных связей с соседями. Данная величина может быть рассчитана из уравнения [7, 24]:

$$\sigma_b(L) = \sigma_{b(\infty)} \left( 1 + 2 \frac{a}{L} \right), \quad \sigma_{b(\infty)} = \frac{E_a}{6a^2},$$

где  $a$  – межатомное расстояние на поверхности  $a = a_0 + \delta^*$ ;  $a_0$  – межатомное расстояние в частице;  $\delta^*$  – поправка, обусловленная поверхностной релаксацией;  $E_a$  – энергия взаимодействия в расчете на один атом;  $L$  – размер кристалла. Если предположить, что кристалл имеет сферическую форму, то  $L \approx r$ . Из уравнения следует, что поверхностная энергия будет увеличиваться с уменьшением размера кристаллита. Параметр  $a$  также зависит от размера частиц, и поэтому зависимость поверхностной энергии от радиуса частицы носит нелинейный характер.

В рассматриваемом уравнении не учтено возможное изменение структуры поверхности частицы, которое может быть вызвано обрывом связей поверхностных атомов, и это должно привести к изменению знака рассматриваемого слагаемого. Так, на поверхностную энергию оказывает влияние тип кристаллической структуры. Известно, что кристаллическая структура в тонких пленках искажается по сравнению с массивными образцами, что может приводить к минимальному образованию числа связей атомом, который находится на поверхности пленки. Для малых размеров частиц более предпочтительно формирование гранецентрированной кубической структуры [7], поскольку в ней и проявляется минимальное образование числа связей атомом поверхности. Кроме того, по этой же причине аморфизация пленок приводит к уменьшению поверхностной энергии. Поверхностная энергия минимальна и для более плотно упакованных частиц. К вышесказанному необходимо добавить и фактор поверхностной релаксации, суть которого состоит в изменении расстояний между атомными плоскостями вблизи поверхности. В микроскопическом подходе поверхностная релаксация учитывает взаимодействие поверхностных атомов со вторыми и следующими по дальности соседями.

Таким образом, показано, что поверхностная энергия имеет сложный характер зависимости от размера частицы или толщины пленки. Она оказывает влияние на свойства в тех случаях, когда поверхность сильно развита, что и наблюдается в тонких пленках.

Рассмотрим процессы образования наноразмерных частиц в виде тонких пленок и возможности их роста. Рост частиц в тонкопленочном состоянии (формирование тонкопленочного слоя) объясняется [1, 25]:

- разрастанием критических зародышей и сливанием их друг с другом с образованием сплошной пленки (механизм Фольмера–Вебера);

- поверхностной диффузией адатомов к ступени поверхности и закреплением их на дефекте поверхности (механизм Франка–Ван-дер-Мерве);

- образованием слоя пленки за счет поверхностной диффузии адатомов к ступени поверхности и закреплением их на дефекте с последующим образованием зародышей и ростом островковой пленки (механизм Странского–Крастанова).

Классификационным признаком различных механизмов образования зародышей или эпитаксии (нарастания одного кристаллического материала на другом) является изменение поверхностной энергии системы ( $\Delta\alpha$ ). Величина  $\Delta\alpha$  зависит от энергии связи:

$$\Delta\alpha = 2\alpha - \alpha_s = \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_s)}{\alpha^2},$$

где  $\epsilon_s$  – энергия адсорбции;  $\alpha_s$  – свободная энергия адгезии;  $\epsilon_1$  – энергия связи между ближайшими соседями в кристалле;  $(\epsilon_1 - \epsilon_s)$  в атомистической теории характеризует все главные характеристики процесса зарождения. Чем прочнее адгезия частицы на подложке, тем меньше  $\Delta\alpha$ , работа образования зародышей и отклонение от равновесия химического потенциала.

Механизм Фольмера–Вебера реализуется на гладких поверхностях кристаллических подложек с плотно упакованными гранями, характеризующимися малыми значениями индексов Миллера. В этом случае наблюдаются слабая адгезия кристалла на подложке и высокая работа образования зародышей, которая может приближаться к работе зарождения при нулевой адгезии:  $\alpha_s \ll 2\alpha$ , когда  $\Delta\alpha \approx 2\alpha$ . Данный механизм характерен для процессов конденсации пар–кристалл и

пар–жидкость–кристалл, где осуществляются следующие этапы роста пленок [25]:

- адатомы, размещенные на поверхности подложки, за счет процессов диффузии образуют кластеры (скопление атомов с концентрацией  $N_a$ ). Образованные кластеры, находясь в метастабильном состоянии, а также в равновесии с адсорбционным слоем, образуют критические зародыши с энергией образования  $\Delta G_{кр}$ , концентрация которых  $N_{кр} = N_a \exp(-\Delta G_{кр}/kT)$ ;

- за счет процессов диффузии критические зародыши разрастаются при присоединении к ним соседних адатомов и затем превращаются в островки, форма и размеры которых зависят от свойств подложки, зародышевой фазы и условий роста;

- соприкосновение островков приводит к их коалесценции, и малые островки, вливающиеся в большие, принимают преимущественно эпитаксиальную ориентацию. На этом этапе образуется сетка зародышевой фазы на поверхности подложки, в которой присутствуют пустоты, ограниченные кристаллографическими гранями;

- последний этап роста связан с заполнением пустот островковой сетки и образованием сплошной пленки осаждаемого материала.

Лимитирующей стадией роста пленок является массоперенос в первичной фазе (химическое осаждение) или поверхностная диффузия (физическое осаждение).

Механизм Франка–Ван-дер-Мерве (послойный) реализуется на шероховатых подложках, где присутствуют грани с высокими индексами Миллера. В этом случае наблюдаются прочная адгезия кристалла к подложке (энергия связи атомов кристалла с подложкой гораздо больше энергии связи между атомами кристалла:  $\varepsilon_1 > \varepsilon_s$ ), полное смачивание подложки  $\Delta\alpha < 0$ , небольшие значения работы образования зародышей. К этапам роста пленки по данному механизму относят [25]:

- адсорбцию частиц первичной фазы на поверхности подложки в виде адатомов;

- поверхностную диффузию адатомов к ступени (грани) с закреплением в ее углу;

- движение атомов вдоль ступени с окончательным закреплением их в изломе.

Механизм Странски–Крастанова является промежуточным механизмом роста пленки [25]. Он заключается в том, что сначала на поверхности идет рост по послойному механизму, затем, после образования смачивающего слоя (толщиной в один или несколько мономолекулярных слоев), происходит переход к островковому (зародышевому) механизму роста. Условием реализации такого механизма является большое несоответствие (рассогласование) постоянных решетки осаждаемого материала и материала подложки.

При реализации любого из перечисленных механизмов для формирования частицы наноразмера на твердотельной подложке в тонкопленочном состоянии необходимы адгезия частиц к подложке, низкая энергия связи между атомами кристалла, а также невысокие скорости диффузии адатомов и кластеров.

Рост частицы в пленке приводит к росту самой пленки в двух пространственных направлениях. В одном из этих направлений рост пленки контролируется ее толщиной. В общем смысле толщина тонкопленочного покрытия определяет отношение площади удельной поверхности к объему твердого тела [26], т.е. долю поверхностного слоя пленки по сравнению со слоями в объеме. Толщину пленки разделяют на геометрическую и эффективную. Геометрическую толщину, которая зависит от площадей поверхности подложки  $S_0$ , участков  $z_1$  (толщина подложки) и  $z_2$  (толщина пленки на подложке), можно рассчитать по формуле:

$$d_r = \frac{1}{S_0} \int_S^{S_0} (z_2 - z_1) dS.$$

Если на некоторых участках значения  $z_1$  и  $z_2$  совпадают, то считается, что на этих участках покрытие отсутствует. В реальности зафиксировать (разделить) участки поверхности для определения величин  $z_1$  и  $z_2$  очень сложно. Кроме того, геометрическая толщина пленки не дает информации о ее внешней форме. Вместо геометрической толщины исследователи используют эффективную, которая зависит от метода измерения и учитывает форму пленки. В своих работах исследователи при указании толщины тонкопленочного покрытия обязательно приводят метод, которым она была определена, и слово «эффективная» не применяют.

По внешней форме пленки могут быть сплошными, полусплошными и островковыми, а также сетчатыми. Для сплошных пленок по всей поверхности выполняется условие  $z_1 \neq z_2$ . Микрофотография сплошной пленки приведена на рис. 1.1.

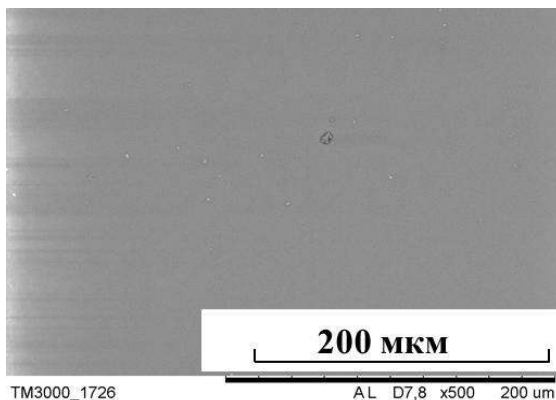


Рис. 1.1. Микрофотография пленки  $\text{SiO}_2$  на стеклянной подложке

Полусплошные пленки имеют дополнительно участки, на которых выполняется условие  $z_1 = z_2$ . Иными словами сплошность пленки нарушается (рис. 1.2).

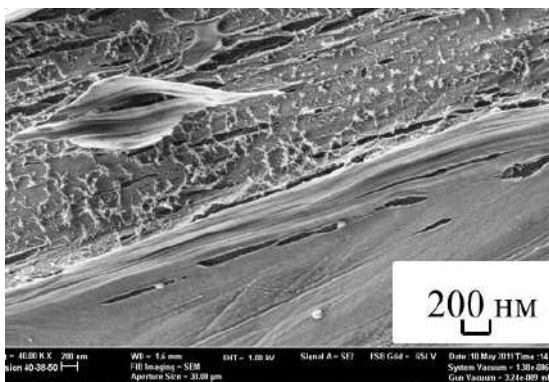
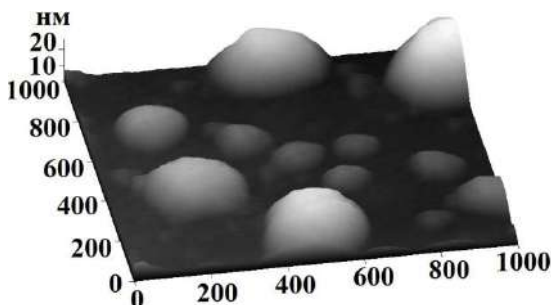


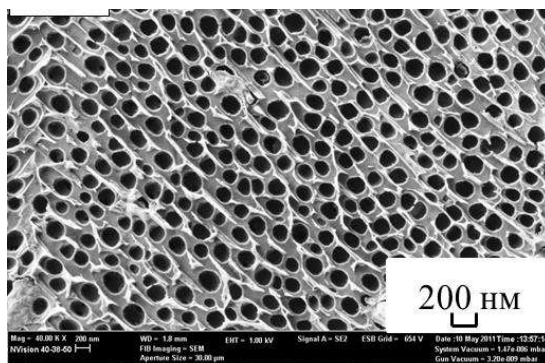
Рис. 1.2. Микрофотография пленки  $\text{SnO}_2\text{--CeO}_2$  на кремниевой подложке



Островковые пленки состоят из изолированных микрочастиц (островков или кластеров) (рис. 1.3). Сетчатая форма пленок образуется, как правило, при наличии органического или неорганического каркаса и равномерно распределенного в нем другого вещества (рис. 1.4).



**Рис. 1.3.** Микрофотография пленки  $\text{CeO}_2$  на кремниевой подложке



**Рис. 1.4.** Микрофотография пленки  $\text{SiO}_2\text{--CeO}_2$  на кремниевой подложке

Форма пленок и их толщина зависят от состава предшественников, метода и условий получения, природы подложки. С изменением толщины тонких пленок изменяются их свойства. Изменение свойств происходит до тех пор, пока размерный эффект влияет на состояние и свойства поверхности. В противном случае образуется компактный материал со стабильными свойствами. Именно поэтому при рассмотрении свойств пленок столь важное значение приобретает их толщина.

В работе [27] показано, что когда значение толщины пленок снижается до значения длины свободного пробега электрона, наблюдается уменьшение их проводимости, что связано с рассеиванием электронов по поверхности. Так, при изучении пленок  $\text{SnO}_2$ , полученных на кремниевых подложках, авторами работы [28] установлено, что сопротивление пленок практически не зависит от их толщины в диапазоне от 80 до 400 нм, тогда как при толщине 40 нм оно резко возрастает (в  $\sim 10$  раз) (рис. 1.5). Это может быть связано с размерным эффектом.

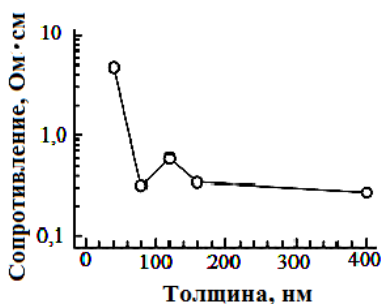


Рис. 1.5. Зависимость сопротивления пленок  $\text{SnO}_2$  от толщины [27]

В ходе исследования газовой чувствительности пленок оксида олова(IV) к  $\text{NO}_2$  в атмосфере воздуха при температуре  $350^\circ\text{C}$  авторами работы [27] отмечено, что отклик пленок в газовой среде увеличивается с уменьшением их толщины (рис. 1.6).

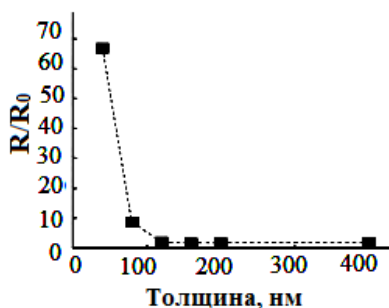


Рис. 1.6. Зависимость газовой чувствительности пленок  $\text{SnO}_2$  от толщины [27]

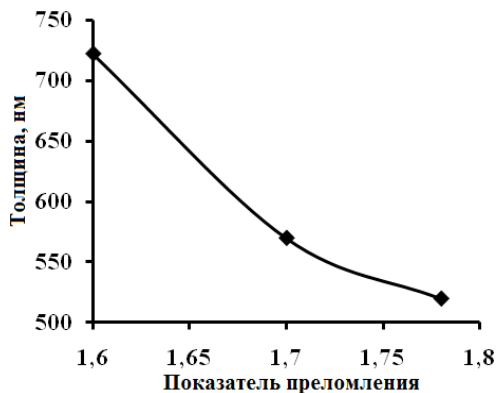
В работе [29] показано, что с изменением толщины пленок  $\text{CeO}_2$ , полученных на кварцевых и кремниевых подложках методом электронно-лучевого напыления, изменяется и их плотность. Форма агломерата при этом сохраняется. Как видно из табл. 1, уменьшение толщины пленок приводит к росту их плотности, при этом материал подложки не оказывает влияние на плотность  $\text{CeO}_2$  в тонкопленочном состоянии.

Таблица 1.1

**Толщина и плотность пленок  $\text{CeO}_2$  на кварцевых и стеклянных подложках**

№	Толщина, нм	Плотность, $\text{г/см}^3 \pm 0,04$ (подложка из монокристаллического Si)	Плотность, $\text{г/см}^3 \pm 0,01$ (подложка из кварца)
1	482,0	3,40	3,42
2	420,5	4,20	4,24
3	389,0	4,51	4,56
4	295,0	6,08	6,10

Влияние размерного эффекта на свойства пленок показано и в работе [30], где изменение показателя преломления связано с ростом толщины пленок диоксида церия, полученных электронно-лучевым испарением порошка  $\text{CeO}_2$  на стеклянные и кремниевые подложки. Как видно из рис. 1.7, чем больше толщина пленки, тем ниже показатель преломления.



**Рис. 1.7.** Зависимость показателя преломления пленок  $\text{CeO}_2$  от толщины

Таким образом, тонкие пленки, являясь наноматериалами, подчиняются влиянию размерного фактора. Большая площадь поверхности по сравнению с объемом твердого тела в пленках, в отличие от трехмерных наноматериалов, определяет их особые физико-химические и функциональные свойства. Анализ литературных данных также указывает на то, что геометрическое значение размерного фактора, который оказывает влияние на свойства тонкопленочного вещества, не ограничивается 100 нм.

### **Литература к главе 1**

1. *Жабрев В.А., Калинин В.Т., Марголин В.И. и др.* Физико-химические процессы синтеза наноразмерных объектов. СПб. : ЭЛМОР, 2012. 328 с.
2. *Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А.* Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // *Успехи химии*. 2009. Т. 78, № 9. С. 865–888.
3. *Азаренков Н.А., Вережкин А.А., Ковтун Г.П.* Основы нанотехнологий и наноматериалов : учеб. пособие. Харьков : Харьков. нац. ун-т им. В.Н. Каразина, 2009. 69 с.
4. *Балоян Б.М., Колмаков А.Г., Алымов М.И., Кротов А.М.* Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения : учеб. пособие. М. : Международный университет природы, общества и человека «Дубна», Филиал «Угреша», 2007. 125 с.
5. *Смирнов В.М.* Химия наноструктур. Синтез, строение, свойства : учеб. пособие. СПб. : Изд-во Санкт-Петерб. ун-та, 1992. Вып. 3. 196 с.
6. *Сергеев Г.Б.* Размерные эффекты в нанохимии // *Российский химический журнал (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2002. Т. XLVI, № 5. С. 22–29.
7. *Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Крышталь А.П. и др.* Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках. Харьков : ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. 276 с.
8. *Tolman R.C.* The effect of droplet size on surface tension // *J. Chem. Phys.* 1949. Vol. 17. P. 333–337.
9. *Гиббс Дж.* Термодинамика. Статистическая механика / пер. с нем. М. : Наука, 1982. 584 с.
10. *Rasmussen D.H.* Energetics of homogeneous nucleation – approach the physical spinodale // *J. Crystal Growth*. 1985. Vol. 56, № 1. P. 44–45.
11. *Vogelsberger W., Marx G.* Zur Krümmung abhängigkeit der Oberflächenspannung kleiner Tropfen // *Z. Phys. Chem.* 1976. Bd. 257, № 3. S. 580–586.
12. *Mahnke R., Schmelzer J.* A new general formula for the curvature dependence of surface tension of droplets // *Z. Phys. Chem.* 1985. Vol. 266, № 5. P. 1028–1031.
13. *Vogelsberger W., Sonefeld J., Rudakoff G.* Some general consideration on a curvature dependent surface tension in the capillarity of liquids // *Z. Phys. Chem.* 1985. Vol. 266, № 2. P. 225–238.

14. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М. : Наука, Глав. ред. физ.-мат. лит., 1961. 280 с.
15. Kirkwood J., Buff F.F. The statistical mechanical theory of surface tension // J. Chem. Phys. 1949. Vol. 17, № 2. P. 338–343.
16. Tolman R.C. The superficial density of matter at a liquid-vapor boundary // J. Chem. Phys. 1949. Vol. 17, № 2. P. 118–127.
17. Gregory N., Berry A.F., Stephen R. Melting and surface tension in microclusters // J. Chem. Phys. 1983. Vol. 78. P. 399–408.
18. Задумкин С.Н, Хоконов Х.Б. Поверхностная энергия тонких металлических пленок // ФММ. 1962. Т. 13. С. 658–663.
19. Хоконов Х.Б., Дигилов Р.И., Орквасов Ю.А., Асадов В.Г. К электронной теории размерного эффекта поверхностной энергии и работы выхода электрона в металлических пленках // Поверхность. Физика. Химия. Механика. 1982. № 11. С. 37–44.
20. Позосов В.В., Триггер С.А., Храпак А.Г. Энергетические характеристики жидких металлических капель // ФММ. 1987. Т. 63, № 5. С. 855–863.
21. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л. : Химия, 1967. 274 с.
22. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М. : Изд-во иностр. лит., 1963. С. 48–55.
23. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л. : Наука, 1975. 452 с.
24. Гладких Н.Т., Григорьева Л.К., Дукаров С.В., Зильберварг В.Е., Ларин В.И., Нагаев Э.Л. Размерная и температурная зависимости поверхностного натяжения ультрадисперсных металлических частиц // ФТТ. 1989. Т. 31, № 5. С. 13–22.
25. Ченг Л. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры / ред. Л. Ченг, К. Плог. М. : Мир, 1989. 580 с.
26. Серебренников В.В., Якунина Г.М., Козик В.В., Сергеев А.Н. Редкоземельные элементы и их соединения в электронной технике. Томск : Изд-во Том. ун-та, 1979. 143 с.
27. Верецагин В.И., Козик В.В., Сырякин В.И. и др. Полифункциональные неорганические материалы на основе природных и искусственных соединений. Томск : Изд-во Том. ун-та, 2002. 359 с.
28. Ohgaki T., Matsuoka R., Watanabe K., Matsumoto K., Adachi Y., Sakaguchi I., Hishita Sh., Ohashi N., Haneda H. Synthesizing SnO<sub>2</sub> thin films and characterizing sensing performances // Sensors and Actuators B. 2010. Vol. 150. P. 99–104.
29. Narasimha Rao K., Shivlingappa L., Mohan S. Studies on single layer CeO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> films deposited by rotating crucible electron beam evaporation // Materials Science and Engineering B98. 2003. Vol. 38B/44. P. 38–44.
30. Porqueras I., Person C., Bertran E. Influence of the film structure on the properties of electrochromic CeO<sub>2</sub> thin films deposited by e-beam PVD // Thin Solid Films. 2004. Vol. 447–448. P. 119–124.

## 2. СОСТАВ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦЕРИЯ(IV) И ОКСИДНЫХ СИСТЕМ $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$

### 2.1. Структура $\text{CeO}_2$ , $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$

Церий с кислородом образует два соединения состава  $\text{CeO}_2$  и  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Оксид церия(IV) имеет структуру флюорита с кубической гра-  
нецентрированной решеткой (рис. 2.1) [1, 2].

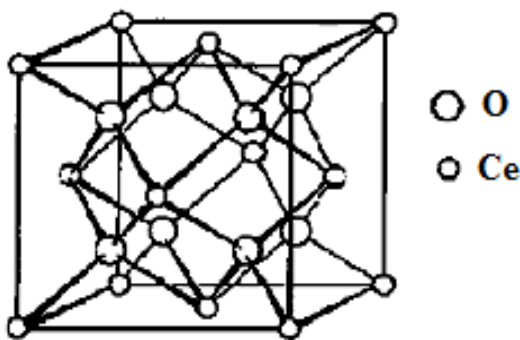


Рис. 2.1. Структура кристаллов оксида церия(IV) [2]

Как видно из рис. 2.1, в данной структуре каждый атом церия окружен 8 атомами кислорода, а каждый атом кислорода связан с 4 атомами церия. Кубическая структура флюоритного типа реализуется в образцах диоксида церия независимо от их дисперсности, но в локальной структуре имеются особенности [3], заключающиеся в изменении ближнего порядка атомов в анионной подрешетке. Это понижение координационных чисел для расстояний металл–металл и их увеличение для расстояний металл–кислород в образцах  $\text{CeO}_2$  большей дисперсности. На основании экспериментальных данных в работе [3] утверждается, что смещение ионов кислорода в межузельную

позицию в анионной подрешетке в высокодисперсных оксидах не реализуется. Дефект анионной подрешетки объясняется присутствием в структуре диоксида церия остаточных анионных групп от солей предшественников синтеза, например  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  [3, 4]. Это предположение основывается на сравнении парциальных модельных кривых радиального распределения электронной плотности (РРЭП) (рис. 2.2) для образцов  $\text{CeO}_2$  с размером области когерентного рассеивания 120 Å,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ , которые характеризуют расстояние между катионом  $\text{Ce}^{3+}$  и анионами  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ , а также на результатах ИК спектроскопии (рис. 2.3) и термического анализа с масс-спектрометрией (рис. 2.4).

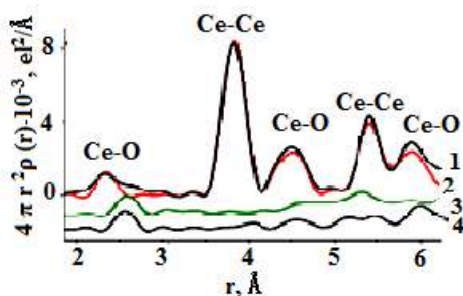


Рис. 2.2. Экспериментальная кривая РРЭП образца I (1) в сравнении с модельными кривыми РРЭП:  $\text{CeO}_2$  (2),  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  (3) и  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  (4) [3]

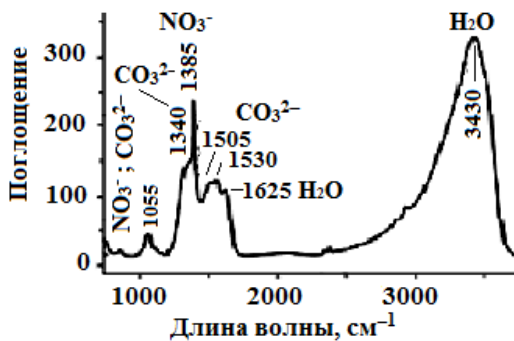


Рис. 2.3. ИК спектры поверхности  $\text{CeO}_2$  [4]

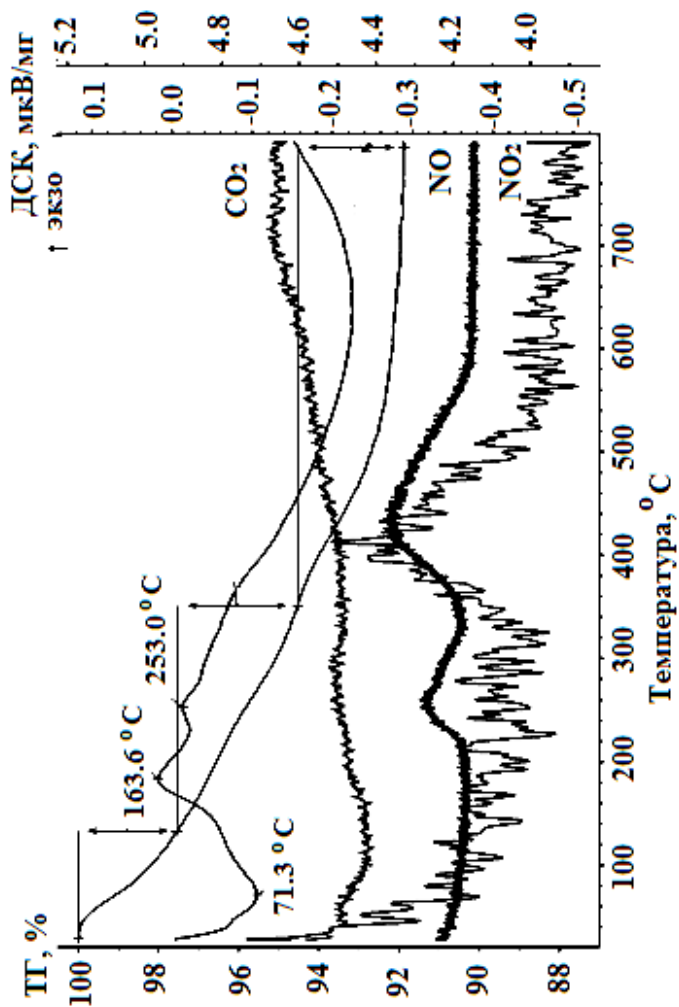


Рис. 2.4. ТГ, ДСК кривые термического анализа и масс-термограммы для CeO<sub>2</sub>



Примесные дефекты в анионной подрешетке стабилизируют высокодисперсное состояние оксида. Термическая обработка диоксида церия приводит к удалению дефектов, наблюдается спекание частиц и уменьшение площади удельной поверхности [5].

Термическая обработка диоксида церия в восстановительной атмосфере до  $650^{\circ}\text{C}$  приводит к образованию нестехиометрического оксида  $\text{CeO}_{2-x}$ , где  $0 < x < 0,5$ . Отклонение от стехиометрии не приводит к изменению структуры флюорита, а лишь вызывает изменение параметров элементарной ячейки оксида церия(IV) [5, 6]. В процессе восстановления уменьшается доля ионов  $\text{Ce}^{4+}$  и возрастает количество ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , что сопровождается образованием кислородных вакансий (рис. 2.5 и 2.6).

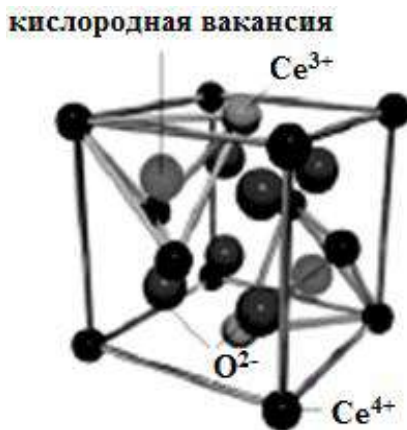
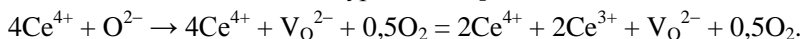


Рис. 2.5. Кристаллическая решетка  $\text{CeO}_{2-x}$ , где  $0 < x < 0,5$  [7]

Реакцию образования вакансий и ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{CeO}_2$  можно записать в виде квазихимического уравнения [9–12]:



При восстановлении диоксида церия водородом в области температур  $1\,800\text{--}2\,000^{\circ}\text{C}$  или углеродом при  $1\,250\text{--}1\,300^{\circ}\text{C}$  формируется устойчивая фаза оксида церия(III) с гексагональной структурой  $\text{La}_2\text{O}_3$  [1].

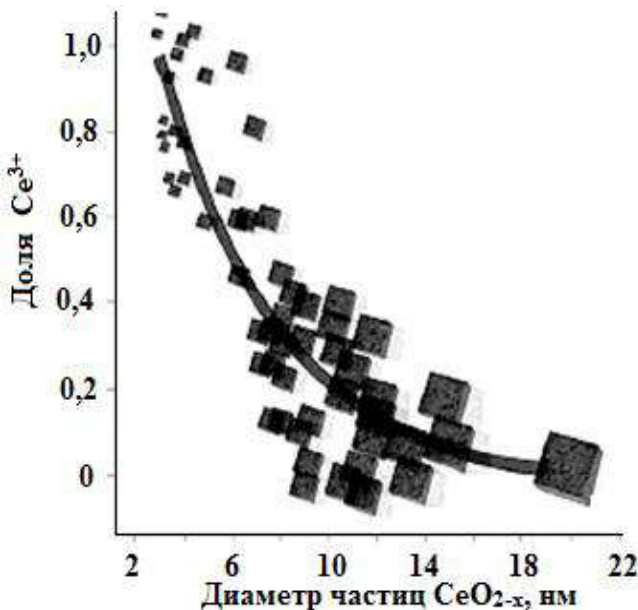


Рис. 2.6. График, отражающий зависимость содержания  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллической решетке от размера частиц  $\text{CeO}_{2-x}$  [8]

При более низкой температуре (800–900°C) в восстановительной атмосфере образуется кубическая фаза  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Оксид церия(III) изучен мало, так как он на воздухе относительно неустойчив. Наиболее устойчивый оксид  $\text{Ce(III)}$  получают восстановлением диоксида церия чистым водородом. Считается, что реакционная способность  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  определяется его дефектностью.

Исследования по изменению степени окисления  $\text{Ce}^{+4}$  при восстановлении  $\text{CeO}_2$  начали проводиться еще в 1850-е гг. В то время было установлено, что при восстановлении диоксида церия водородом образуется промежуточное соединение  $\text{Ce}_4\text{O}_7$ , которое имеет структуру флюорита, так же как и  $\text{CeO}_2$ . При переходе от  $\text{CeO}_2$  к  $\text{Ce}_4\text{O}_7$  наблюдается увеличение объема образцов до 6% по массе.

Изучение системы  $\text{Ce}-\text{O}$  [1] показало, что между  $\text{CeO}_2$  и  $\text{CeO}_{1,5}$  ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) образуются три фазы (рис. 2.7).

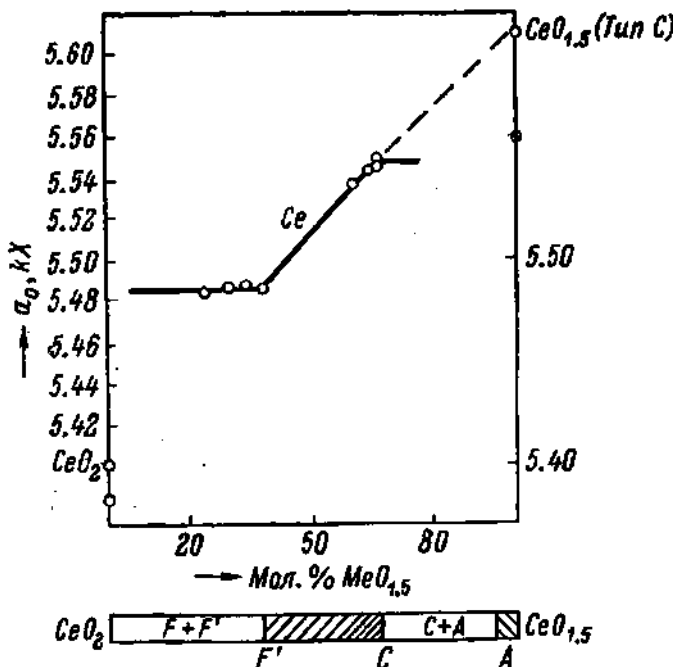


Рис. 2.7. Постоянные решетки и фазовые соотношения в системе  $\text{CeO}_2$ – $\text{CeO}_{1.5}$  [1]

Как видно из рис. 2.7,  $\text{CeO}_2$  с типом структуры флюорита не имеет области гомогенности, и уже при уменьшении содержания кислорода наблюдается образование промежуточной фазы (F) от 38 до 66 мол. %  $\text{CeO}_{1.5}$ , которая изменяется от флюоритовой (F) – 38 мол. %  $\text{CeO}_{1.5}$  – до структуры пироклора (C) кубической модификации (66 мол. %  $\text{CeO}_{1.5}$ ). Обе структуры дефектные: структура флюорита имеет недостаток, структура пироклора – избыток ионов кислорода. Выше содержания  $\text{CeO}_{1.5}$  66 мол. % обнаруживается гетерогенная область, где присутствуют фазы кубической структуры пироклора (C) и гексагональной структуры полупроксида типа А. При незначительном восстановлении диоксида церия образуется  $\beta$ -фаза, которая имеет ромбическую решетку, возникающую вследствие искажения куба вдоль его объемной диагонали, и может быть представлена восемью

структурными ячейками  $\text{CeO}_2$  с упорядоченными вакансиями шести ионов  $\text{O}^{2-}$ . Химическая формула данной фазы –  $\text{Ce}_{32}\text{O}_{58}$ , или  $\text{CeO}_{1,812}$ . Область ее гомогенности от  $\text{CeO}_{1,812}$  до  $\text{CeO}_{1,805}$ . При составе  $\text{CeO}_{1,785}$  образуется  $\gamma$ -фаза, а при составе  $\text{CeO}_{1,722}$  –  $\delta$ -фаза, которые также имеют ромбоэдрическую структуру, но с большей дефектностью по кислороду.

В системе  $\text{CeO}_2$ – $\text{SiO}_2$  в дисперсном состоянии образуется только смесь оксидов, представляющая собой оксид церия(IV) кубической модификации и оксид кремния(IV) в аморфной фазе [13–21]. Формирование силикатов церия возможно лишь в системе  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$  [1] (рис. 2.8).

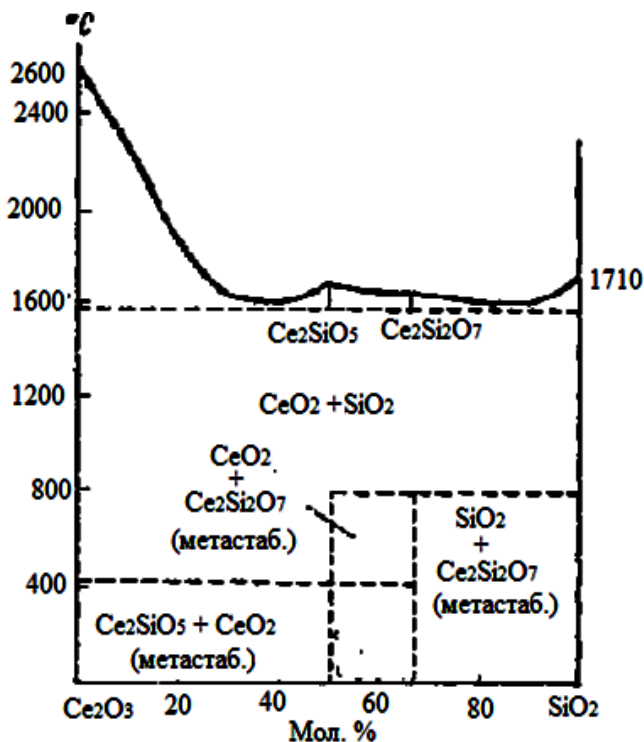
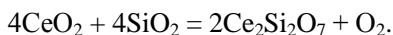
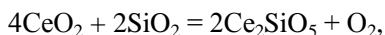


Рис. 2.8. Фазовая диаграмма системы  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$  на воздухе [1]

Как видно из диаграммы, описывающей фазовое соотношение между оксидами  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  в окислительной атмосфере (см. рис. 2.8), оксиды церия(IV) и кремния(IV) в свободном состоянии сохраняются вплоть до температуры 1 570°C. При повышении температуры в системах с содержанием  $\text{SiO}_2$  50 и 67 мол. % образуются силикаты церия(III) состава  $\text{Ce}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  по уравнениям реакций:



Данные силикаты неустойчивы в атмосфере воздуха и при снижении температуры распадаются на оксиды  $\text{CeO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ .

Методы получения системы  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$  в дисперсном состоянии позволяют получать смесь оксидов – оксида церия(IV) структуры флюорита и оксида олова(IV) структуры рутила [22–26], – а также твердые растворы составов  $\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$  [23, 27–32]. Анализ литературных данных показал, что способность образовывать твердые растворы оксидами олова(IV) и церия(IV) ограничена узкими пределами концентраций. Данный факт объясняется тем, что, несмотря на близкие размеры ионных радиусов  $\text{Sn}^{4+}$  (0,071 нм) и  $\text{Ce}^{4+}$  (0,092 нм), оксиды олова(IV) и церия(IV) имеют различные типы кристаллических решеток [33].

В работах [27–32] показана возможность образования твердого раствора на основе  $\text{SnO}_2$  при содержании  $\text{CeO}_2$  менее 10 масс. %, однако авторами не приводятся данные о типе твердого раствора и его составе. Во всех работах образование твердых растворов  $\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$  подтверждается только результатами рентгенофазового анализа синтезируемых образцов. На рентгенограммах наблюдаются смещение, уширение, снижение интенсивности пиков  $\text{SnO}_2$  и отсутствуют пики, характерные для структуры  $\text{CeO}_2$ . Утверждение на основе одного метода исследования не является достоверным. Следует отметить, что некоторые авторы [34] также не исключают наличия в образцах индивидуального оксида церия(IV) структуры флюорита, даже при его содержании в системах менее 10 масс. %.

## 2.2. Нестехиометрия и дефектность пленок на основе $\text{CeO}_2$ , $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$

В отличие от целого ряда веществ, параметр ячейки  $\text{CeO}_2$  увеличивается с уменьшением размера частиц. Данный факт был впервые обнаружен для частиц  $\text{CeO}_2$ , стабилизированных анионами ПАВ [5], и в настоящее время прослеживается во многих работах (табл. 2.1) по синтезу и изучению структуры и свойств  $\text{CeO}_2$  в дисперсном состоянии.

Таблица 2.1

Зависимость параметра решетки от размера частиц  $\text{CeO}_2$

Размер частиц, нм	Параметр решетки $a$ , нм	Литература
6,7–2,1	0,545–0,556	[50]
7,5	0,514	[51]
10,0–2,1	0,544–0,558	[52]
20–3	0,541–0,561	[5]
80,0–6,1	0,541–0,543	[52]
30–5	0,541–0,550	[52]
15–6	0,541–0,543	[5]
8,5–2,5	0,545–0,556	[5]
15–3	0,545–0,561	[5]

Аналогично оксиду церия(IV) в дисперсном состоянии, параметр элементарной ячейки тонких пленок  $\text{CeO}_2$  увеличивается с уменьшением размера формирующих их кристаллитов [35–45]. Считается, что изменение параметра элементарной ячейки напрямую связано с кислородной нестехиометрией оксида. Обратная зависимость параметров ячейки от размера частиц (кристаллитов), по мнению авторов работ [46–49], объясняется удалением части атомов кислорода, находящихся на поверхности, с образованием кислородных вакансий, в результате чего уменьшается эффективная степень окисления церия.

Данная гипотеза подтверждена и в работах [53–59], посвященных изучению спектроскопии комбинационного рассеяния оксида церия(IV) в тонкопленочном и дисперсном состояниях. Положение и ширина пика, соответствующего трижды вырожденной моде  $F_{2g}$  ( $464\text{ см}^{-1}$ ) фрагмента  $\text{CeO}_8$ , очень чувствительны к изменению размера

частиц  $\text{CeO}_2$  [57, 58] и кислородной нестехиометрии диоксида церия [54]. Уменьшение размера частиц порошков  $\text{CeO}_2$  приводит к уширению пика и увеличению его асимметричности. В работе [59] продемонстрировано, что увеличение параметра ячейки сдвигает Рамановский пик в область меньших энергий. Аналогичные результаты были получены авторами работ [15, 60, 19], исследовавшими спектры комбинационного рассеивания порошков  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ , в которых наблюдалось 2 пика: при  $465\text{ см}^{-1}$ , соответствующий трижды вырожденной моде  $\text{F}_{2g}$ , и пик при  $600\text{ см}^{-1}$ , соответствующий невырожденной LO моде  $\text{CeO}_2$ . По мнению авторов работы [19], именно наличие второго пика свидетельствует о существовании кислородных вакансий в решетке  $\text{CeO}_2$ . Увеличение симметрии пика при  $465\text{ см}^{-1}$  и его интенсивности с увеличением количества  $\text{CeO}_2$  в составе образца может быть связано с ростом кристалличности и размера кристаллита оксида [15]. В Рамановских спектрах тонких пленок оксида церия(IV) наблюдается 2 пика: при  $463\text{--}466$  и  $565\text{--}570\text{ см}^{-1}$ . Первый пик соответствует  $\text{F}_{2g}$  моде колебания атомов кислорода вокруг атома церия и также чувствителен к изменению размера частиц  $\text{CeO}_2$ . Как отмечали авторы работ [54–56], с уменьшением размера кристаллита наблюдается уширение данного пика и снижение его симметрии. Второй пик, по мнению авторов [53], связан с наличием в пленках диоксида церия кислородных вакансий.

Существующие различия между данными о зависимости параметра решетки ( $a$ ) от размера частиц  $\text{CeO}_2$ , представленными разными авторами (см. табл. 2.1), сложно объяснить из-за ограниченности информации в работах. В монографии [5] показано, что причинами отличий могут являться различия в формах получаемых частиц  $\text{CeO}_2$ : более сильное изменение параметра решетки ( $a$ ) характерно для частиц, не имеющих огранки. В работе [61] установлено, что зависимость параметра элементарной ячейки от размера частиц, полученных методами гомогенного и быстрого осаждения, хорошо описывается степенной зависимостью:

$$\Delta a = 0,025D^{-2,1},$$

где  $\Delta a$  – изменение параметра элементарной ячейки;  $D$  – размер частицы.

Как показано в работе [15], частицы оксида церия(IV) представляют собой структуру «ядро в оболочке» – в центре  $\text{CeO}_2$ , поверхность же близка по составу к  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Наличие ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , помимо ионов  $\text{Ce}^{4+}$ , подтверждается данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [3]. При этом в работе [5] авторы отмечают, что при размере частиц 1,9 нм происходит полный переход  $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ . В работе [62] данный порог определяется 3 нм. В работах [15, 27, 63, 64] отмечается, что на поверхности образцов  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$  и  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ , представляющих собой смесь оксидов, также помимо ионов  $\text{Ce}^{4+}$  присутствуют и ионы  $\text{Ce}^{3+}$ , однако количественные данные о содержании иона церия(III) авторами не приводятся. Согласно анализу имеющихся литературных данных (табл. 2.2), установлено, что с увеличением размера частиц процентное содержание ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в основном уменьшается.

Таблица 2.2

**Зависимость состава наночастиц  $\text{CeO}_2$  от размера частиц**

Размер частиц, нм	$\text{Ce}^{3+}$ , масс. %	Литература
7,0	21	[5]
2,6	74	[5]
3,0	44	[65]
30,0	17	[65]
2,5	49	[66]
8,0	37	[66]

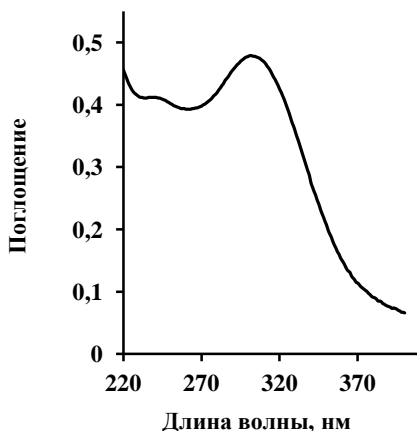
Представленные в табл. 2.2 значения процентного содержания  $\text{Ce}^{3+}$  по массе в составе наночастиц, как отмечают авторы всех работ, не являются достаточно точными, поскольку получены методом фотоэлектронной спектроскопии, при использовании которого возможно частичное восстановление ионов церия(IV) в атмосфере водорода уже при комнатной температуре. Именно поэтому вопрос о восстановлении оксида церия(IV) и гипотеза о его кислородной нестехиометрии имеют не только сторонников, но и противников. Так, авторы работы [67] полагают, что существование ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в образцах оксида церия(IV), полученных из солей церия(IV), вызвано только условиями проведения рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а в образцах, полученных из солей церия(III), количество ионов  $\text{Ce}^{3+}$  не может



составлять более 5 масс. %. Однако авторы работы [68] связывают наличие кислородных вакансий с искажением анионной подрешетки (смещением ионов кислорода) оксида в ходе синтеза.

Аналогично методом РФЭС установлено наличие ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в пленках оксида церия(IV) [47, 49, 69]. В работе [69] показано, что отношение содержания ионов  $[\text{Ce}^{3+}]/[\text{Ce}^{4+}]$  в пленках  $\text{CeO}_2$ , полученных методом электронно-лучевого испарения, уменьшается от 0,24 до 0,17 вследствие увеличения размеров кристаллитов. При исследовании оксидных систем  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$  в тонкопленочном состоянии авторами работ [70–73] методом РФЭС установлено наличие в них также ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Однако данные о влиянии содержания  $\text{SnO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  на равновесие между окисленной и восстановленной формами иона церия в пленках  $\text{CeO}_2$  в литературе практически отсутствуют.

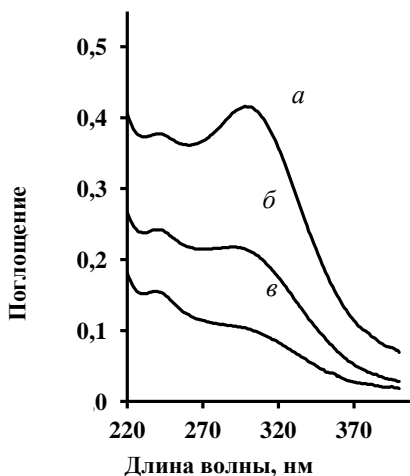
Согласно литературным данным [74], светопоглощение в области 300–350 нм характерно для соединений церия(IV), а светопоглощение при  $\lambda = 242$  нм – для соединений церия(III). Отношение интенсивностей максимумов поглощения  $\text{Ce(III)}$  и  $\text{Ce(IV)}$  позволяет определить соотношение разновалентных форм церия ( $[\text{Ce}^{3+}]/[\text{Ce}^{4+}]$ ) в пленке  $\text{CeO}_2$  (рис. 2.9) [75].



**Рис. 2.9.** Спектр поглощения пленок  $\text{CeO}_2$  на кварцевых подложках [75]

Как показано на рис. 2.9, в спектре пленок  $\text{CeO}_2$ , полученных на подложках из оптически прозрачного кварца, наблюдается два максимума поглощения при 245 и 305 нм, которые характеризуют содержание в оксиде  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  соответственно. Рассчитанное отношение интенсивностей максимумов поглощения форм  $[\text{Ce}^{3+}]$  и  $[\text{Ce}^{4+}]$  в пленке  $\text{CeO}_2$  составляет 0,85 и свидетельствует о невысокой кислородной нестехиометрии оксида [75].

При введении добавки  $\text{SiO}_2$  в пленки  $\text{CeO}_2$  интенсивность максимумов поглощения разновалентных форм церия меняется. Из рис. 2.10 видно, что с увеличением содержания  $\text{SiO}_2$  от 20 до 80 масс. % интенсивность максимума поглощения при  $\lambda = 242$  нм, характерного для  $\text{Ce}^{3+}$ , увеличивается, в то время как интенсивность максимума поглощения  $\text{Ce}^{4+}$  при  $\lambda = 305$  нм уменьшается.

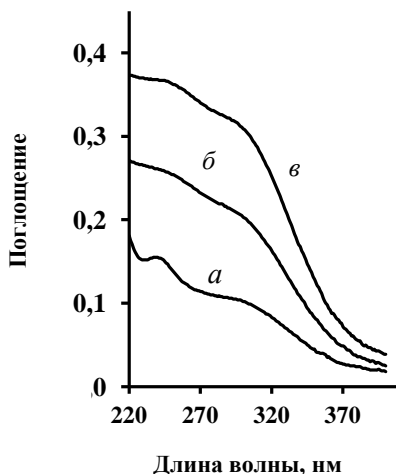


**Рис. 2.10.** Спектры поглощения пленок  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$  с содержанием  $\text{SiO}_2$ :  
*а* – 20 масс. %; *б* – 50 масс. %; *в* – 80 масс. % [76]

Отношение интенсивностей максимумов поглощения форм  $[\text{Ce}^{3+}]$  и  $[\text{Ce}^{4+}]$  для пленок 20 масс. %  $\text{CeO}_2\text{--}80$  масс. %  $\text{SiO}_2$  составляет 1,5, что в 1,8 раза превышает значение, характерное для пленок  $\text{CeO}_2$  [77]. Следовательно, увеличение содержания оксида кремния(IV), в составе

покрытия  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ , приводит к увеличению кислородной нестехиометрии  $\text{CeO}_2$ .

На примере пленок 20 масс. %  $\text{CeO}_2\text{--}80$  масс. %  $\text{SiO}_2$  показано, что увеличение их толщины путем многократного нанесения методом вытягивания приводит к снижению интенсивности максимума поглощения  $\text{Ce(III)}$  (рис. 2.11).



**Рис. 2.11.** Спектры поглощения пленок 20 масс. %  $\text{CeO}_2\text{--}80$  масс. %  $\text{SiO}_2$  в УФ области: а – однослойные; б – двуслойные; в – трехслойные [76]

В трехслойном покрытии, содержащем 20 масс. %  $\text{CeO}_2\text{--}80$  масс. %  $\text{SiO}_2$ , соотношение интенсивностей  $I[\text{Ce}^{3+}]/I[\text{Ce}^{4+}]$  составляет 1,2.

Данный метод не применим при исследовании содержания  $\text{Ce}^{3+}$  в пленках  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ , так как  $\text{SnO}_2$  поглощает в УФ области спектра. Длина волны поглощения составляет 227–262 нм, что перекрывает поглощение  $\text{Ce}^{3+}$  (242 нм) [78].

Изменение кислородной нестехиометрии при уменьшении размеров наночастиц непосредственно влияет на электронные свойства диоксида церия в дисперсном и тонкопленочном состояниях. Так, авторами работы [79] установлено, что при уменьшении размера коллоидных частиц  $\text{CeO}_2$ , с 4,1 до 2,6 нм ширина запрещенной зоны ( $\Delta E_g$ )

увеличивается с 2,73 до 2,87 эВ. Напротив, данные, представленные в работе [5], свидетельствуют об уменьшении  $\Delta E_g$  с уменьшением размера частиц. Существующие противоречия могут быть связаны с тем, что ширина запрещенной зоны наночастиц оксида церия(IV) определяется не только их размерами, но и степенью кислородной нестехиометрии, которая определяется условиями синтеза [5].

При изучении электронных свойств пленок  $\text{CeO}_2$  авторами работ [56, 38, 47, 80] показано, что ширина их запрещенной зоны составляет 3,20–3,65 эВ, что эквивалентно ширине запрещенной зоны объемного оксида церия(IV). В работе [81] отмечается, что только в случае толстых пленок (толщиной  $d > 250$  нм) значение энергии ширины их запрещенной зоны соизмеримо со значением  $E_g$  для  $\text{CeO}_2$  в массивном состоянии, в то время как пленки с  $d < 100$  нм характеризуются значением  $E_g$  в диапазоне от 2,6 до 2,8 эВ. Авторами работы [69] установлено, что ширина запрещенной зоны пленок  $\text{CeO}_2$  уменьшается от 3,05 до 2,90 эВ с увеличением отношения в них содержаний ионов  $[\text{Ce}^{3+}]/[\text{Ce}^{4+}]$  от 0,17 до 0,24. Синтез пленок оксида церия(IV) с меньшим значением  $E_g$  может быть связан со случайной ориентацией и меньшим размером зерна получаемых кристаллитов; более высокая концентрация границ зерен при этом является ответственной за расширение края поглощения и смещение значения ширины запрещенной зоны в область более низких энергий.

Введение добавок оказывает влияние на значение  $E_g$  пленок. Так, авторами работы [82] установлено, что с введением оксида кремния(IV) ширина запрещенной зоны пленок  $\text{CeO}_2$  снижается с 3,45 до 3,02 эВ (пленка  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ ). Значение ширины запрещенной зоны для пленок 83 мол. %  $\text{CeO}_2\text{--}17$  мол. %  $\text{SnO}_2$  составляет 2,93 эВ [83]. Изменение ширины запрещенной зоны при введении добавок также может быть связано с увеличением кислородной нестехиометрии  $\text{CeO}_2$  в пленках.

Несмотря на то, что в литературе существует много работ по изучению влияния размерного эффекта на кислородную нестехиометрию оксида церия(IV), требуются дополнительные комплексные исследования для разрешения существующих в работах противоречий. В литературе практически отсутствуют данные о влиянии количества добавок  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SnO}_2$  на кислородную нестехиометрию и электронные

свойства  $\text{CeO}_2$  в оксидных системах  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$  и  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$  как в дисперсном, так и в тонкопленочном состояниях.

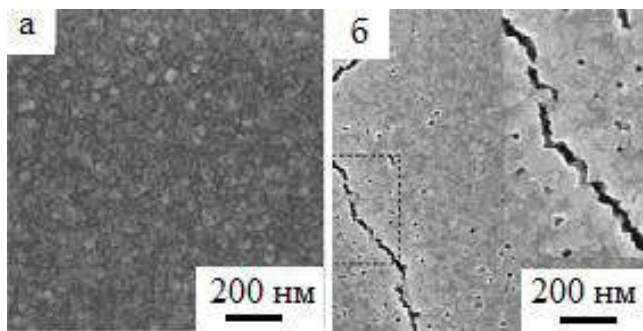
### **2.3. Морфология поверхности пленок на основе $\text{CeO}_2$ , $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$**

Морфология поверхности пленок характеризуется формой и размером кристаллита, дефектностью поверхности, пористостью, равномерностью покрытия и т.д. О форме, размере и равномерности можно судить по микрофотографиям, полученным методами атомно-силовой спектроскопии, растровой электронной микроскопии, а также просвечивающей микроскопии. Кроме того, о морфологии поверхности можно судить по значениям показателя преломления, оптической толщины и коэффициента пропускания в видимой области спектра.

Толщина пленок ( $d$ ) – размерный фактор, определяющий свойства твердого тела по аналогии с макромолекулой твердого вещества [84]. Толщина 10 нм – минимальная критическая толщина, на которую не оказывает влияние ошибка измерения при определении размерных эффектов. Максимальная критическая толщина пленок – это толщина, при которой перестает наблюдаться размерный эффект (зависимость свойств пленки от ее толщины), определенная для каждого случая индивидуально.

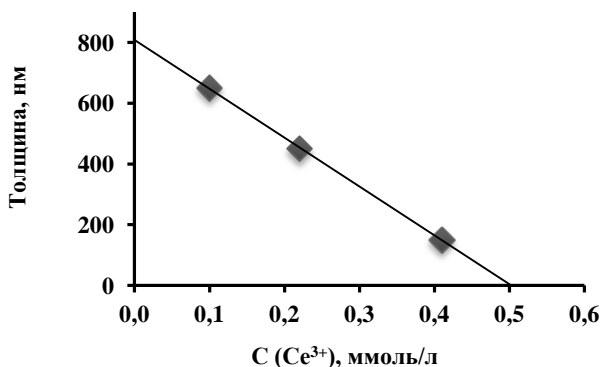
Толщина тонкопленочных покрытий формируется в ходе их синтеза и зависит от параметров получения. Например, в методе осаждения из пленкообразующих растворов (ПОР) определяющее влияние на толщину синтезируемых покрытий оказывает вязкость растворов, зависящая от их концентрации [85, 86]. В работе [85] показано, что использование 0,4 М раствора 2,4-пентадионата церия(III) приводит к формированию пленок толщиной 300 нм, а 0,9 М – 1 100 нм. Авторами работы отмечается, что увеличение толщины пленок сопровождается изменением их морфологии: на поверхности пленок толщиной  $d = 1\ 100$  нм появляется множество мелких трещин, тогда как пленки меньшей толщины имеют однородную поверхность (рис. 2.12). Растрескивание пленок может быть связано как с отсутствием взаимодействия покрытия с поверхностью подложки при большой толщине

не [85, 44], так и с несоответствием термических коэффициентов расширения материалов подложки и пленки [43, 87, 88].



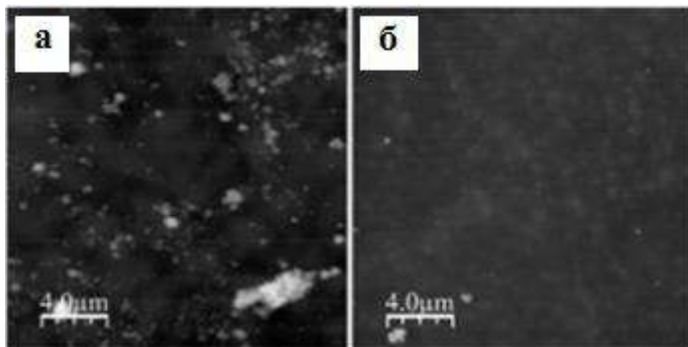
**Рис. 2.12.** Микрофотографии осажденных методом центрифугирования на Ni-W пластинах пленок  $\text{CeO}_2$  с толщиной: *a* – 300 нм; *б* – 1100 нм [24]

Влияние концентрации раствора на морфологию поверхности пленок  $\text{CeO}_2$  показано и в работе [89], где используется метод катодного электроосаждения тонкопленочных покрытий. Авторами установлена обратная зависимость влияния концентрации раствора  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  на толщину оксидной пленки (рис. 2.13).



**Рис. 2.13.** Зависимость толщины пленок  $\text{CeO}_2$ , полученных методом катодного электроосаждения, от концентрации соли  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [89]

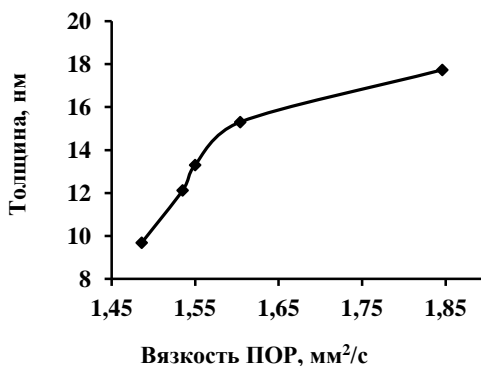
Как видно из рис. 2.13, при увеличении концентрации соли церия(III) в растворе толщина пленки  $\text{CeO}_2$  уменьшается. Наблюдается та же закономерность в сплошности пленок, что и в работах [86, 44]. Несмотря на меньшее значение толщины, пленки диоксида церия, полученные из более концентрированного раствора предшественника, неравномерные и имеют области растрескивания (рис. 2.14).



**Рис. 2.14.** Морфология поверхности пленок  $\text{CeO}_2$ , полученных методом катодного электроосаждения, от концентрации соли  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ :  
*a* – 9,4 ммоль/л; *б* – 4,7 ммоль/л [89]

Авторами работы [90] отмечено, что к растрескиванию пленок приводят процессы коалесценции, резкое охлаждение (сушка) пленок, а также критическая толщина. Критической толщиной пленок  $\text{CeO}_2$ , выращенных по механизму Вольмера–Вебера [91, 92] из водных растворов  $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  с  $\text{KClO}_3$  на боросиликатных стеклах при  $45^\circ\text{C}$ , является толщина 200 нм. При толщине 80 нм образуются островковые пленки  $\text{CeO}_2$  со средним размером «острова» 20 нм, показателем преломления 1,83 и пористостью 41,3%.

На рис. 2.15 представлена зависимость толщины ( $d$ ) пленок  $\text{CeO}_2$  от вязкости ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ – $\text{C}_6\text{H}_4\text{ОНСООН}$ – $\text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  разной концентрации [93]. Все образцы пленок  $\text{CeO}_2$  получены методом центрифугирования из этих пленкообразующих растворов в стабильную область пленкообразования с последующим отжигом в течение 1 ч в муфельной печи при скорости нагрева 14 град./мин и медленном охлаждении.



**Рис. 2.15.** Зависимость толщины пленок  $\text{CeO}_2$  от вязкости ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$  [78]

Как видно из рис. 2.15, снижение вязкости ПОР приводит к закономерному уменьшению толщины пленок.

Методом атомно-силовой микроскопии (рис. 2.16) установлено, что оксид церия(IV) в тонкопленочном состоянии на поверхности монокристаллического кремния образует кристаллиты сферической формы [94].

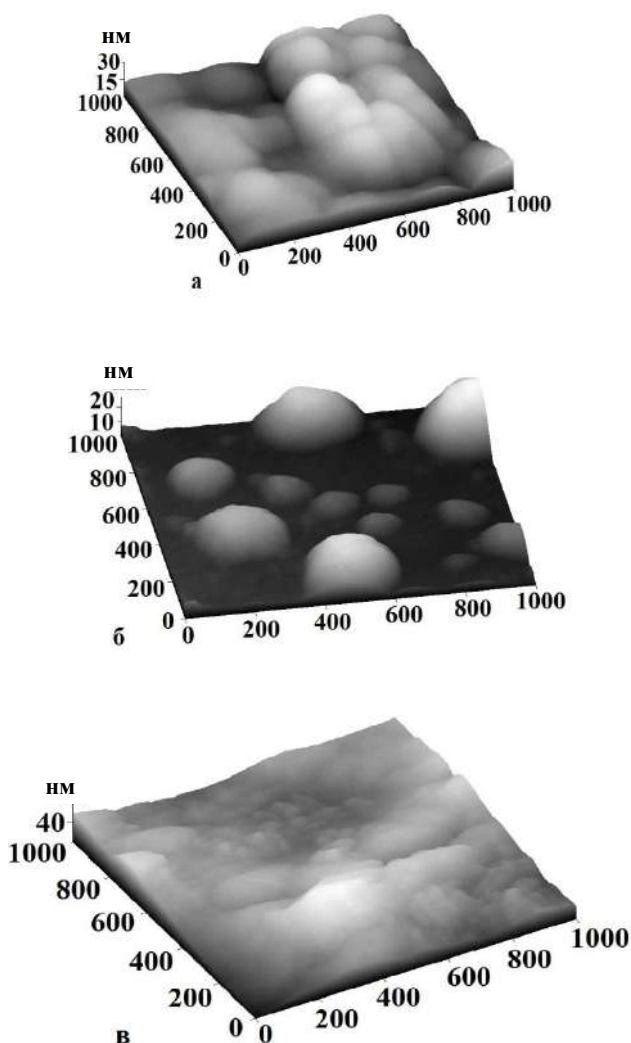
Размер кристаллитов и их распределение по поверхности определяются условиями синтеза пленок: скоростью роста температуры при отжиге ПОР на твердотельной подложке, временем отжига и скоростью охлаждения образцов  $\text{CeO}_2$ . При охлаждении со скоростью  $\sim 1,3$  град./мин пленки  $\text{CeO}_2$  на кремниевых подложках получают толщиной 18–21 нм (табл. 2.3, образцы № 1, 2).

Таблица 2.3

**Свойства пленок  $\text{CeO}_2$**

№	Условия синтеза			Характеристики образцов	
	Нагрев, град./мин	$\tau_{\text{отж.}}$ , мин	Охлаждение, град./мин	Показатель преломления	Толщина, нм
1	5	60	$\sim 1,3$	$2,6 \pm 0,5$	$21,1 \pm 1,6$
2	14	60		$2,8 \pm 0,5$	$18,8 \pm 1,3$
3	14	60	10	$2,6 \pm 0,1$	$31,5 \pm 0,6$

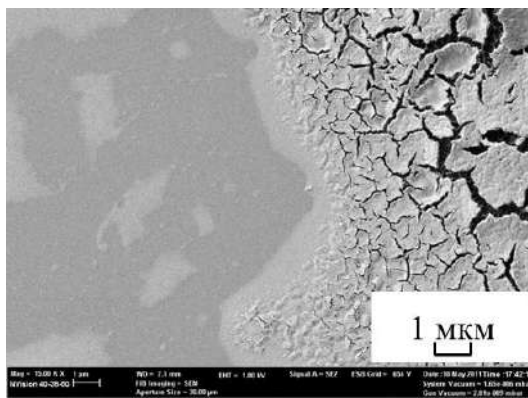




**Рис. 2.16.** Микрофотографии поверхности пленок  $\text{CeO}_2$ , полученных при температуре  $425^\circ\text{C}$  при скорости нагрева муфельной печи 5 (а) и 14 град./мин (б, в), охлаждения со скоростью  $\sim 1,3$  (а, б) и  $\sim 10$  град./мин (в) [94]

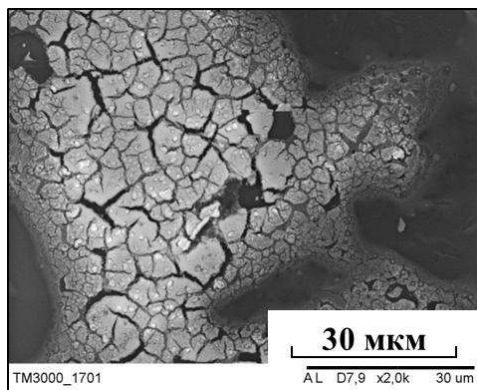
При скорости роста температуры отжига пленок  $\text{CeO}_2$  5 град./мин образуются кристаллиты, плотно прилегающие друг к другу (см. рис. 2.16, *а*). Увеличение скорости роста температуры отжига с 5 до 14 град./мин (см. табл. 2.3, образцы № 1, 2) приводит к незначительному уменьшению толщины пленок и способствует формированию агрегатов размером 50–400 нм (см. рис. 2.16, *б*) с четкой границей [95, 96].

На микрофотографии (см. рис. 2.16, в) видно, что кристаллиты в пленке  $\text{CeO}_2$  толщиной  $31,5 \pm 0,6$  нм (см. табл. 2.3, образец № 3), полученной при охлаждении со скоростью 10 град./мин, плотно прилегают друг к другу, образуя агломераты до 150 нм. Целостность всех синтезируемых пленок в описанных условиях нарушена, и на их поверхности присутствуют трещины (рис. 2.17).



**Рис. 2.17.** Микрофотография пленки  $\text{CeO}_2$  на монокристаллическом кремнии [78]

Исследования показали, что метод нанесения пленок  $\text{CeO}_2$  из ПОР и природа подложки не оказывают влияния на равномерность покрытия. Как видно из рис. 2.18, пленки  $\text{CeO}_2$ , получаемые на стеклянных подложках методом вытягивания из ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , так же как и пленки, полученные на кремниевой подложке методом центрифугирования (см. рис. 2.17), неоднородны по толщине и растрескиваются.

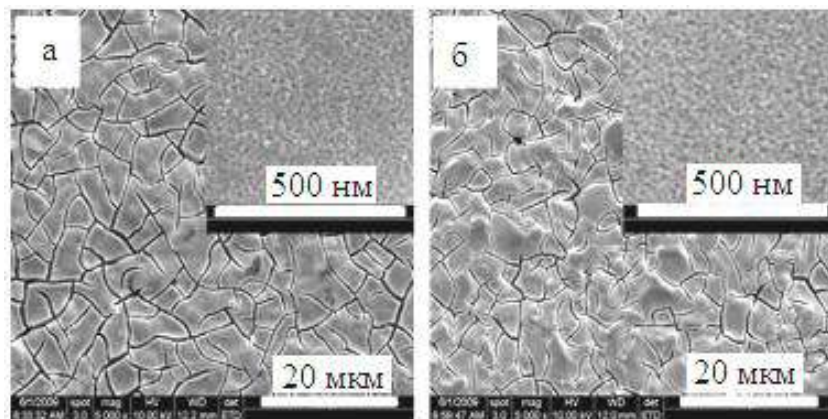


**Рис. 2.18.** Микрофотография пленки  $\text{CeO}_2$  на стеклянной подложке [75]

Из вышесказанного следует, что морфология  $\text{CeO}_2$ , полученного в тонкопленочном состоянии из ПОР, определяется условиями термической обработки, концентрацией и вязкостью ПОР. Для получения тонких покрытий, характеризующихся большей равномерностью, требуется использовать ПОР с более низким значением вязкости и после термической обработки пленки не применять резкое охлаждение.

Улучшение однородности покрытия  $\text{CeO}_2$  по толщине, увеличение кислородной нестехиометрии оксида церия(IV) могут быть достигнуты за счет введения добавок таких оксидов, как  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SnO}_2$ . Однако представленные в литературе данные о влиянии добавок на толщину пленок неоднозначны. Авторами работы [97] показано, что толщина пленки  $\text{CeO}_2$  (583 нм) незначительно снижается до 566 нм при введении в ее состав 2 об. %  $\text{SiO}_2$ . Данная закономерность не сохраняется при увеличении содержания оксида кремния в покрытии  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$  до 6 об. %. Дальнейшее же увеличение добавки  $\text{SiO}_2$  не оказывает влияния на толщину синтезируемых пленок: толщина пленок 50 масс. %  $\text{CeO}_2\text{--}50$  масс. %  $\text{SiO}_2$ , как и толщина полученных в аналогичных условиях пленок  $\text{CeO}_2$ , составляет ~ 24 нм. При изучении оксидных систем  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$  с  $\omega(\text{SnO}_2) = 0\text{--}20$  мол. % авторами работ [98, 99, 83] также не установлено влияние добавки на толщину синтезируемых пленок. Однако в работе [98] отмечается, что пленки

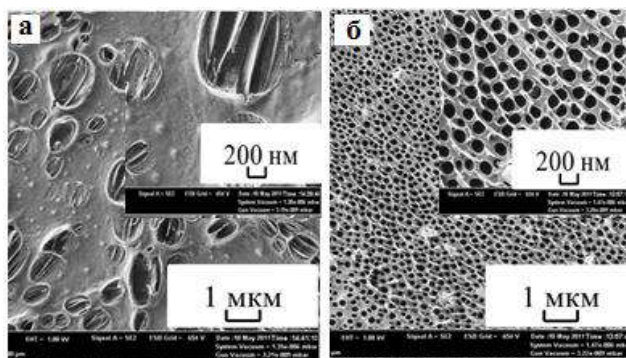
$\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$  с  $\omega(\text{SnO}_2) = 0,5\text{--}10$  ат. % толщиной  $(500 \pm 50)$  нм имеют на своей поверхности трещины, как и пленки  $\text{CeO}_2$  (рис. 2.19).



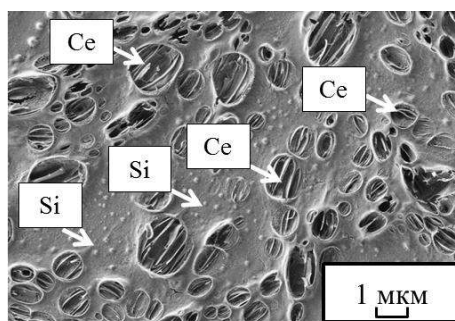
**Рис. 2.19.** Микрофотографии полученных методом вытягивания на керамических подложках пленок: *а* –  $\text{CeO}_2$ ; *б* –  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$  [98]

Более подробно представлено описание влияния добавки  $\text{SnO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  на свойства пленок  $\text{CeO}_2$  в работе [78]. Пленки были получены из этанольных пленкообразующих растворов на основе салицилатных комплексов церия(III), олова(IV) и тетраэтоксисилана. В данной работе показано, что оксидная система  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$  в тонкопленочном состоянии, полученная на поверхности монокристаллического кремния методом центрифугирования, имеет сетчатую структуру (рис. 2.20). Полости в структуре пленок состава 80 масс. %  $\text{CeO}_2\text{--}20$  масс. %  $\text{SiO}_2$  расположены неупорядоченно и в основном закрыты (см. рис. 2.20, *а*); их размер изменяется в диапазоне от 400 до 500 нм [100]. С увеличением содержания оксида кремния(IV) до 80 масс. % полости раскрываются, становятся более упорядоченными и уменьшаются в размере до 200–100 нм (см. рис. 2.20, *б*). Согласно микрорентгеноспектральному анализу, в полостях (рис. 2.21) располагаются частицы оксида церия(IV). Авторы утверждают, что сетчатая структура пленок связана со структурой ПОР, из которых они получены [78]. Как и в случае пленок  $\text{CeO}_2$ , морфология пленок  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ , получаемых мето-

дами вытягивания на стеклянных и кварцевых подложках (рис. 2.22) и центрифугирования на кремниевых подложках (см. рис. 2.20), идентична.



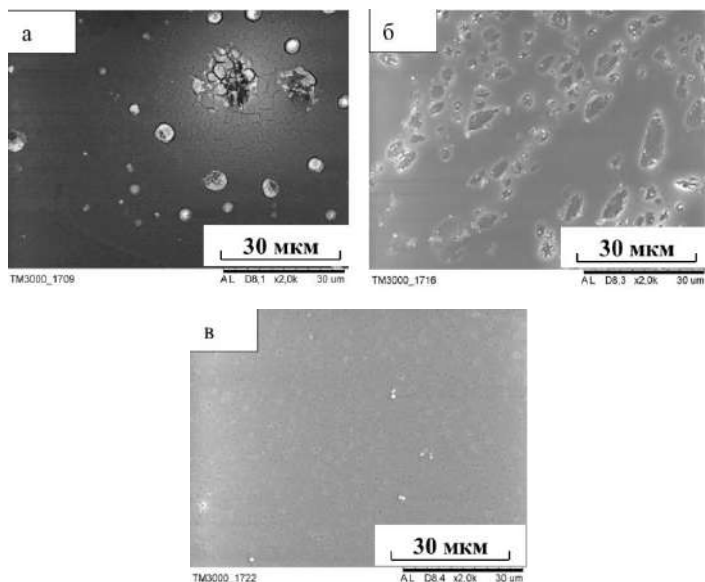
**Рис. 2.20.** Микрофотографии поверхности пленок  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ , полученных на кремниевых подложках, с содержанием оксида кремния(IV):  
*a* – 20 масс. %; *б* – 80 масс. % [78]



**Рис. 2.21.** Микрорентгеноспектральный анализ пленки  
80 масс. %  $\text{CeO}_2$ –20 масс. %  $\text{SiO}_2$  [78]

Согласно результатам эллипсометрии, пленка состава 80 масс. %  $\text{CeO}_2$ –20 масс. %  $\text{SiO}_2$  характеризуется толщиной по поверхности 140,3–147,1 нм. Пленки 20 масс. %  $\text{CeO}_2$ –80 масс. %  $\text{SiO}_2$  имеют разброс толщины от 44,1 до 47,2 нм [75]. Следовательно, оксид кремния(IV) увеличивает равномерность пленок на основе  $\text{CeO}_2$  по

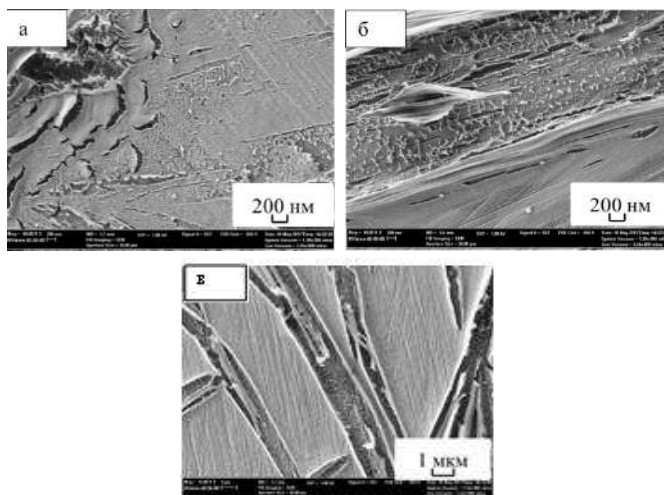
толщине. Изменение самого значения толщины пленок при увеличении содержания  $\text{SiO}_2$  в их составе от 20 до 80 масс. % авторы связывают со значениями вязкости ПОР, из которых они получены. Более толстые пленки получены из ПОР с меньшим содержанием ТЭОС и большим значением вязкости или большей концентрацией раствора [78].



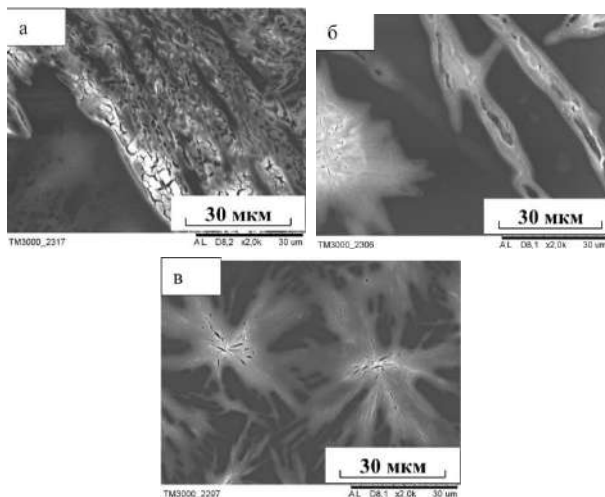
**Рис. 2.22.** Микрофотографии пленок  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ , полученных на стеклянных подложках, с содержанием оксида кремния(IV): а – 20 масс. %; б – 50 масс. %; в – 80 масс. % (увеличение –  $\times 2,0\text{ k}$ ) [78]

Добавка оксида олова(IV) к оксиду церия(IV) приводит к образованию дендридной структуры пленок  $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$  на кремниевых и стеклянных подложках (рис. 2.23 и 2.24), которой характеризуется и сама пленка оксида олова(IV), полученная из ПОР салицилата олова(IV) без соли церия(III) в аналогичных условиях (см. рис. 2.23, в).

В отличие от оксидной системы  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ , с увеличением содержания оксида олова(IV) в составе пленок  $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$ , их морфология не меняется. Пленки  $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$  более равномерны по толщине, чем пленки  $\text{CeO}_2$ , однако на их поверхности также наблюдаются трещины.



**Рис. 2.23.** Микрофотографии поверхности пленок  $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$ , полученных на кремниевых подложках, с содержанием оксида олова(IV) в пленке:  
а – 20 масс. %; б – 80 масс. %; в – 100 масс. % [78]



**Рис. 2.24.** Микрофотографии поверхности пленок  $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$ , полученных на стеклянных подложках с содержанием оксида олова(IV) в пленке:  
а – 20 масс. %; б – 50 масс. %; в – 80 масс. % [78]

Из вышесказанного следует, что морфология пленок на основе  $\text{CeO}_2$  зависит от метода, условий получения, состава прекурсора и конечно от материала подложек, на которые наносят пленки. Влияние того или иного параметра необходимо рассматривать в рамках одного и того же метода, типа подложки и т.п.

## **2.4. Свойства пленок на основе $\text{CeO}_2$ , $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$**

### **2.4.1. Оптические свойства пленок $\text{CeO}_2$ , $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$**

К изучаемым оптическим свойствам пленок относятся показатель преломления и прозрачность в видимой области спектра. Показатель преломления ( $n$ ) является структурно-чувствительным параметром пленок. В табл. 2.4 приведены значения показателей преломления пленок оксида церия(IV) с разными толщинами и размерами кристаллитов. Размер кристаллита определен по значению области когерентного рассеивания (ОКР). Как видно из табл. 2.4, значение показателя преломления увеличивается с ростом размера кристаллита оксида церия(IV), формирующего пленку. Некоторые авторы [36, 40] полагают, что данная зависимость связана с возрастанием плотности покрытия, т.е. получением пленок с меньшей пористостью. Рост кристаллитов и изменение плотности покрытий происходят при высоких температурах синтеза и могут являться результатом спекания или увеличения степени их кристалличности. Повышение плотности и однородности пленок также связано с силой их адгезии (сцепления) к подложкам [86, 87, 96]. Значения показателя преломления в диапазоне 1,82–2,60 характерны для пленок оксида церия(IV), имеющих кубическую кристаллическую структуру типа флюорита, в то время как пленки со значением показателя преломления меньше ~ 1,77 характеризуются рентгеноаморфной структурой [27, 35]. На значение показателя преломления также оказывают влияние толщина пленки и материал подложки [78].



Таблица 2.4

Свойства пленок  $\text{CeO}_2$ 

ОКР, нм	$d$ , нм	$n$	Литература
–	10–50	1,89	[23]
–	300–1000	1,88–2,25	[19]
–	110	1,78	[27]
17–52	220–270	2,40–2,60	[40]
–	240	1,82	[32]
3–21	300	1,82–2,15	[36]
3–27	–	2,35–2,48	[34]
28–76	450–1400	1,77–1,99	[35]
12–17	30	–	[56]
–	19–31	2,85–2,61	[78]
–	60–72	2,05	[78]
–	60	2,23	[78]

К изменению показателя преломления пленок  $\text{CeO}_2$ , полученных различными методами, приводит и введение добавок оксидов других элементов. Так, в работе [91] показано, что с введением оксида кремния(IV) в результате увеличения плотности пленки показатель её преломления увеличивается с 1,9 (пленка  $\text{CeO}_2$ ) до 2,05 (пленка 80 ат. %  $\text{CeO}_2$ –20 ат. %  $\text{SiO}_2$ ). Дальнейшее уменьшение значения показателя преломления до 1,59 наблюдается с ростом содержания  $\text{SiO}_2$  до 80 ат. %. Уменьшение показателя преломления пленок  $\text{CeO}_2$ – $\text{SiO}_2$  с увеличением содержания  $\text{SiO}_2$  авторы работы [78] связывают с изменением толщины и морфологии поверхности пленок (см. рис. 2.20), что приводит к уменьшению плотности покрытия.

Основные свойства пленок  $\text{CeO}_2$ – $\text{SiO}_2$ , полученных из ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ – $\text{C}_6\text{H}_4\text{ОНСООН}$ – $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ – $\text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  на подложках монокристаллического кремния, стекла и оптически прозрачного кварца, представлены в табл. 2.5. Для сравнения в табл. 2.5 приведены также свойства пленок  $\text{CeO}_2$ , полученных из ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ – $\text{C}_6\text{H}_4\text{ОНСООН}$ – $\text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  в аналогичных условиях.

Введение добавки  $\text{SnO}_2$  в состав пленок  $\text{CeO}_2$ , полученных на кремниевых подложках методом центрифугирования из ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ – $\text{C}_6\text{H}_4\text{ОНСООН}$ – $\text{SnCl}_4$ – $\text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}$ , приводит к возрастанию

## 2. Состав, строение и свойства пленок на основе оксида церия(IV)

толщины покрытия от 70,1 до 76,5 нм при содержании оксида олова(IV) от 20 до 80 масс. % соответственно [101]. Как видно из табл. 2.6, значения показателей преломления меняются с изменением толщины незначительно.

Таблица 2.5

**Свойства пленок  $\text{CeO}_2$  и  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$**

Подложка	Свойства	$\text{CeO}_2$ 100 масс. %	$\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$		
			20 масс. % $\text{SiO}_2$	50 масс. % $\text{SiO}_2$	80 масс. % $\text{SiO}_2$
Монокристаллический кремний	Толщина, нм ( $\pm 0,2$ )	60,1–71,6	145,5	94,8	45,2
	Показатель преломления ( $\pm 0,02$ )	2,05	2,31	2,25	2,01
Стекло, оптический кварц	Толщина, нм ( $\pm 0,2$ )	60	54	47	35
	Показатель преломления ( $\pm 0,02$ )	2,23	1,62	1,55	1,48

Таблица 2.6

**Свойства пленок  $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$  на кремниевых подложках**

Свойства	$\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$		
	20 масс. % $\text{SnO}_2$	50 масс. % $\text{SnO}_2$	80 масс. % $\text{SnO}_2$
Толщина, нм ( $\pm 0,2$ )	70,7	71,7	75,6
Показатель преломления ( $\pm 0,02$ )	2,03	2,02	1,94

Известно, что пленки оксида церия(IV) прозрачны в видимой области спектра – коэффициент их прозрачности ( $T$ ) варьирует в диапазоне от 80 до 90% [19, 28, 35, 36, 56, 64, 67, 74]. Высокий коэффициент пропускания пленок  $\text{CeO}_2$ , как полагают некоторые авторы [36, 95], вероятнее всего связан с существованием пограничного слоя между оксидом и подложкой, образуемого в ходе синтеза и характеризующегося низким показателем преломления.

На прозрачность пленок оказывают влияние степень их кристалличности, стехиометрия, подвижность носителей заряда, с увеличени-

ем которых пропускание пленок  $\text{CeO}_2$  в видимой области спектра возрастает [64, 96]. Высокая зернистость (шероховатость) поверхности пленок и большая толщина увеличивают потери при поглощении света и приводят к снижению их коэффициента пропускания в видимой области спектра [97]. Так, в работе [98] показано, что при увеличении толщины пленок  $\text{CeO}_2$  с 41 до 334 нм их коэффициент пропускания снижается с 90 до 65%. Авторами работы отмечается, что при  $d = 50\text{--}200$  нм коэффициент пропускания пленок при длине волны падающего света  $\lambda = 550$  нм зависит от их толщины в соответствии с уравнением Ламберта–Бера:

$$I(l) = I_0 e^{-k_\lambda l},$$

где  $I$  – интенсивность выходящего пучка света;  $I_0$  – интенсивность входящего пучка света;  $k_\lambda$  – показатель поглощения;  $l$  – толщина слоя вещества.

Отклонение от экспоненциальной зависимости при толщине более 200 нм, по мнению авторов, может быть связано с проявлением фотолюминесценции в пленках [98]. Влияние толщины пленок  $\text{CeO}_2$  на их пропускающую способность показано и в работе [96] (рис. 2.25).

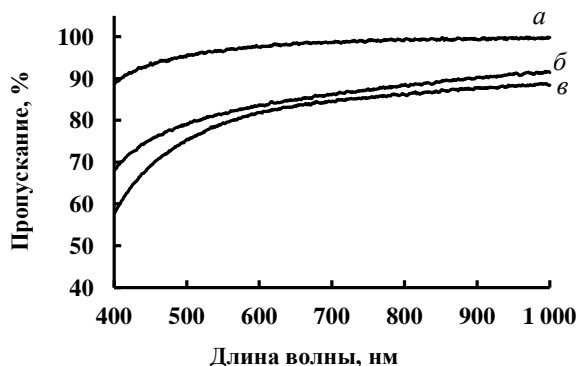


Рис. 2.25. Спектр пропускания пленок  $\text{CeO}_2$ :  
а – однослойные; б – двухслойные; в – трехслойные

Как видно на рис. 2.25 (кривая а), коэффициент пропускания однослойных пленок  $\text{CeO}_2$  толщиной  $(60 \pm 0,2)$  нм при  $\lambda = 400$  нм прини-

мает значение порядка 90%. Увеличение количества слоев  $\text{CeO}_2$ , при послойном нанесении приводит к увеличению толщины получаемого покрытия и, как следствие, снижению его пропускающей способности в области спектра 400–1000 нм (см. рис. 2.25, кривые б, в).

Введение добавок и получение оксидных систем, состоящих из двух и более компонентов, приводит к изменению спектров пропускания пленок оксида церия(IV).

В работе [88] показано, что значение коэффициента пропускания оксидной системы  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$  в видимой области спектра увеличивается с 55 до 77% при  $\lambda = 500$  нм с увеличением содержания оксида олова(IV) в составе пленки от 3 до 50 мол. %.

Использование в качестве добавки оксида кремния(IV) способствует получению пленок  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ , характеризующихся пропусканием в видимой области спектра до 95% [91, 82, 84]. Увеличение значения коэффициента пропускания может быть связано с уменьшением толщины, ростом подвижности носителей заряда, изменением структуры и оптической ширины запрещенной зоны данных оксидных пленок.

На спектрах пропускания пленок  $\text{CeO}_2$  в диапазоне длин волн 300–1 000 нм, полученных в некоторых работах, наблюдаются минимумы и максимумы [99, 38, 74]. Наличие подобных колебаний связано с интерференционными эффектами, которые могут возникать вследствие неоднородности синтезируемых на прозрачных подложках пленок. По мнению авторов работы [99], наблюдаемые эффекты связаны с плотностью пленок  $\text{CeO}_2$ : самая высокая амплитуда интерференционных эффектов обнаружена у пленок с высокой плотностью, характеризующихся показателем преломления ( $n$ ) 2,27–2,45, самая низкая амплитуда – у пленок со значением  $n = 1,83\text{--}1,93$ . Аналогичная зависимость наблюдалась и авторами работы [38] (рис. 2.26). Как видно из рис. 2.26, помимо разницы амплитуд, в спектрах пленок существует разница и числа колебаний. По мнению авторов [38], число колебаний увеличивается с увеличением толщины синтезируемых покрытий: образец с толщиной 491 нм характеризуется тремя колебаниями в оптическом диапазоне (см. рис. 2.26, а), тогда как образец с толщиной 673 нм – пятью (см. рис. 2.26, б).

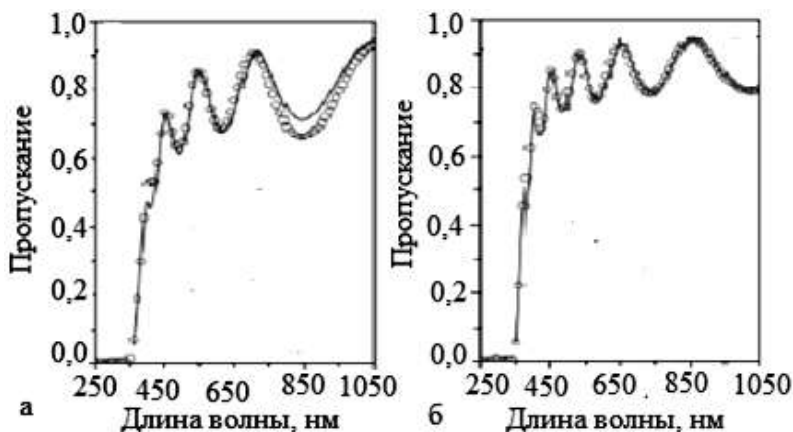


Рис. 2.26. Спектры пропускания пленок  $\text{CeO}_2$ , осажденных методом  $e$ -лучевого испарения, при обработке ионным пучком (а) и без неё (б) [38]

Рассмотренная зависимость прослеживается и в оптических спектрах пленок  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ : наблюдается увеличение числа колебаний в спектрах с увеличением толщины пленок (рис. 2.27) [78].

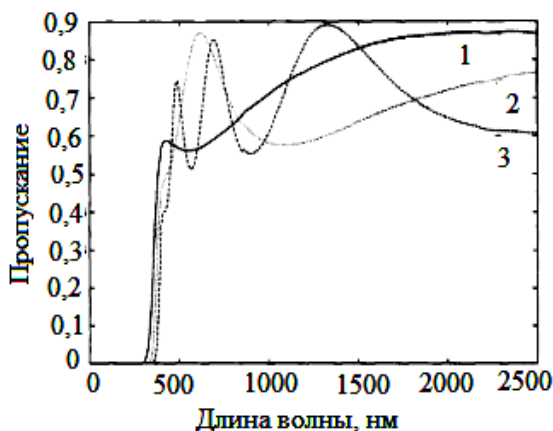


Рис. 2.27. Спектры пропускания пленок  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$  с  $\omega(\text{SnO}_2 = 17 \text{ мол. \%})$ , с толщиной: 1 – 120 нм; 2 – 180 нм; 3 – 560 нм [78]

Уменьшение числа и амплитуды колебаний в спектрах пропускания в видимой области можно добиться снижением толщины пленок. Так, в работе [78] показано, что пленки  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$  толщиной не более 300 нм позволяют сохранить прозрачность в видимой области спектра с небольшой амплитудой колебаний (рис. 2.28).

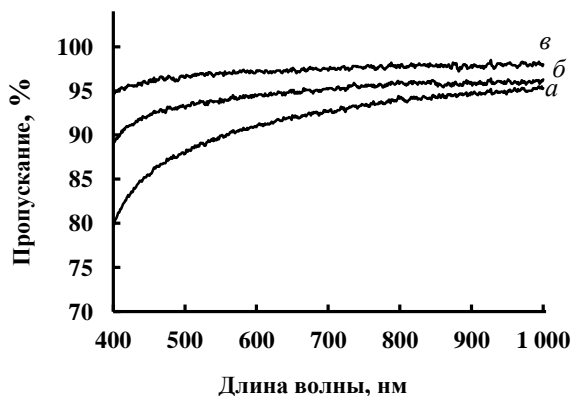
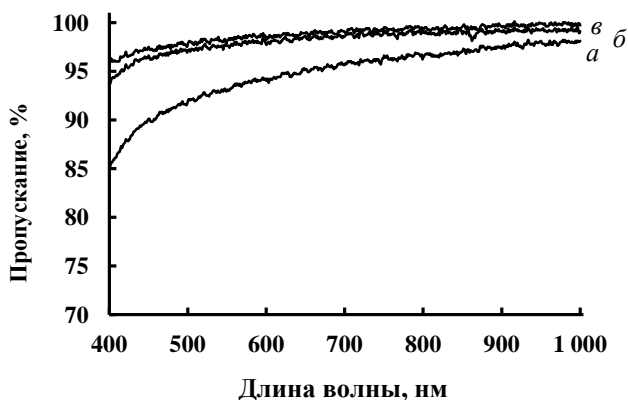


Рис. 2.28. Спектры пропускания пленок  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$  с содержанием оксида олова(IV): а – 20 масс. %; б – 50 масс. %; в – 80 масс. %

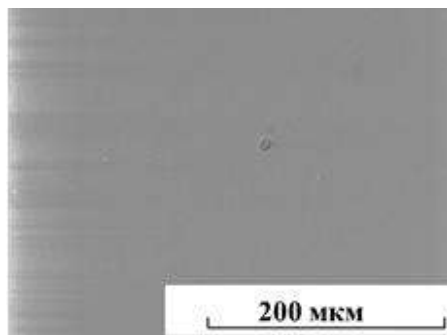
Как видно из рис. 2.28, увеличение содержания оксида олова(IV) приводит к росту коэффициента пропускания пленок ( $\lambda = 400$  нм) от ~ 80,2% (образец 80 масс. %  $\text{CeO}_2\text{--}20$  масс. %  $\text{SnO}_2$ ) до ~ 95,3% (образец 20 масс. %  $\text{CeO}_2\text{--}80$  масс. %  $\text{SnO}_2$ ), что объясняется авторами уменьшением плотности покрытий.

Высокая прозрачность в видимой области показана и для пленок состава  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ , с достаточно низкими значениями показателя преломления – 1,62, 1,55, 1,48. Из рис. 2.29 (кривая а) видно, что пленки 80 масс. %  $\text{CeO}_2\text{--}20$  масс. %  $\text{SiO}_2$  характеризуются меньшим значением коэффициента пропускания (85,2% при  $\lambda = 400$  нм), чем пленки  $\text{CeO}_2$ , что объясняется их большей толщиной. С увеличением содержания оксида кремния(IV) коэффициент пропускания пленок увеличивается и для пленок 20 масс. %  $\text{CeO}_2\text{--}80$  масс. %  $\text{SiO}_2$  достигает 97,2% (рис. 2.29, кривая в), что в 1,6 раза больше значения, характерного для пленок  $\text{CeO}_2$  [78].



**Рис. 2.29.** Спектры пропускания пленок  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$  с содержанием оксида кремния(IV): а – 20 масс. %; б – 50 масс. %; в – 80 масс. %;

Возрастание значения коэффициента пропускания с увеличением содержания оксида кремния(IV) в образцах  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$  в видимой области спектра может быть связано с тем, что введение добавки приводит к уменьшению толщины, снижению показателя преломления пленок и увеличению их однородности [102]. Пленки оксида кремния(IV), полученные из спиртового раствора тетраэтоксисилана в аналогичных условиях на стеклянных подложках, характеризуются высокой равномерностью, однородностью (рис. 2.30), толщиной, не превышающей 20 нм, и показателем преломления 1,4–1,5.



**Рис. 2.30.** Микрофотография пленок  $\text{SiO}_2$

Согласно литературным данным [38, 91], пленки  $\text{CeO}_2$  с высоким показателем преломления необходимы при изготовлении оптических фильтров и волноводов, а также антиотражающих покрытий для кремниевых солнечных батарей [76], тогда как для изготовления газовых сенсоров требуются пленки с высокой пористостью, характеризующиеся низким значением показателя преломления [32].

Из вышесказанного следует, что введение добавок  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  приводит к увеличению значения коэффициента пропускания пленок  $\text{CeO}_2$ . Увеличение толщины пленок приводит к возникновению в их оптических спектрах колебаний, амплитуда которых возрастает с ростом их плотности (т.е. с возрастанием показателя преломления). Значения толщин пленок, а также показателей преломления зависят от методов получения пленок, которые оказывают влияние на морфологию их поверхности.

#### ***2.4.2. Каталитические свойства пленок на основе $\text{CeO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$***

В настоящее время оксид церия(IV) в массивном состоянии широко применяется в катализе при изготовлении каталитических систем. В каталитическом процессе участвуют активные центры оксида, которые специфически взаимодействуют с исходными реагентами с образованием промежуточного соединения, за счет чего и ускоряется протекание некоторых реакций.

Диоксид церия является ключевым компонентом катализаторов за счет способности отдавать и поглощать кислород при переходе между окисленной ( $\text{Ce}^{4+}$ ) и восстановленной ( $\text{Ce}^{3+}$ ) формами церия. В работе [6] показано, что кислородная емкость  $\text{CeO}_2$  (количество кислорода, выделяемого в реакции восстановления и поглощаемого в реакции окисления), определяющая его каталитическую активность, зависит от парциального давления кислорода в системе. Так, при исследовании изотопного обмена между оксидами редкоземельных элементов (РЗЭ) и молекулярным кислородом в 1965 г. Х.М. Миначевым, Г.В. Антошиным [1] установлено, что активность  $\text{CeO}_2$  увеличивается в реакциях, протекающих при небольших парциальных давлениях кислорода. В связи с этим оксид церия исполь-



зуют в составе катализаторов окисления СО [6, 23, 103, 104–106], углеводородов (УВ) [23, 107, 108] и дожига выхлопных газов [106].

Согласно литературным данным [6, 109], процесс глубокого окисления углеводородов и СО на  $\text{CeO}_2$  при высокой температуре может быть описан на основе стадийного механизма Марса-Ван-Кревелена, согласно которому на первой стадии происходит адсорбция вещества на поверхности катализатора. В результате окислительно-восстановительной реакции катализатор восстанавливается, а продукты окисления УВ удаляются с поверхности катализатора. На второй стадии протекает окисление катализатора кислородом газовой фазы. Взаимодействие углеводородов (УВ) с кислородом на поверхности катализатора происходит через образование промежуточных карбоксилатов или карбонатов [109, 110]. При этом более высокие кислотные свойства поверхности катализатора (наличие большого числа координационно-ненасыщенных атомов церия) способствуют более легкому разложению и десорбции данных соединений и, как следствие, более высокой каталитической активности катализатора.

В настоящее время предлагается множество катализаторов, в состав которых входит  $\text{CeO}_2$ . Их изготовление состоит из стадии получения каталитически активных веществ в виде порошков и дальнейшего их таблетирования и гранулирования. В табл. 2.7 представлены данные о некоторых из них и о каталитических процессах, в которых они участвуют.

Анализ литературных данных [6, 23, 103–106] показал, что конверсия СО возрастает с увеличением температуры реакции окисления и не зависит от состава катализатора. На активность катализаторов оказывают влияние множество факторов. Так, в работе [105] показано, что скорость окисления оксида углерода(II) возрастает с уменьшением размера частиц  $\text{CeO}_2$ . Наблюдаемая зависимость может быть связана с ростом каталитической активности  $\text{CeO}_2$  за счет увеличения его кислородной нестехиометрии при уменьшении размера частиц. Как показано в табл. 2.7, температуры 100% конверсии СО и  $\text{CH}_4$  на катализаторах, состоящих из оксида церия(IV) с добавками других оксидов, ниже, чем на образцах 100%  $\text{CeO}_2$ . Увеличение каталитической активности  $\text{CeO}_2$  может достигаться при введении добавок, ка-

тион которых не превышает по размеру катион церия, за счет увеличения подвижности кислорода в решетке оксида церия(IV) [6].

Таблица 2.7

**Составы катализаторов в реакциях окисления СО  
и углеводородов**

		Катализатор	Состав реакционной смеси, об. %	$T_{100\% \text{ конверсии}}$ °С	Литера- тура
Окисление	СО	CeO <sub>2</sub>	1% СО–1% O <sub>2</sub> в N <sub>2</sub>	300	[5]
		CeO <sub>2</sub> –SnO <sub>2</sub> (Sn/Ce = 7/3)	3% СО–3% O <sub>2</sub> в N <sub>2</sub>	310	[23]
		10 масс. % Cu/CeO <sub>2</sub>	4% СО–2,05% O <sub>2</sub> в He	67	[103]
		CuO/CeO <sub>2</sub> (Cu/Ce = 0,5)	17,7% СО–17,7% O <sub>2</sub> в N <sub>2</sub>	60	[6]
		1 масс. % Pd/CeO <sub>2</sub>	0,2% СО–1% O <sub>2</sub> –0,5% Ne в He	300	[106]
		2 масс. % CuO– 8 масс. % CeO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	1% СО–21% O <sub>2</sub> в Ar	425	[104]
	УВ	CeO <sub>2</sub> –SnO <sub>2</sub> (Sn/Ce = 7/3)	1% CH <sub>4</sub> –4% O <sub>2</sub> в N <sub>2</sub>	600	[23]
		CeO <sub>2</sub>	1% CH <sub>2</sub> в воздухе	625	[108]
		CeO <sub>2</sub> –SnO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	500	[107]

Следует отметить, что помимо рассмотренных выше каталитических процессов, оксид церия(IV), благодаря высокой емкости по кислороду и, соответственно, высокой реакционной способности в окислительно-восстановительных реакциях, участвует в процессах фотокаталитического окисления, например, метиленового оранжевого [31] и 2-нитрофенола [25] в составе катализаторов CeO<sub>2</sub>–SnO<sub>2</sub>, окисления SO<sub>2</sub> – в составе катализатора V/CeO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> [20], окисления метанола – в катализаторе VO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> [111].

Таким образом, можно сделать вывод о том, что при получении качественного катализатора на основе CeO<sub>2</sub> с высокодисперсным состоянием активного компонента важную роль играет состав катализатора, который, оказывая влияние на кислородную емкость оксида церия(IV), влияет на его каталитическую активность. Рассмотр-

ренные выше катализаторы, в состав которых входит оксид церия(IV), являются массивными, т.е. состоящими полностью из активного компонента, в которых доступ к активным центрам ограничен, например самой формой гранул. Поэтому возникает необходимость создания новых способов получения катализаторов с развитой поверхностью, позволяющих избегать стадии гранулирования или таблетирования. Все это можно реализовать при приготовлении катализаторов в тонкопленочном состоянии. Однако здесь возникает вопрос состава носителя для катализатора в виде тонкой пленки.

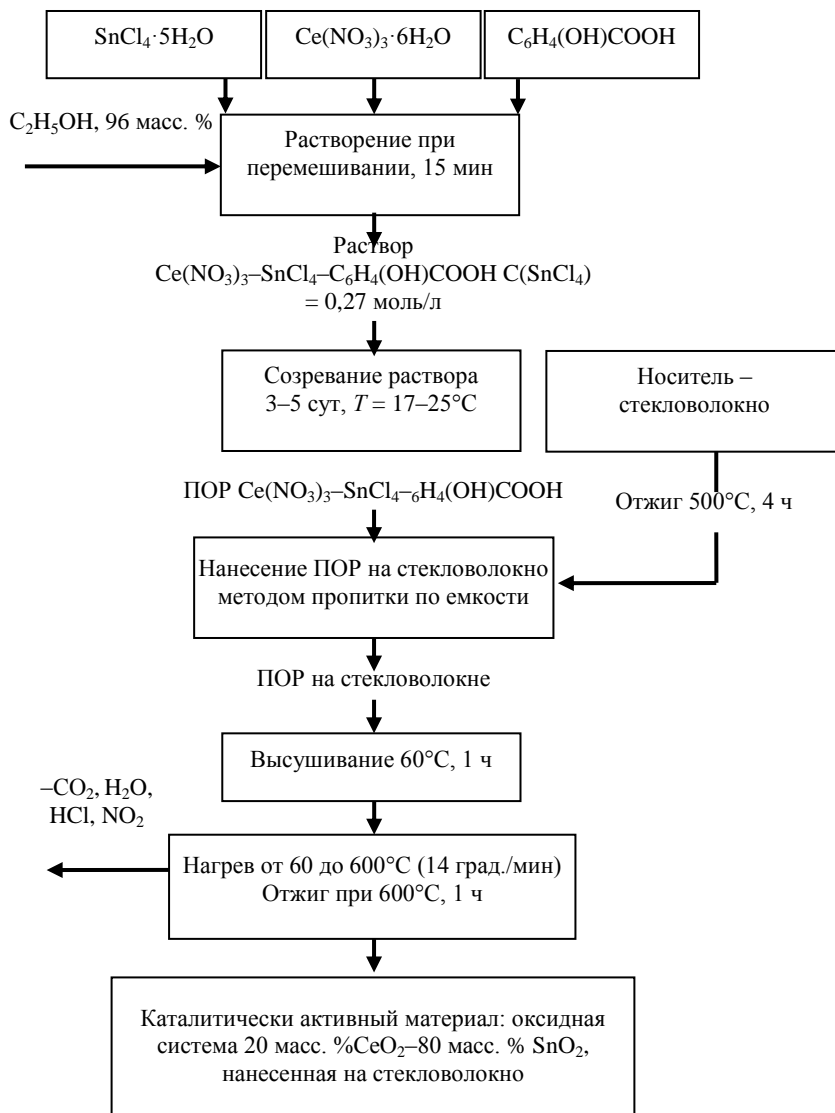
В работах [112, 113] показана возможность использования пленкообразующего этанольного раствора на основе  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--SnCl}_4\text{--C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$  для получения каталитически активного материала  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$  на стекловолоконном носителе марки КС-151-ЛА(240). В состав данного носителя входит 86,5%  $\text{SiO}_2$ , 0,2%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 11,8%  $\text{ZrO}_2$ , 1,1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,6%  $\Sigma\text{Te, Ti, Ca, Mg, Zn}$ . Производителем стекловолокна является ОАО «НПО Стеклопластик» (Россия). Авторами работы [113] разработана схема получения каталитически активного материала  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$  на этом носителе с указанием технологических параметров (рис. 2.31). В данных условиях формируются образцы  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$  с высокой кислотностью поверхности, которая обусловлена наличием координационно-ненасыщенных катионов церия и олова (т.е.  $\text{Ce}^{(4-n)+}$  и  $\text{Sn}^{(4-n)+}$ ).

Как видно из рис. 2.31, предлагаемая схема получения каталитически активного материала состоит из трех основных этапов:

- приготовление и созревание ПОР на основе  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--SnCl}_4\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH}$  (салициловая кислота)– $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  от 3 до 5 сут;
- нанесение ПОР на предварительно отоженный носитель методом пропитки по емкости;
- последовательная термическая обработка стекловолокна с нанесенным на него ПОР при  $600^\circ\text{C}$ .

Термическая обработка стекловолокна при температуре  $500^\circ\text{C}$  в течение 4 ч проводится для удаления неорганических и органических загрязнителей с его поверхности, образующихся при формировании носителя в заводских условиях.

## 2. Состав, строение и свойства пленок на основе оксида церия(IV)



**Рис. 2.31.** Схема получения каталитически активного материала на основе оксидной системы  $\text{CeO}_2$ - $\text{SnO}_2$  [113]

Согласно литературным данным [109], использование солей металлов с кислотным остатком  $\text{Cl}^-$  приводит к снижению активности синтезируемых каталитически активных материалов. Однако в работе [112] показано обратное. Авторами приводится сравнение каталитической активности оксидной системы 20 масс. %  $\text{CeO}_2$ –80 масс. %  $\text{SnO}_2$ , полученной на стекловолкне из растворов нитрата олова(II) и этанольного раствора  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  с  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH}$ , где не содержится хлорид ион, с оксидной системой 20 масс. %  $\text{CeO}_2$ –80 масс. %  $\text{SnO}_2$ , полученной на стекловолкне из ПОР, на примере горения пропан-бутановой смеси.

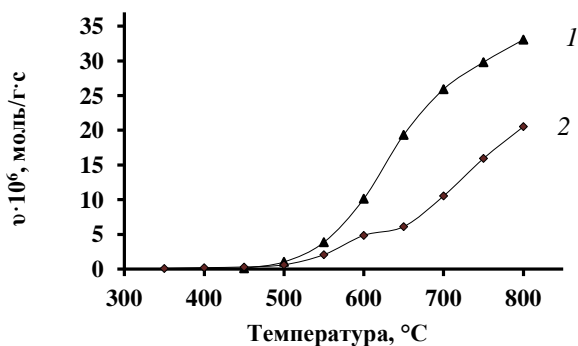
Результаты работы показали, что оба образца способствуют беспламенному горению вышеуказанной смеси углеводородов. Рабочая температура исследуемых образцов составляет 600–650°C. Однако полное сгорание (табл. 2.8) достигается при использовании образца, полученного из ПОР по схеме, представленной на рис. 2.31.

Таблица 2.8

**Содержание компонентов в выходящих газах**

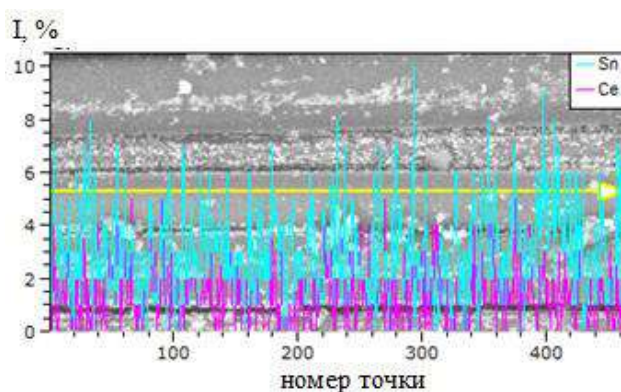
Компонент	Концентрация, %	Компонент	Концентрация, %
Метан	0,041	Бутен-1	0,001
Этан	0,014	Пентан	0,002
Этилен	0,093	Водород	0,011
Пропан	0,007	Кислород	10,534
Пропилен	0,014	Азот	80,877
Ацетилен	0,004	Оксид углерода	0,955
Изобутан	0,035	Изопентан	0,002
Бутан	0,346	Двуокись углерода	5,311

Присутствие в остаточных газах пропана и бутана может быть связано с неравномерным распределением каталитически активных центров по поверхности носителя, что в итоге приводит к «проскоку» реакционной смеси без контактирования с ними. Оба образца проявляют химическую активность и в реакции горения метана (рис. 2.32).

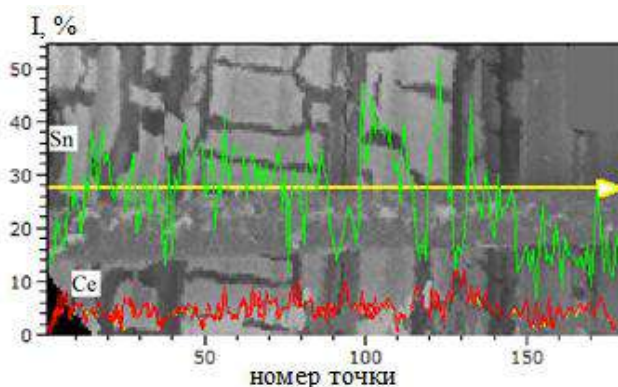


**Рис. 2.32.** Скорость окисления метана на образцах  $\text{SnO}_2\text{--CeO}_2$  после 4 ч эксплуатации, полученных: 1 – из ПОР, 2 – из раствора нитрата олова(II) и  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH}$  [112]

Как видно из рисунка, скорость окисления  $\text{CH}_4$  на образце, полученном из ПОР по схеме (см. рис. 2.31), в 1,9 раза выше скорости окисления метана на образце, полученном из растворов нитрата олова(II) и  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .



**Рис. 2.33.** Данные о линейном распределении оксидов церия(IV) и олова(IV) по поверхности носителя в образце 20 масс. %  $\text{CeO}_2\text{--}80$  масс. %  $\text{SnO}_2$ , нанесенном на стекловолокно из ПОР [112]



**Рис. 2.34.** Данные о линейном распределении оксидов церия(IV) и олова(IV) по поверхности носителя в образце 20 масс. %  $\text{CeO}_2$ –80 масс. %  $\text{SnO}_2$ , нанесенном на стекловолокно из растворов нитрата олова(II) и  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ – $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH}$ – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  [114]

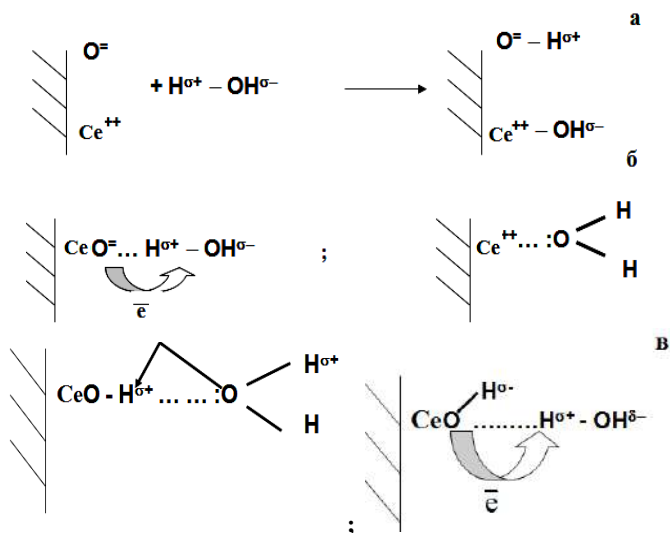
Большая каталитическая активность образцов, полученных из ПОР, может быть связана с равномерным распределением активных центров олова и церия по поверхности носителя. Как видно из рис. 2.33, на данном образце разброс  $\text{CeO}_2$  по поверхности стекловолокна составляет не более 5%, а разброс  $\text{SnO}_2$  – не более 10%. Тогда как для образца, полученного из растворов нитрата олова(II) и  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ – $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH}$ – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , распределение оксидов церия(IV) и олова(IV) по поверхности – 10 и 25% соответственно (рис. 2.34) [114].

На основании полученных результатов можно предполагать, что использование ПОР состава  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ – $\text{SnCl}_4$ – $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH}$ – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  позволяет достигать равномерного нанесения оксидов церия(IV) и олова(IV) на поверхность стекловолокна.

#### **2.4.3. Сорбционные свойства пленок на основе $\text{CeO}_2$ и $\text{CeO}_2$ – $\text{SnO}_2$**

Пленки на основе  $\text{CeO}_2$  и с добавками  $\text{CeO}_2$  проявляют сорбционные свойства по отношению ко многим веществам [64, 115–120]:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , спирты, карбоновые кислоты, альдегиды и т.д.

В работах [64, 121] приведены исследования сорбционных свойств пленок на основе диоксида церия по отношению к воде. Выбор в качестве адсорбата такого вещества, как вода, основан на том, что вода присутствует во многих каталитических реакциях, в атмосфере, является универсальным растворителем. Молекула воды является самым простым примером молекулы, в которой присутствует концевая группа  $-\text{OH}$ , имеющаяся в спиртах и карбоновых кислотах, которые тоже сорбируются на поверхности пленок на основе  $\text{CeO}_2$  [64, 115, 116]. Экспериментальные исследования показали, что адсорбция воды на поверхности пленок  $\text{CeO}_2$  с кристаллографическими гранями (111) и (100) происходит по диссоциативному механизму [122], молекулярному механизму [123, 124], либо при адсорбции воды присутствуют оба механизма [125–131, 121]. Схемы диссоциативного и молекулярного механизмов на кислотных и основных центрах Льюиса приведены на рис. 2.35, а, б, а на кислотных и основных центрах Бренстеда – на рис. 2.35, в.

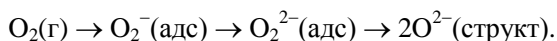


**Рис. 2.35.** Схемы взаимодействия молекул воды с поверхностью пленок  $\text{CeO}_2$ : а – диссоциативный механизм адсорбции воды на кислотно-основных центрах Льюиса; б – молекулярный механизм адсорбции воды на центрах Льюиса по кислотному и основному типам; в – молекулярный механизм адсорбции воды на центрах Бренстеда по основному и кислотному типам

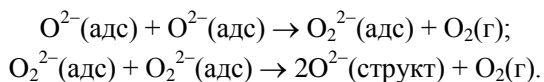


Авторы работы [132] пришли к выводу, что диссоциированное состояние воды наиболее стабильно на поверхности пленок  $\text{CeO}_2$  с кристаллографическими гранями (100). Эксперимент [121, 125–130] и теория [132–135] указывают на то, что наличие вакансий на  $\text{CeO}_{2-x}$ (111) также повышает и стабилизирует диссоциацию воды на поверхности диоксида церия. Как показано в работе [125], на поверхности пленки состава  $\text{CeO}_{1.7}$ (111) намного больше  $-\text{OH}$  групп, чем на поверхности пленок состава  $\text{CeO}_2$ (111).

В отличие от воды, кислород после сорбции на поверхность диоксида церия обладает уникальной способностью десорбировать. Wu с соавторами [136] изучена адсорбция  $\text{O}_2$  на поверхности диоксида церия в наносостоянии. С помощью Рамановской спектроскопии установлено существование на поверхности  $\text{O}_2^-$  и  $\text{O}_2^{2-}$  частиц. Данные частицы образуются с участием избыточного электрона поверхности по следующей схеме:



Причем около 20% адсорбированного кислорода десорбируется в виде молекулы  $\text{O}_2$ , что возможно по реакциям диспропорционирования [137]:

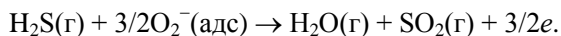


Наличие кислорода или воздуха требуется для сорбции угарного газа и водорода, что свидетельствует об участии кислорода или воздуха в сорбции  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  [138–140]. Адсорбция угарного газа сопровождается образованием карбонат ионов на поверхности  $\text{CeO}_2$  с различными гранями. Авторы работ [141–144] утверждают, что данная реакция является экзотермической, и при образовании карбонатов на  $\text{CeO}_2$ (100) выделяется большее количество теплоты (3,2 эВ), чем на  $\text{CeO}_2$ (110) (1,95 эВ) [144]. Stubenrauch и Vohs сообщают, что  $\text{CO}$  не адсорбирует на монокристалл  $\text{CeO}_2$ (100) при 300°C [138], но при 100°C на тонких пленках  $\text{CeO}_2$ (100) возможна адсорбция 0,1 мл угарного газа, который десорбирует уже при 200°C [64].

Первые исследования, посвященные адсорбции диоксида серы на поверхности тонких пленок  $\text{CeO}_2$ , позволили сделать разные выводы.

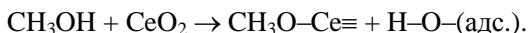
Овербери и др. [145] установили образование  $\text{SO}_3^{2-}$  при адсорбции  $\text{SO}_2$  на поверхности пленки  $\text{CeO}_2(111)$ , полученной на рутениевой подложке. Образование сульфит иона объясняется сорбцией  $\text{SO}_2$  на центрах Льюиса и кислотно-основным взаимодействием  $\text{SO}_2$  с поверхностным ионом  $\text{O}_2^-$ . Другие авторы [64, 145] утверждают, что на поверхности  $\text{CeO}_2$  окисление  $\text{SO}_2$  идет до  $\text{SO}_4^{2-}$ . То, что авторы пришли к разным выводам, объясняется тем, что исследовались пленки  $\text{CeO}_2$  с различными кристаллографическими гранями. Дальнейшие работы [146] показали, что сульфит ион стабилизируется на поверхности  $\text{CeO}_2(111)$ , тогда как сульфат ион – на поверхности  $\text{CeO}_2(110)$ . Это отличие объясняется различным расстоянием между анионами  $\text{O}_2^-$  в диоксиде церия с кристаллографическими гранями (111) и (110). Образование сульфат иона на поверхности  $\text{CeO}_2(111)$  также возможно при высоких температурах. Случаи, когда образование сульфат иона наблюдалось при низких температурах, объясняются разнородными поверхностями подложки  $\text{CeO}_2$ , которые не были исключительно  $\text{CeO}_2(111)$ .

Диоксид церия в тонкопленочном состоянии на твердотельных подложках проявляет газовую чувствительность и к сероводороду [135, 147]. В отличие от диоксида серы, сероводород взаимодействует с поверхностью  $\text{CeO}_2$  как основание Льюиса. Сорбция происходит за счет взаимодействия  $\text{S}^{2-}$  с кислотным по Льюису центром поверхности  $\text{Ce}^{4+(3+)}$ . Адсорбция  $\text{H}_2\text{S}$  наблюдается в области температур 100–150°C [148]. Выше этой температуры  $\text{H}_2\text{S}$  начинает взаимодействовать с поверхностью оксида, образуя гидросульфид (200°C) и сульфид ионы (400°C). В работе [117] показано, что пленки  $\text{CeO}_2$  с добавками  $\text{SnO}_2$ , полученные золь-гель методом на стеклянных подложках, проявляют селективность при комнатной температуре по отношению к  $\text{H}_2\text{S}$  в присутствии таких газов-восстановителей, как  $\text{NO}$  и  $\text{CO}$ . В этой же работе авторами обсуждается механизм адсорбции, который заключается во взаимодействии  $\text{H}_2\text{S}$  с одной из адсорбированных форм кислорода на поверхности  $\text{CeO}_2$ :



Увеличение количества электронов в пленке доказывается ростом ее сопротивления.

Согласно литературным данным, из органических молекул наиболее изучена адсорбция соединений, содержащих функциональные группы, такие как O, N, S. Если говорить о спиртах, то большее внимание исследователями уделяется метанолу. Так, в работе Badlani и Wachs [149] заявлено, что изучение сорбции молекулы метанола может обеспечить фундаментальную информацию о числе поверхностных активных центров диоксида церия, их природе, температуре деструкции спиртов и т.д. Большинство исследователей утверждают [150–155], что основной реакцией, которая протекает на поверхности  $\text{CeO}_2(111)$  при адсорбции метанола, является реакция, приводящая к образованию метокси- и гидроксильных групп:



В адсорбированном состоянии молекулы метанола устойчивы до температуры  $200^\circ\text{C}$ . Выше данной температуры наблюдается их десорбция, сопровождающаяся окислением метанола:



Процесс окисления идет на поверхности оксидной пленки (рис. 2.36), и при этом удаляется не весь метанол.

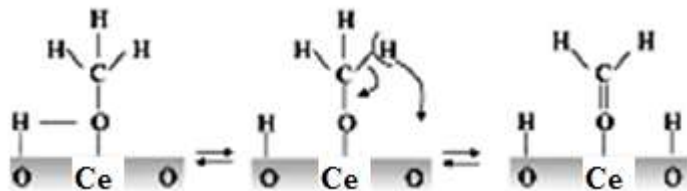
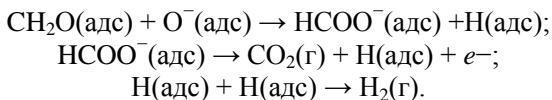


Рис. 2.36. Схема окисления метанола на поверхности оксида церия(IV) при температурах выше  $400^\circ\text{C}$  [116]

Повышение температуры до  $600^\circ\text{C}$  приводит к дальнейшему разложению адсорбированного метанола через реакции дегидрирования [116] с образованием конечного продукта – углекислого газа:



В работе [156] показано, что метанол в большей степени адсорбируется на поверхности  $\text{CeO}_2(100)$ , чем на  $\text{CeO}_2(111)$ . При адсорбции спиртов с более длинной углеводородной цепью наблюдаются все те же процессы сорбции и окисления при температурах выше  $400^\circ\text{C}$  [157–160]. Однако дополнительно наблюдается образование углеводородов в продуктах их окисления по реакции дегидратации, например:



Как и спирты, на поверхности тонкопленочного диоксида церия адсорбируются карбоновые кислоты. Например, адсорбция муравьиной кислоты была изучена в работах [161–164], где в качестве тонких пленок использовался диоксид церия с кристаллографическими гранями (111) и (100). Большая кислотность муравьиной кислоты по сравнению с метанолом позволяет ей образовывать более прочные связи с основными центрами поверхности  $\text{CeO}_2$ . Методами растровой фотоэлектронной спектроскопии и ИК спектроскопии установлено, что при адсорбции муравьиная кислота диссоциирует на формиат ион и протон. Протон связан с ионом  $\text{O}^{2-}$  поверхности  $\text{CeO}_2$ , а формиат ион – с поверхностным ионом  $\text{Ce}^{4+(3+)}$ . Уксусная кислота, как и муравьиная, диссоциирует на протон и ацетат ион и при повышении температуры окисляется как на  $\text{CeO}_2(111)$  и  $\text{CeO}_2(100)$ , так и на  $\text{CeO}_{2-x}(111)$  и  $\text{CeO}_{2-x}(100)$ . Окисление уксусной кислоты на поверхности диоксида церия начинается при температуре выше  $300^\circ\text{C}$ , и его продуктами являются вода, ацетон, ацетилен, углекислый и угарный газы.

Альдегиды, кетоны и эфиры представляют собой другой класс адсорбентов. Они не могут, как спирты и карбоновые кислоты, депротонировать и адсорбироваться на кислотно-основных центрах поверхности тонких пленок  $\text{CeO}_2$ . Адсорбция данных молекул происходит за счет неподеленной электронной пары кислорода (основание Льюиса), которая взаимодействует только с кислотным центром поверхности диоксида церия, либо за счет углерода, который образуется в результате разрыва связи кислород–углерод в органической молекуле и связывается с поверхностным кислородом оксида [64]. На примере формальдегида, ацетальдегида [165, 166] и ацетона [167] установлено, что взаимодействие альдегидов и кетонов с пленкой  $\text{CeO}_2(111)$  стехиометрического состава более слабое, чем с пленкой  $\text{CeO}_2(100)$ . Десорбция ацетальдегида начинается выше температуры

200°C [64, 117]. Выше 400°C начинается разложение ацетальдегида с образованием CO, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Авторы работы [168] определили, что в состав продуктов окисления ацетальдегида входит кротоновый альдегид, который может образоваться при 430°C в результате альдольной конденсации двух молекул ацетальдегида. При наличии поверхностных вакансий на CeO<sub>2-x</sub>(111) карбонильные молекулы повышают сорбционную способность [165–167] и разлагаются с образованием CO и H<sub>2</sub>.

Из вышесказанного следует, что адсорбция и реакции на поверхности диоксида церия в тонкопленочном состоянии зависят от координационного окружения поверхностных атомов, индекса кристаллографических граней, окислительно-восстановительных свойств поглощаемого вещества и степени окисления поверхности. Вода, углекислый газ и органические кислородсодержащие вещества проявляют лучшую сорбционную способность по отношению к поверхности пленок CeO<sub>2</sub>(100). До сих пор не представлены экспериментальные исследования по изучению сорбционных свойств пленок CeO<sub>2</sub>(110). В литературе отсутствуют данные о подложках, на которых получены пленки CeO<sub>2</sub>.

## **Литература к главе 2**

1. *Леонов А.И.* Высокотемпературная химия кислородных соединений церия. Л. : Наука, 1969. 201 с.
2. *Ормонт Б.Ф.* Структуры неорганических веществ. Л., 1950. 454 с.
3. *Пахарукова В.П.* Структурные особенности оксидных медноцерийциркониевых катализаторов : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2008. 20 с.
4. *Пархукова В.П., Мороз Э.М., Зюзин Д.А.* Построение модельных кривых радиального распределения электронной плотности с учетом особенностей рентгенографического эксперимента // Журнал структурной химии. 2010. Т. 51, № 2. С. 288–294.
5. *Иванов В.К., Щербаков А.Б., Баранчиков А.Е., Козик В.В.* Нанокристаллический диоксид церия: свойства, получение, применение. Томск : Изд-во Том. ун-та, 2013. 284 с.
6. *Загайнов И.В.* Синтез и каталитические свойства мезопористых наноматериалов на основе CeO<sub>2</sub> : дис. ... канд. хим. наук. М., 2013. 139 с.
7. *Wu L.J., Wiesmann H.J., Moodenbaugh A.R., Klie R.F., Zhu Y., Welch D.O., Suenaga M.* Oxidation state and lattice expansion of CeO<sub>2-x</sub> nanoparticles as a function of particle size // Phys Rev B. 2004. Vol. 69. P. 125–415.
8. *Иванов В.К., Щербаков А.Б., Жолобак Н.М., Иванова О.С.* Необычные свойства диоксида церия // Природа. 2011. № 3. С. 47–57.
9. *Perrichon V., Laachir A., Bergeret G., Frety R., Tournayan L.* Reduction of cerias with different textures by hydrogen and their reoxidation by oxygen // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. Vol. 90. P. 773–781.

10. Ricken M., Nolting J., Riess I. Specific heat and phase diagram of nonstoichiometric ceria ( $\text{CeO}_{2-x}$ ) // J Solid State Chem. 1984. Vol. 54. P. 89–99.
11. Korner R., Ricken M., Nolting J., Riess I. Phase transformations in reduced ceria: Determination by thermal expansion measurements // J Solid State Chem. 1989. Vol. 78. P. 136–147.
12. Rao G.R., Mishra B.G. Structural, redox and catalytic chemistry of ceria based materials // Bull Catal Soc India. 2003. Vol. 2. P. 122–134.
13. Yu Q., Wu X., Tang Ch., Qi L., Liu B., Gao F., Sun K., Dong L., Chen Y. Textural, structural and morphological characterizations and catalytic activity of nanosized  $\text{CeO}_2\text{--MO}_x$  ( $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ) mixed oxides for CO oxidation // Journal of Colloid and Interface Science. 2011. Vol. 354. P. 341–352.
14. Lei H., Chu F., Xiao B., Tu X., Xu H., Qiu H. Preparation of silica/ceria nano composite abrasive and its CMP behavior on hard disk substrate // Microelectronic Engineering. 2010. Vol. 87. P. 1747–1750.
15. Li J., Hao Y., Li H., Xia M., Sun X., Wang L. Direct synthesis of  $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$  mesostructured composite materials via sol-gel process // Microporous and Mesoporous Materials. 2009. Vol. 120. P. 421–425.
16. Silveira G., de Moraes A., Villis P.C.M., Maraneze C.M., Gushikem Y., Lucho A.M.S., Pissetti F.L. Electrooxidation of nitrite on a silica-cerium mixed oxide carbon paste electrode // Journal of Colloid and Interface Science. 2012. Vol. 369. P. 302–308.
17. Deflorian F., Fedel M., Rossi S., Kamarchik P. Evaluation of mechanically treated cerium(IV) oxides as corrosion inhibitors for galvanized steel // Electrochimica Acta. 2011. Vol. 56. P. 7833–7844.
18. López I., Valdés-Solis T., Marbán G. The synthesis of high surface area cerium oxide and cerium oxide/silica nanocomposites by the silica aquagel-confined co-precipitation technique // Microporous and Mesoporous Materials. 2010. Vol. 127. P. 198–204.
19. Reddy B.M., Reddy G.K., Katta L. Structural characterization and dehydration activity of  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$  and  $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$  mixed oxides prepared by a rapid microwave-assisted combustion synthesis method // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2010. Vol. 319. P. 52–57.
20. Corma A., Chane-Ching J.Y., Airiau M., Martinez C. Synthesis and catalytic properties of thermally and hydrothermally stable, high-surface-area  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$  mesostructured composite materials and their application for the removal of sulfur compounds from gasoline // Journal of Catalysis. 2004. Vol. 224. P. 441–448.
21. Gunko V.M., Blitz J.P., Bandaranayake B., Pakhlov E.M., Zarkov V.I. et al. Structural characteristics of mixed oxides  $\text{MO}_x/\text{SiO}_2$  affecting photocatalytic decomposition of methylene blue // Applied Surface Science. 2012. Vol. 258. P. 6288–6296.
22. Valinasab M., Khodadadi A., Mohajerzadeh S., Khaghani M. Anomalous low high transition of ceria doped  $\text{SnO}_2$  sensors exposed to synthetic automobile exhaust gas // Sensors and Actuators B. 2005. Vol. 106. P. 816–822.
23. Zeng Xianrong, Zhang Rongbin, Xu Xianglan, Wang Xiang. Study on ceria-modified  $\text{SnO}_2$  for CO and  $\text{CH}_4$  oxidation // Journal of rare earths. 2012. Vol. 30, № 10. P. 1013–1019.

24. *Jyothi T.M.* Formation of anisaldehyde via hydroxymethylation of anisole over  $\text{SnO}_2\text{--CeO}_2$  catalysts // *Catalysis Letters*. 2000. Vol. 64. P. 151–155.
25. *Pouretedal H.R.* Photocatalytic activity of mixture of  $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$  and  $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2$  nanoparticles // *Journal of Alloys and Compounds*. 2012. Vol. 513. P. 359–364.
26. *Mihaiu S., Marta L., Zaharescu M.*  $\text{SnO}_2$  and  $\text{CeO}_2$ -doped  $\text{SnO}_2$  materials obtained by sol-gel alkoxide route // *Journal of the European Ceramic Society*. 2007. Vol. 27. P. 551–555.
27. *Gambhire A.B., Lande M.K., Kalokhe S.B., Shirsat M.D., Patil K.R., Gholap R.S., Arbad B.R.* Synthesis and characterization of high surface area  $\text{CeO}_2$ -doped  $\text{SnO}_2$  nanomaterial // *Materials Chemistry and Physics*. 2008. Vol. 112. P. 719–722/
28. *Bagal L.K.* Studies on the resistive response of nickel and cerium doped  $\text{SnO}_2$  thick films to acetone vapor // *Ceramics International*. 2012. Vol. 38. P. 6171–6179.
29. *Peng Song, Qi Wang, Zhongxi Yang.* Preparation, characterization and acetone sensing properties of Ce-doped  $\text{SnO}_2$  hollow spheres // *Sensors and Actuators B*. 2012. Vol. 173. P. 839–846.
30. *Pourfayaz F., Mortazavi Y., Khodadadi A., Mohajerzadeh S.S.*  $\text{CeO}_2$  doped  $\text{SnO}_2$  sensor selective to ethanol in presence of CO, LPG and  $\text{CH}_4$  // *Sensors and Actuators B*. 2005. Vol. 108. P. 172–176.
31. *Wu Shide, Li Chao, Wei Wei, Wang Huanxin, Zhu Youqi, Song Yanliang* Synthesis and photocatalytic property of Ce-doped  $\text{SnO}_2$  // *Journal of rare earths*. 2010. Vol. 28. P. 16–18.
32. *Dejun Liu, Tianmo Liu, Hejing Zhang, Chengling Lv, Wen Zeng, Jianyue Zhang* Gas sensing mechanism and properties of Ce-doped  $\text{SnO}_2$  sensors for volatile organic compounds // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2012. Vol. 15. P. 438–444.
33. *Huang M.Q., Geerk J., Massing S., Meyer O., Reiner H., Linker G.* Textured  $\text{CeO}_2$  buffer layers on amorphous substrates by ion beam assisted deposition // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 1999. Vol. 148. P. 793–797.
34. *Kanakaraju S., Mohan S., Sood A.K.* Optical and structural properties of reactive ion beam sputter deposited  $\text{CeO}_2$  films // *Thin Solid films*. 1997. Vol. 305. P. 191–195.
35. *Трушников Л.В., Соколов В.В., Баковец В.В., Веснин Ю.И., Пивоваров Т.Д.* Получение наноразмерных оксидов церия, меди, кобальта и никеля // *НАНО 2007 : сб. Второй всероссийской конференции по наноматериалам*. Новосибирск : Изд-во Новосиб. гос. ун-та, 2007. С. 248.
36. *Cesar O. Avellaneda, Marcos A.C. Berton, Luis O.S. Bulhoes* Optical and electrochemical properties of  $\text{CeO}_2$  thin film prepared by an alkoxide route // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2008. Vol. 92. P. 240–244.
37. *Durrani S.M.A., Al-Kuhaili M.F., Bakhtari I.A.* Carbon monoxide gas-sensing properties of electron-beam deposited cerium oxide thin films // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2008. Vol. 134. P. 934–939.
38. *Mansilla C.* Structure, microstructure and optical properties of cerium oxide thin films prepared by electron beam evaporation assisted with ion beams // *Solid state Sciences*. 2009. Vol. 11. P. 1456–1464.

39. Cossarutto L., Chaoui N., Millon E., Muller J.F., Lambert J., Alnot M. CeO<sub>2</sub> thin films on Si(100) obtained by pulsed laser deposition // *Applied Surface Science*. 1998. Vol. 126. P. 352–355.
40. Lappalainen J., Kek D., Tuller H.L. High carrier density CeO<sub>2</sub> dielectrics – implications for MOS devices // *Journal of the European Ceramic Society*. 2004. Vol. 24. P. 1459–1462.
41. Varshney M., Sharma A., Kumar R., Verma K.D. Swift heavy ion irradiation induced nanoparticle formation in CeO<sub>2</sub> thin films // *Nuclear instruments and methods in physics research B*. 2011. Vol. 269. P. 2786–2791.
42. Linker G., Smithey R., Geerk J., Ratzel F., Schneider R., Zaitsev A. The growth of ultra-thin epitaxial CeO<sub>2</sub> films on r-plane sapphire // *Thin Solid Films*. 2005. Vol. 471. P. 320–327.
43. Yang L., Pang X., Fox-Rabinovich G., Veldhuis S., Zhitomirsky I. Electrodeposition of cerium oxide films and composites // *Surface and Coatings Technology*. 2011. Vol. 206. P. 1–7.
44. Patil B.B., Pawar S.H. Structural, morphological and electrical properties of spray deposited nano-crystalline CeO<sub>2</sub> thin films // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. Vol. 509. P. 414–420.
45. Lu Z., Hiskes R., DiCarolis S.A., Nel A., Route R.K., Feigelson R.S. Crystalline quality and surface morphology of (100) CeO<sub>2</sub> thin films grown on sapphire substrates by solid source metalorganic chemical vapor deposition // *Journal of Crystal Growth*. 1995. Vol. 156. P. 227–234.
46. Idrissi B.El., Addou M., Outzourhit A., Regragui M., Bougrine A., Kachouane A. Sprayed CeO<sub>2</sub> thin films for electrochromic applications // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2011. Vol. 69. P. 1–8.
47. Porqueras I., Person C., Corbella C., Vives M., Pinyol A., Bertran E. Characteristics of e-beam deposited electrochromic CeO<sub>2</sub> thin films // *Solid State Ionics*. 2003. Vol. 165. P. 131–137.
48. Matolin V., Cabala M., Chrab V., Matolinova I., Prince K., S'koda M., S'utara F., Sktala T., Veltruská K. A resonant photoelectron spectroscopy study of Sn(Ox)dopedCeO<sub>2</sub> catalysts // *Surf. Interface Anal.* 2008. Vol. 40. P. 225–230.
49. Verma A., Bakhshi A.K., Agnihotry S.A. Effect of citric acid on properties of CeO<sub>2</sub> films for electrochromic windows // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2006. Vol. 90. P. 1640–1655.
50. Иванов В.К., Полежаева О.С., Шариков Ф.Ю., Третьяков Ю.Д. Формирование нанокристаллического диоксида церия из водно-спиртовых растворов нитрата церия(III) // *ДАН*. 2006. Т. 411, № 4. С. 485–487.
51. Baker J.M., Morvan M., Sehgal A., Wo S. Патент США № 20060241008. Оpubл. 26.10.2006.
52. Иванов В.К., Щербakov А.Б., Усатенко А.В. Структурно-чувствительные свойства и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия // *Успехи химии*, 2009. Т. 78, № 9. С. 924–941.
53. Anwar M.S., Shalendra K., Faheem A., Nishat A., Yong Jun Seo, Chan Gyu Lee, Bon Heun Koo. Study of nanocrystalline ceria thin films deposited by e-beam technique // *Current Applied physics*. 2011. Vol. 11. P. s301–s304.



54. *Kosacki I.* Raman scattering and lattice defects in nanocrystalline CeO<sub>2</sub> thin films // *Solid State Ionics*. 2002. Vol. 149. P. 99–105.
55. *Shengyue Wang, Wei Wang, Jian Zuo, Yitai Qian.* Study of the Raman spectrum of CeO<sub>2</sub> nanometer thin films // *Materials Chemistry and physics*. 2001. Vol. 68. P. 246–248.
56. *Balakrishnan G., Tripura Sundari S., Kuppusami P., Chandra Mohan P., Srinivasan M.P., Mohandas E., Ganesan V., Sastikumar D.* A study of microstructural and optical properties of nanocrystalline ceria thin films prepared by pulsed laser deposition // *Thin Solid Films*. 2011. Vol. 519. P. 2520–2526.
57. *Graham G.W., Weber W.H., Peters C.R., Usmen R.* Empirical-method for determining CeO<sub>2</sub> -particle size in catalysts by raman-spectroscopy // *J. Catal.* 1991. Vol. 130. P. 310–313.
58. *Weber W.H., Hass K.S., McBride J.R.* Raman-tudy of CeO<sub>2</sub>-2<sup>nd</sup>-order scattering, lattice-dynamics, and particle-size effects // *Phus. Rev.* 1993. Bd. 48. S. 178–185.
59. *Spanier J.E., Robinson R.D., Zhang F. et al.* Size-dependent properties of CeO<sub>2-y</sub> nanoparticles as studied by Raman scattering // *Phys. Rev. B*. 2001. Vol. 64. P. 245407.
60. *Yu Q., Wu X., Tang Ch., Qi L., Liu B., Gao F., Sun K., Dong L., Chen Y.* Textural, structural and morphological characterizations and catalytic activity of nanosized CeO<sub>2</sub>-MO<sub>x</sub> (M = Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup>) mixed oxides for CO oxidation // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011. Vol. 354. P. 341–352.
61. *Иванов В.К., Баранчиков А.Е., Полежаева О.С., Коница Г.П., Третьяков Ю.Д.* Кислородная нестехиометрия нанокристаллического диоксида церия // *Журнал неорганической химии*. 2010. Т. 55, № 3. С. 364–367.
62. *Wu L.J., Wiesmann H.J., Moodenbaugh A.R. et al.* Oxidation state and lattice expansion of CeO<sub>2-x</sub> nanoparticles as a function of particle size // *Phys. Rev. B*. 2004. Vol. 69. P. 125415
63. *Reddy B.M., Khan A.* Nanosized CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides: influence of supporting oxide on thermal stability and oxygen storage properties of ceria // *Catalysis Surveys from Asia*. 2005. Vol. 9. P. 155–171.
64. *Mullins D.R.* The surface chemistry of cerium oxide // *Surface Science Reports*. 2015. Vol. 70. P. 42–85.
65. *Deshpande S., Patil S., Kuchibhala S.V.N.T., Seal S.* Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide // *Appl. Phys.* 2005. Vol. 87. P. 133113.
66. *Kar S., Patel C., Santra S.* Direct room temperature synthesis of valence state engineered ultra-small ceria nanoparticles: Investigation on the role of ethylenediamine as a capping agent // *J. Phys. Chem. C*. 2009. Vol. 113. P. 4862–4867.
67. *Paun C., Safonova O.V., Szlachetko J. et al.* Polyhedral CeO<sub>2</sub> nanoparticles: size-dependent geometrical and electronic structure // *J. Phys. Chem. C*. 2012. Vol. 116. P. 7312–7317.
68. *Колько В.П., Морозов Э.М., Кривенцов В.В., Зюзин Д.А.* Структурное исследование высокодисперсных диоксидов церия // *Изв. РАН. Сер. Физ.* 2007. Т. 71, № 5. С. 718–721.

69. Шмырева А.Н., Борисов А.В., Максимчук Н.В. Электронные сенсоры на основе наноструктурных пленок оксида церия(IV) // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5, № 5-6. С. 99–104.
70. Skála T., Sutara F., Prince K.C., Matolín V. Cerium oxide stoichiometry alteration via Sn deposition: Influence of temperature // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 2009. Vol. 169. P. 20–25.
71. Skoda M., Cabala M., Chab V., Prince K.C., Sedlacek L., Skala T., Sutara F., Matolín V. Sn interaction with the CeO<sub>2</sub>(111) system: Bimetallic bonding and ceria reduction // Applied Surface Science. 2008. Vol. 254. P. 4375–4379.
72. Masek K., Vaclavu M., Babor P., Matolín V. Sn–CeO<sub>2</sub> thin films prepared by rf magnetron sputtering: XPS and SIMS study // Applied Surface Science. 2009. Vol. 255. P. 6656–6660.
73. Tsud N., Skála T., Mašek K., Hanyš P., Takahashi M., Suga H., Mori T., Yoshikawa H., Yoshitake M., Kobayashi K., Matolín V. Photoemission study of the tin doped cerium oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering // Thin Solid Films. 2010. Vol. 518. P. 2206–2209.
74. Стоянов А.О., Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Антонович В.П. Методы определения разновалентных форм церия и европия : (обзор) // Методы и объекты химического анализа. 2013. Т. 8, № 3. С. 104–118.
75. Халипова О.С., Кузнецова С.А., Козик В.В. Состав и свойства композитных пленок CeO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>, полученных из пленкообразующего раствора // Журнал неорганической химии. 2014. Т. 59, № 9. С. 1143–1147.
76. Халипова О.С., Кузнецова С.А., Мальчик А.Г. Оптические свойства и морфология композитных пленок CeO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> // Известия высших учебных заведений. Физика. 2014. Т. 57, № 7/2. С. 192–195.
77. Халипова О.С., Кузнецова С.А., Козик В.В. Оптические свойства и дефектность поверхности тонкопленочных материалов на основе CeO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> // Золь-гель-2014 : тезисы третьей конференции стран СНГ. Суздаль, 2014. С. 72–73.
78. Халипова О.С. Технология получения оксидных систем CeO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> CeO<sub>2</sub>–SnO<sub>2</sub> в тонкопленочном и дисперсном состояниях из пленкообразующих растворов и их свойства : дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2014. 154 с.
79. Masui T., Fujiwara K., Machida K. Characterization of cerium(IV) oxide ultrafine particles prepared using reversed micelles // Cham. Mater. 1997. Vol. 9. P. 2197–2204.
80. Jiang Y., Bahlawane N. Changes in the structural and optical properties of CeO<sub>2</sub> nanocrystalline films: Effect of film thickness // Journal of Alloys and Compounds. 2009. Vol. 485. P. L52–L55.
81. Jiang Y. Changes in the structural and optical properties of CeO<sub>2</sub> nanocrystalline films: Effect of film thickness // Journal of Alloys and compounds. 2009. Vol. 485. P. L52–L55.
82. Bhosale A.K., Shinde P.S., Tarwal N.L., Kadam P.M., Mali S.S., Patil P.S. Synthesis and characterization of spray pyrolyzed nanocrystalline SiO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub> thin films as passive counter electrodes // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2010. Vol. 94. P. 781–787.
83. Orel Z.C., Orel B. Structural and electrochemical properties of CeO<sub>2</sub> and mixed CeO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> // Solar Energy Materials and Solar Cells. 1996. Vol. 40. С. 205–219.

84. *Верецагин В.И., Козик В.В., Сырямкин В.И. и др.* Полифункциональные неорганические материалы на основе природных и искусственных соединений. Томск : Изд-во Том. ун-та, 2002. 359 с.
85. *Кузнецова С.А.* Физико-химические закономерности формирования пленок оксида олова из пленкообразующих растворов : дис. ... канд. хим. наук. Томск, 1998. 126 с.
86. *Ciontea L., Ristoiu T., Mos R.B., Nasui M., Petrisor T. Jr., Gabor M.S., Mancini A., Rufoloni A., Celentano G., Petrisor T.* Epitaxial growth of  $\text{CeO}_2$  thin films on cube textured NiW substrate using a propionate-based metalorganic deposition (MOD) method // *Materials Chemistry and Physics*. 2012. Vol. 133. P. 772–778.
87. *Lair V., Zivkovic L.S., Lupan O., Ringuede A.* Synthesis and characterization of electrodeposited samaria and samaria-doped ceria thin films // *Electrochimica Acta*. 2011. Vol. 56. P. 4638–4644.
88. *Hamlaoui Y., Remazeilles C., Bordes M., Tifouti L., Pedraza F.* Electrodeposition of ceria-based layers on zinc electroplated steel // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52. P. 1020–1025.
89. *Firas F., Toghana A., Khalakhanc I., Vorokhtac M., Matolinc V., Libuda Ju.* Characterization of thin  $\text{CeO}_2$  films electrochemically deposited on HOPG // *Applied Surface Science*. 2015. Vol. 350. P. 142–148.
90. *Gregory K.L., Goh Christine S.S., Tay-Kelvin Y.S., Chan N. Gosvami* Cracking of low temperature solution deposited  $\text{CeO}_2$  thin films // *J. Electroceram*. 2006. Vol. 16. P. 575–579.
91. *Жабров В.А., Калинин В.Т., Марголин В.И. и др.* Физико-химические процессы синтеза наноразмерных объектов. СПб. : ЭЛМОР, 2012. 328 с.
92. *Ченг Л.* Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры. М. : Мир, 1989. 580 с.
93. *Козик В.В., Кузнецова С.А., Халипова О.С.* Свойства и морфология поверхности пленок  $\text{CeO}_2$  // *Химия – XII век: новые технологии, новые продукты : материалы XII научно-практической конференции*. Кемерово, 2009. С. 137–139.
94. *Козик В.В., Кузнецова С.А., Халипова О.С.* Влияние условий синтеза на свойства тонких пленок оксида церия(IV) // *Ползуновский вестник*. 2010. № 3. С. 208–211.
95. *Козик В.В., Кузнецова С.А., Халипова О.С.* Влияние условий синтеза на свойства тонких пленок  $\text{CeO}_2$  // *Наука в информационном пространстве : материалы V научно-практической конференции*. Днепропетровск, 2009. С. 85–89.
96. *Халипова О.С.* Влияние морфологии поверхности на оптические свойства пленок  $\text{CeO}_2$  // *Проблемы естествознания : материалы Молодежной научной конференции*. Томск, 2009. С. 160–162.
97. *Zhu B., Luo Z., Xia Ch.* Transparent conducting  $\text{CeO}_2$ - $\text{SiO}_2$  thin films // *Materials Research Bulletin*. 1999. Vol. 34, № 10/11. P. 1507–1512.
98. *Zhongwei Jiang, Zheng Guo, Bai Sun, Yong Jia, Minqiang Li, Jinhuai Liu.* Highly sensitive and selective butanone sensors based on cerium-doped  $\text{SnO}_2$  thin films // *Sensors and Actuators. B*. 2010. Vol. 145. P. 667–673.

99. Orel Z.C., Orel B. Ion storage properties of  $\text{CeO}_2$  and mixed  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$  coatings // Journal of materials science. 1995. Vol. 30. P. 2284–2290.
100. Козик В.В., Халипова О.С., Кузнецова С.А., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. Получение тонких композитных пленок  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$  // ДАН. Сер. Химия. 2012. Т. 444, № 3. С. 172–175.
101. Халипова О.С., Кузнецова С.А. Синтез и свойства пленок  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$  // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58, № 8. С. 1005–1010.
102. Халипова О.С., Кузнецова С.А. Золь-гель синтез оптически прозрачных материалов на основе  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$  // Актуальные вопросы добычи, производства и применения редкоземельных элементов в России : материалы Всероссийской конференции по редкоземельным материалам «РЗМ-2013». Северск, 2013. С. 83.
103. Полежаева О.С. Синтез нанокристаллического диоксида церия методами «мягкой химии» и изучение его структурно-чувствительных свойств : автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2008. 24 с.
104. Jingjie Lui, Wei Chu, Huiyuan Xu, Chengfa Jiang, Tao Zhang. Low-temperature Co oxidation over  $\text{CuO-CeO}_2/\text{SiO}_2$  catalysts: Effect of  $\text{CeO}_2$  content and carrier porosity // Journal of natural gas chemistry. 2010. Vol. 19. P. 355–361.
105. Mei-Na Guo, Cun-Xia Guo, Ling-Yun Jin, Yue-Juan Wang, Ji-Qing Lu, Meng-Fei Luo. Nano-sized  $\text{CeO}_2$  with extra-high surface area and its activity for CO oxidation // Materials Letters. 2010. Vol. 64. P. 1638–1640.
106. Славинская Е.М., Боронин А.И., Данилова И.Г. и др. Синтез и физико-химическое исследование Pd–Ce оксидных катализаторов низкотемпературного окисления монооксида углерода // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50, № 6. С. 853–857.
107. Галанов С.И., Сидорова О.И., Мутас И.Н., Попов В.Н., Дунаевский Г.Е., Борилю Л.П., Козик В.В. Способ получения термически стабильного катализатора полного окисления углеводородов и монооксида углерода : пат. 2404854 Российская Федерация, МПК B01J23/00, B01J37/03, B01J37/04 ; заявитель и патентообладатель Томский гос. ун-т ; опубл. 27.11.2010. 8 с.
108. Sun Mingjuan, Zou Guojun, Xu Shan, Wang Xiaolai Effect of structure of  $\text{CeOHCO}_3$  Precursor of  $\text{CeO}_2$  on its Catalytic performance // Chinese journal of Catalysis. 2012. Vol. 33. P. 1318–1325.
109. Крылов О.В. Гетерогенный катализ : учеб. пособие для вузов. М. : Академкнига, 2004. 679 с.
110. Садыков В.А. Оксидные катализаторы // Курс повышения квалификации по катализаторам и каталитическим процессам : сб. лекций. Новосибирск : Ин-т катализа им. Г.К. Борескова, 2002. С. 87–126.
111. Vining W.C., Strunk J., Bell A.T. Investigation of the structure and activity of  $\text{VO}_x/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$  catalysts for methanol oxidation to formaldehyde // Journal of catalysis. 2012. Vol. 285. P. 160–167.
112. Khalipova O.S., Kuznetsova S.A., Galanov S.I. Synthesis of Supported  $\text{SnO}_2\text{--CeO}_2$  Catalysts for the Deep Oxidation of Methane // Inorganic Materials. 2016. Vol. 52, № 4. P. 372–377.
113. Кузнецова С.А., Козик В.В., Галанов С.И., Халипова О.С. Способ получения катализатора на основе  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$  на стеклотканном носителе : пат. 2554943

- Российская Федерация ; заявитель и патентообладатель Томский гос. ун-т ; опубл. 27.11.2010. 8 с.
114. Халипова О.С., Кузнецова С.А., Козик В.В., Галанов С.И. Синтез каталитически активных материалов  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$  с применением пленкообразующего раствора // Неорганические материалы. 2013. Т. 49, № 7. С. 729–732.
  115. Benea R., Perczela I.V., Betia F.R., Meyerb F.A., Fleisherb M., Meixnerb H. Chemical reactions in the detection of acetone and NO by a  $\text{CeO}_2$  thin film // Sensors and Actuators. B. 2000. Vol. 71. P. 36–41.
  116. Neria G., Bonavita A., Rizzo G., Galvagno S., Capone S., Siciliano P. Methanol gas-sensing properties of  $\text{CeO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$  thin films // Sensors and Actuators. B. 2006. Vol. 114. P. 687–695.
  117. Guojia Fang, Zuli Liu, Chuanqing Liu, Kai-lun Yao. Room temperature  $\text{H}_2\text{S}$  sensing properties and mechanism of  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$  sol–gel thin films // Sensors and Actuators B. 2000. Vol. 66. P. 46–48.
  118. Overbury H., Huntley D.R., Mullins D.R., Ailey K.S., Radulovic P.V. Surface Studies of Model Supported Catalysts: No Adsorption on Rh/ $\text{CeO}_2(001)$  // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum Surfaces and Films. 1997. Vol. 15(3). P. 1647–1652.
  119. Doornkamp C., Ponc V. The universal character of the Mars and Van Krevelen mechanism // J. Mol. Catal. a-Chem. 2000. Vol. 162. P. 19–32.
  120. Staudt T., Lykhach Y., Tsud N., Skala T., Prince K.C., Matolin V., Libuda J. Ceria reoxidation by  $\text{CO}_2$ : A model study // J. Catal. 2010. Vol. 275. P. 181–185.
  121. Watkins M.B., Senanayake S.D., Stacchiola D., Evans J., Estrella M., Barrio L., Pérez M. Hydrogen Cycle on  $\text{CeO}_2(111)$  Surfaces: Density Functional Theory Calculations Senanayake S.D. Probing the reaction intermediates for the water–gas shift over inverse  $\text{CeO}_x/\text{Au}(111)$  catalysts // Journal of Catalysis. 2010. Vol. 271 (2). P. 392–400.
  122. Watkins M.B., Foster A.S., Shluger A.L. Hydrogen cycle on  $\text{CeO}_2(111)$  surfaces: Density functional theory calculations // The Journal of Physical Chemistry C. 2007. Vol. 111, № 42. P. 15337–15341.
  123. Laachir A., Perrichon V., Badri A., Lamotte J., Catherine E., Lavalley J.C., Fallah J., Hilaire L., Le Normand F. Reduction of cerium dioxide by hydrogen. Magnetic susceptibility and Fourier-transform infrared, ultraviolet and x-ray photoelectron spectroscopy measurements // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1991. Vol. 87, № 10. P. 1601–1609.
  124. Perrichon V., Laachir A., Bergeret G., Frety R., Tournayan L., Touret O. Reduction of ceria with different textures and their reoxidation by oxygen // J. Chem. Soc.-Faraday Trans. 1994. Vol. 90. P. 773–781.
  125. Mullins D.R., Albrecht P.M., Chen T.L., Calaza F.C., Biegalski M.D., Christen H.M., Overbury S.H. Water dissociation on  $\text{CeO}_2(100)$  and  $\text{CeO}_2(111)$  thin films // J. Phys. Chem. C. 2012. Vol. 116. P. 19419–19428.
  126. Matolin V., Matolinová I., Dvořák F., Johánek V., Mysliveček J., Prince K.C., Skála T., Stetsovych O., Tsud N., Václavík M. et al. Water interaction with  $\text{CeO}_2(111)/\text{Cu}(111)$  model catalyst surface // Catal. Today. 2012. Vol. 181. P. 124–132.

127. Kundakovic L., Mullins D.R., Overbury S.H. Adsorption and reaction of H<sub>2</sub>O and CO on oxidized and reduced Rh/CeO<sub>x</sub>(111) surfaces // *Surface Science*. 2000. Vol. 457, № 1. P. 51–62.
128. Henderson M.A., Perkins C.L., Engelhard M.H., Thevuthasan S., Peden C.H.F. Redox properties of water on the oxidized and reduced surfaces of CeO<sub>2</sub>(111) // *Surface Science*. 2003. Vol. 526 (1). P. 1–18.
129. Chen B.H., Ma Y.S., Ding L.B., Xu L.S., Wu Z.F., Yuan Q., Huang W.X. Reactivity of hydroxyls and water on a CeO<sub>2</sub>(111) thin film surface: the role of oxygen vacancy // *J. Phys. Chem. C*. 2013. Vol. 117. P. 5800–5810.
130. Lykhach Y. et al. Water chemistry on model ceria and Pt/ceria catalysts // *J. Phys. Chem. C*. 2012. Vol. 116. P. 12103–12113.
131. Herman G.S., Kim Y.J., Chambers S.A., Peden C.H.F. Interaction of D<sub>2</sub>O with CeO<sub>2</sub>(001) investigated by temperature programmed desorption and X-ray photoelectron spectroscopy // *Langmuir*. 1999. Vol. 15. P. 3993–3997.
132. Molinari M., Parker S.C., Sayle D.C., Islam M.S. Water adsorption and its effect on the stability of low index stoichiometric and reduced surfaces of ceria // *J. Phys. Chem. C*. 2012. Vol. 116. P. 7073–7082.
133. Watkins M.B., Foster A.S., Shluger A.L. Hydrogen cycle on CeO<sub>2</sub>(111) surfaces: density functional theory calculations // *J. Phys. Chem. C*. 2007. Vol. 111. P. 15337–15341.
134. Fronzi M., Piccinin S., Delley B., Traversa E., Stampfl C. Water adsorption on the stoichiometric and reduced CeO<sub>2</sub>(111) surface: a first-principles investigation // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009. Vol. 11, № 40. P. 9188–9199.
135. Marrocchelli D., Yildiz B. First-principles assessment of H<sub>2</sub>S and H<sub>2</sub>O reaction mechanisms and the subsequent hydrogen absorption on the CeO<sub>2</sub>(111) surface // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012. Vol. 116, № 3. P. 2411–2424.
136. Wu Z., Li M., Howe J., Meyer III H.M., Overbury S.H. Probing defect sites on CeO<sub>2</sub> nanocrystals with well-defined surface planes by Raman spectroscopy and O<sub>2</sub> adsorption // *Langmuir*. 2010. Vol. 26, № 21. P. 16595–16606.
137. Choi Y.M., Abernathy H., Chen H.T., Lin M.C., Liu M. Characterization of O<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> interactions using in situ Raman spectroscopy and first-principle calculations // *ChemPhysChem*. 2006. Vol. 7, № 9. P. 1957–1963.
138. Stubenrauch J., Vohs J.M. Interaction of CO with Rh supported on stoichiometric and reduced CeO<sub>2</sub>(111) and CeO<sub>2</sub>(100) surfaces // *Journal of Catalysis*. 1996. Vol. 159, № 1. P. 50–57.
139. Mullins D.R., Zhang K.Z. Metal-support interactions between Pt and thin film cerium oxide // *Surf. Sci*. 2002. Vol. 513. P. 163–173.
140. Senanayake S.D., Zhou J., Baddorf A.P., Mullins D.R. The Reaction of carbon monoxide with palladium supported on cerium oxide thin films // *Surf. Sci*. 2007. Vol. 601, № 15. P. 3215–3223.
141. Herschend B., Baudin M., Hermansson K. CO adsorption on CeO<sub>2</sub>(110) using hybrid-DFT embedded-cluster calculations // *Chem. Phys*. 2006. Vol. 328. P. 345–353.

142. Yang Z., Woo T.K., Hermansson K. Strong and weak adsorption of CO on CeO<sub>2</sub> surfaces from first principles calculations // Chemical physics letters. 2004. Vol. 396, № 4. P. 384–392.
143. Chen F., Liu D., Zhang J., Hu P., Gong X.Q., Lu G.Z. A DFT+U study of the lattice oxygen reactivity toward direct CO oxidation on the CeO<sub>2</sub>(111) and (110) surfaces // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. Vol. 14. P. 16573–16580.
144. Nolan M., Watson G.W. The surface dependence of CO adsorption on ceria // The Journal of Physical Chemistry B. 2006. Vol. 110, № 33. P. 16600–16606.
145. Overbury S.H., Mullins D.R., Huntley D.R., Kundakovic Lj. Chemisorption and reaction of sulfur dioxide with oxidized and reduced ceria surfaces // J. Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103. P. 11308–11317.
146. Lu Z., Müller C., Yang Z., Hermansson K., Kullgren J. SO<sub>x</sub> on ceria from adsorbed SO<sub>2</sub> // The Journal of chemical physics. 2011. Vol. 134, № 18. P. 184703
147. Chen H.T., Choi Y.M., Liu M.L., Lin M.C. A first-principles analysis for sulfur tolerance of CeO<sub>2</sub> in solid oxide fuel cells // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111. P. 11117–11122.
148. Mullins D.R., McDonald T.S. Adsorption and reaction of hydrogen sulfide on thin-film cerium oxide // Surf. Sci. 2007. Vol. 601. P. 4931–4938.
149. Badlani M., Wachs I.E. Methanol: A “Smart” Chemical Probe Molecule // Catal. Lett. 2001. Vol. 75. P. 137–149.
150. Idriss H., Barteau M.A. Active sites on oxides: from single crystals to catalysts // Advances in Catalysis / eds. B.C. Gates, H. Knozinger. 2000. Vol. 45. P. 261–331.
151. Vohs J.M. Site Requirements for the adsorption and reaction of oxygenates on metal oxide surfaces // Chem Rev. 2013. Vol. 113. P. 4136–4163.
152. Ferrizz R.M., Wong G.S., Egami T., Vohs J.M. Structure sensitivity of the reaction of methanol on ceria // Langmuir. 2001. Vol. 17. P. 2464–2470.
153. Siokou A., Nix R.M. Interaction of methanol with well defined ceria surfaces: reflection/absorption infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and temperature-programmed desorption study // J. Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103. P. 6984–6997.
154. Beste A., Mullins D.R., Overbury S.H., Harrison R.J. Adsorption and dissociation of methanol on the fully oxidized and partially reduced (111) cerium oxide surface: Dependence on the configuration of the cerium 4f electrons // Surface Science. 2008. Vol. 602, № 1. P. 162–175.
155. Mullins D.R., Robbins M.D., Zhou J. Adsorption and reaction of methanol on thin-film cerium oxide // Surface Science. 2006. Vol. 600. P. 1547–1558.
156. Albrecht P.M., Mullins D.R. Adsorption and reaction of methanol over CeO<sub>x</sub>(100) thin films // Langmuir. 2013. Vol. 29. P. 4559–4567.
157. Mullins D.R., Albrecht P.M., Calaza F. Variations in reactivity on different crystallographic orientations of cerium oxide // Top. Catal. 2013. Vol. 56. P. 1345–1362.
158. Mullins D.R., Senanayake S.D., Chen T.L. Adsorption and reaction of C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub> alcohols over CeO<sub>x</sub>(111) thin films // The Journal of Physical Chemistry C. 2010. Vol. 114, № 40. P. 17112–17119.

159. Kulkarni D., Wachs I.E. Isopropanol oxidation by pure metal oxide catalysts: number of active surface sites and turnover frequencies // *Appl. Catal.* 2002. Vol. 237. P. 121–137.
160. Chen T.L., Mullins D.R. Ethylene glycol adsorption and reaction over  $\text{CeO}_x(111)$  thin films // *J Phys Chem C*. 2011. Vol. 115. P. 13725–13733.
161. Lykhach Y., Happel M., Johaneek V., Skala T., Kollhoff F., Tsud N., Dvorak F., Prince K.C., Matolin V., Libuda J. Adsorption and decomposition of formic acid on model ceria and Pt/ceria catalysts // *J. Phys. Chem. C*. 2013. Vol. 117. P. 12483–12494.
162. Senanayake S.D., Mullins D.R. Redox pathways for  $\text{HCOOH}$  decomposition over  $\text{CeO}_2$  surfaces // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008. Vol. 112, № 26. P. 9744–9752.
163. Stubenrauch J., Broscha E., Vohs J.M. Reaction of carboxylic acids on  $\text{CeO}_2(111)$  and  $\text{CeO}_2(100)$  // *Catal. Today*. 1996. Vol. 28. P. 431–441.
164. Gordon W.O., Xu Y., Mullins D.R., Overbury S.H. Temperature evolution of structure and bonding of formic acid and formate on fully oxidized and highly reduced  $\text{CeO}_2(111)$  // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. Vol. 11. P. 11171–11183.
165. Zhou J., Mullins D.R. Adsorption and reaction of formaldehyde on thin-film cerium oxide // *Surf. Sci.* 2006. Vol. 600. P. 1540–1546.
166. Chen T.L., Mullins D.R. Adsorption and reaction of acetaldehyde over  $\text{CeO}_x(111)$  thin films // *J. Phys. Chem. C*. 2011. Vol. 115. P. 3385–3392.
167. Senanayake S.D., Gordon W.O., Overbury S.H., Mullins D.R. Adsorption and reaction of acetone over  $\text{CeO}_x(111)$  thin films // *J. Phys. Chem. C*. 2009. Vol. 113. P. 6208–6214.
168. Barteau M.A. Organic reactions at well-defined oxide surfaces // *Chemical Reviews*. 1996. Vol. 96. P. 1413–1430.



### 3. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА ЦЕРИЯ(IV) И ОКСИДНЫХ СИСТЕМ $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ И $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ В ТОНКОПЛЕНОЧНОМ СОСТОЯНИИ

В настоящее время разработано множество методов синтеза  $\text{CeO}_2$  в тонкопленочном состоянии, каждый из которых имеет достоинства и недостатки. Все методы синтеза пленок  $\text{CeO}_2$  в зависимости от природы процессов, лежащих в их основе, можно разделить на три группы: химические, физические и комбинированные (рис. 3.1).

#### 3.1. Физические методы получения пленок на основе $\text{CeO}_2$

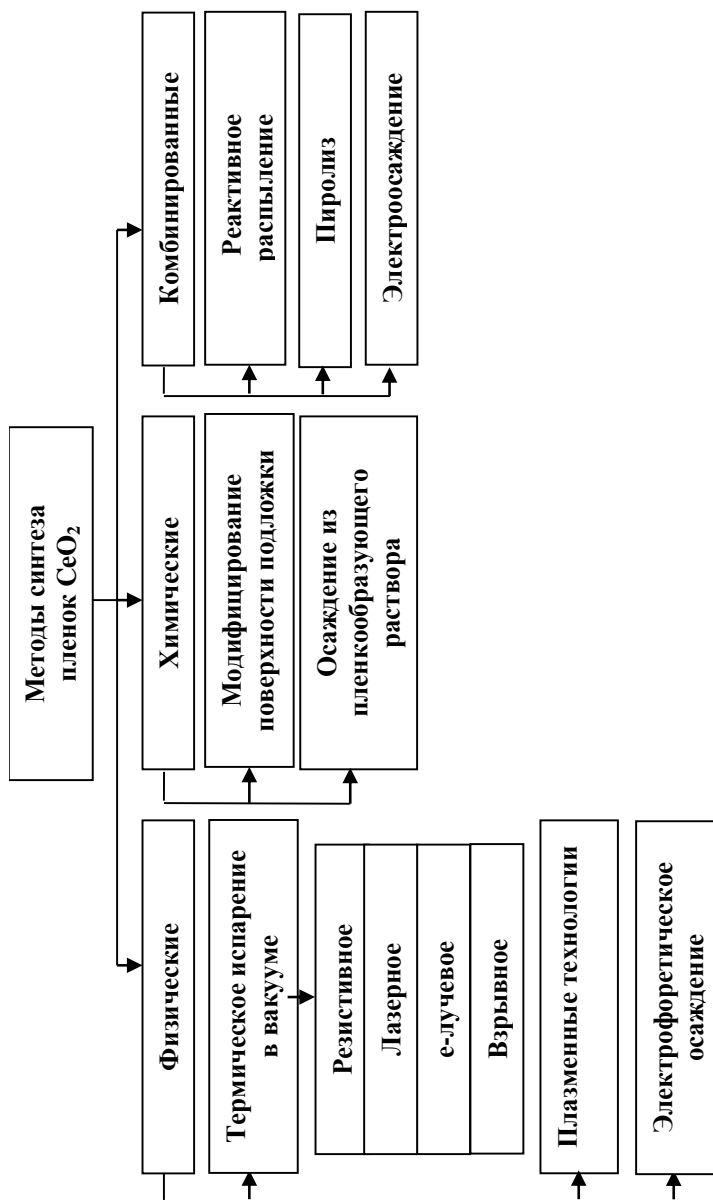
Одним из наиболее распространенных и универсальных физических методов получения тонкопленочных слоев различного назначения является метод *термического испарения в вакууме*. Синтез пленок  $\text{CeO}_2$  данным методом заключается в нагревании испаряемого вещества (ИВ) в вакууме до определенной температуры, его переносе к более холодной подложке и последующей конденсации (осаждении) на ней [1, 2]. В зависимости от способа испарения выделяют 4 вида данного метода:

- резистивное испарение, когда нагревание ИВ осуществляется при помощи специального нагревателя-испарителя с омическим нагревом [2];

- взрывное испарение, или метод «вспышки», когда нагревание небольшого количества ИВ происходит мгновенно при его попадании на поверхность испарителя, нагретого электрическим током до температуры испарения летучего вещества [2, 3];

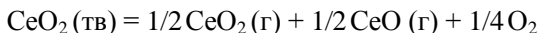
- электронно-лучевое испарение, когда локальный нагрев ИВ, закрепленного на поверхности анода, осуществляется путем бомбардировки электронными лучами, эмитируемыми накаленной нитью катода [4–15];

- лазерное испарение, когда локальный нагрев ИВ осуществляется под воздействием лазерного излучения [16–30].



**Рис. 3.1.** Методы получения  $\text{CeO}_2$  в тонкопленочном состоянии

Отличительной особенностью методов резистивного и взрывного испарения является осуществление испарения непосредственно порошка  $\text{CeO}_2$ . Так, в работе [2] описан метод резистивного испарения порошка  $\text{CeO}_2$  из ленточных испарителей при давлении  $10^{-2}$  Па;  $T_{\text{испар}} = 1\,600\text{--}1\,800^\circ\text{C}$ ; скорости испарения  $0,1\text{--}5$  нм/с и  $T_{\text{подлож}} = 100\text{--}150^\circ\text{C}$ . Полученные образцы представляют собой аморфные пленки  $\text{CeO}_2$  нестехиометрического состава с кристаллическими включениями. Отклонение от стехиометрии пленок напрямую связано со способом испарения. В ходе резистивного испарения исходное вещество в вакуумной камере нагревается специальным нагревателем до температуры, при которой давление его паров достигает значения около 1,33 Па. Переход вещества в газообразное состояние может сопровождаться изменением вида молекул, диссоциацией и ассоциацией, что и приводит к изменению состава паров и конденсата по сравнению с составом ИВ:



Другим недостатком данного метода является взаимодействие ИВ с материалом испарителя (Ta, W, Mo, Nb) при длительном нагреве, что также приводит к нарушению стехиометрии пленок и низкой воспроизводимости их свойств. Данный недостаток устраняется при синтезе пленок методом «вспышки». В этом методе в отличие от резистивного испарения на испарителе осуществляется нагрев не всего ИВ сразу, а небольших микродоз, подающихся на нагревательный элемент, что обеспечивает достаточно однородный состав паров и конденсата. Результатом такого микродозированного испарения является получение пленок, характеризующихся неоднородностью в пределах всего нескольких монослоев. Так, авторами работы [3] при проведении испарения в вакууме диоксида церия при давлении  $10^{-3}\text{--}10^{-2}$  Па и  $T_{\text{подлож}} = 175\text{--}300^\circ\text{C}$  были получены однородные пленки  $\text{CeO}_2$  толщиной 200–500 нм на монокристаллическом кремнии. Несмотря на хорошую воспроизводимость свойств пленок, метод «вспышки» не находит широкого применения из-за трудностей выбора материала испарителя с  $T_{\text{разлож}} > 2\,000^\circ\text{C}$ , не взаимодействующего с ИВ, и поддержания постоянного значения температуры подложки, что оказывает значительное влияние на степень кристалличности синтезируемых образцов [2].

Наибольшее распространение в настоящее время получили методы электронно-лучевого и лазерного распыления. В отличие от рассмотренных выше методов, при  $e$ -лучевом и лазерном испарениях для предотвращения электролиза отдельных частиц требуется предварительная подготовка ИВ. Подготовка порошка  $\text{CeO}_2$  осуществляется путем его прессования в «сухом виде» под давлением с последующим прокаливанием на воздухе в течение 1–5 ч при 1 400–1 500°C [4,10,18] или 6 ч при 160°C [20].

При электронно-лучевом испарении нагревание ИВ, находящегося на аноде, осуществляется за счет передачи ему кинетической энергии бомбардирующих его электронов с катода [2]. Высокая фокусировка потока электронов позволяет проводить нагрев материала до высоких температур в фокальной точке. При этом температура самого анода повышается незначительно. Это позволяет избежать реакции между ИВ и материалом анода и загрязнения оксидной пленки продуктами их взаимодействия. Так, в работе [5], показана возможность получения поликристаллических пленок  $\text{CeO}_2$  на  $\text{Au/SiO}_2/\text{Si}(100)$  подложках при скорости осаждения 0,01 нм/с, комнатной температуре подложки и давлении  $1 \cdot 10^{-4}$  Па.

При электронно-лучевом испарении на свойства оксидных пленок оказывают влияние такие параметры, как температура подложки и скорость осаждения пленки. В работах [9, 10–13] было установлено, что увеличение температуры подложки способствует осаждению пленок диоксида церия с большим размером кристаллита. На рис. 3.2 представлена температурная зависимость размера кристаллита  $\text{CeO}_2$ , определенного по данным РФА анализа, от  $T_{\text{подлож}}$  в диапазоне от 25 до 950°C при различных условиях испарения. В работе [11] наблюдаемую зависимость (см. рис. 3.2) объясняют спеканием частиц в процессе осаждения. Увеличение температуры подложки, как отмечается в работе [13], приводит к высокой подвижности атомов оксида церия(IV) и, следовательно, росту размера кристаллита. Данной точки зрения придерживаются также авторы работы [10], связывающие рост размера зерна  $\text{CeO}_2$  на Si подложках (при  $P = 1 \cdot 10^{-4}$  Па) от 30 до более 60 нм с лучшей диффузией атомов оксида вдоль поверхности на подложках с температурой 500°C по сравнению с подложками с температурой 200°C.

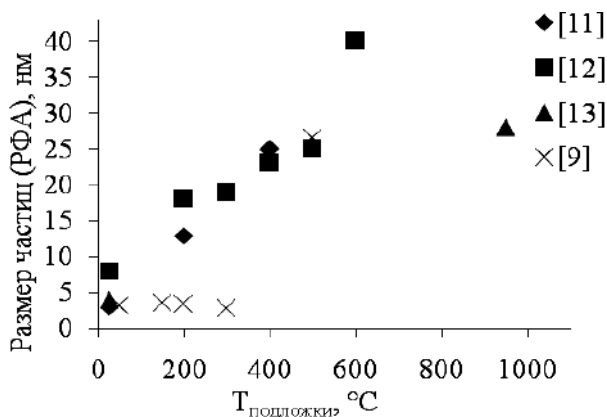


Рис. 3.2. Зависимость размера частиц  $\text{CeO}_2$  от температуры подложки

Увеличение температуры подложки также способствует получению более плотных пленок  $\text{CeO}_2$ : плотность пленок, полученных на кварцевых подложках ( $P = 1 \cdot 10^{-4}$  Па,  $v_{\text{осажд}} = 3\text{--}4$  Å/с,  $P(\text{O}_2) = 6,67 \cdot 10^{-4}$  Па), возрастает от 3,42 до 6,10 г/см<sup>3</sup> при росте температуры подложки от 25 до 400°C [14]. Увеличение скорости осаждения с 0,1 до 0,22 нм/с приводит к росту толщины пленок  $\text{CeO}_2$  от 100 до 210 нм [12].

Несмотря на то, что электронно-лучевой нагрев позволяет значительно снизить степень диссоциации ИВ в процессе нагревания по сравнению с методом резистивного испарения, нахождение источника электронов в непосредственной близости от ИВ может вызывать частичную ионизацию и диссоциацию молекулярного потока ИВ – образование  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ce}$ , что в результате приводит к получению пленок нестехиометричного состава с низкой воспроизводимостью свойств [9]. Так, авторами работы [13] методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что при проведении электронно-лучевого испарения полученные пленки диоксида церия содержат значительное количество  $\text{Ce}^{3+}$  и имеют состав  $\text{CeO}_{2-x}$  ( $0,15 < x < 0,05$ ), однако методом РФА никаких признаков  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  не обнаружено. Напротив, на рентгенограмме образцов диоксида церия толщиной 120 нм, полученных данным методом синтеза (при  $P = 5,4 \cdot 10^{-8}$  Торр,  $v_{\text{осажд}} = 0,5\text{--}2,0$  Å/с,  $\text{Si}(111)$  подложка,

$T_{\text{подлж}} = 680^{\circ}\text{C}$ , без введения газообразного кислорода в систему), представленной в работе [6], наблюдаются пики как  $\text{CeO}_2$ , так и  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Авторами работы [6] установлено, что данные образцы пленок имеют плохую степень поликристалличности и дефектность по кислороду.

С целью снижения дефектности по кислороду в настоящее время предлагается несколько путей решения. Среди самых простых можно отметить подачу кислорода в реакционную камеру в процессе осаждения [6, 9, 12], а также термическую обработку свежесажженных пленок на воздухе в течении 60 мин при  $900^{\circ}\text{C}$  [6] или 2 ч при  $500^{\circ}\text{C}$  [7]. В работах [4, 8] предлагается проводить обработку пленок в ходе синтеза ионными пучками  $\text{Ag}^+$  с энергией 600 [4] и 1 500 эВ [8] и / или  $\text{O}_2^+$  [10, 15]. Все авторы [4, 8–10, 15] отмечают, что в результате ионной обработки увеличивается компактность полученных пленок  $\text{CeO}_2$ . В работе [10] также показано, что обработка оксида церия(IV) в процессе осаждения ионными пучками  $\text{Ag}^+$  с энергией 600 эВ в большей степени, по сравнению с обработкой ионами  $\text{O}_2^+$ , способствует получению пленок с высокими значениям микродеформации ( $\epsilon \sim 1,0$ ) и меньшим размером зерна ( $\sim 10$  нм), что связано с кислородной нестехиометрией синтезированных образцов и присутствием  $\text{Ce}^{3+}$ .

Другим наиболее распространенным методом синтеза пленок оксида церия(IV) является лазерное испарение. Отличительной особенностью данного метода является быстрый нагрев ИВ до высоких температур в фокальной зоне испарения. Вследствие острой фокусировки луча лазера нагреву подвергается небольшой слой вещества, который находится непосредственно на границе испарения. На поверхности твердого тела образуется «кратер», из которого вещество испаряется небольшими дозами [2]. Такой способ осаждения пленок отличается полным отсутствием источников загрязнения ИВ [2].

При взаимодействии лазерного облучения с веществом формируется лазерная плазма. Ее образование сопровождается процессами ионизации, которые могут протекать как на поверхности, так и в газовой фазе ИВ в результате поглощения молекулами квантов света. Исследования, проведенные на масс-анализаторе ионно-циклотронного резонанса с Фурье-преобразованием в сочетании с  $\text{KrF}$  лазерным облучением, позволили зафиксировать в лазерной микроплазме,

получаемой при испарении мишени  $\text{CeO}_2$ , наличие фрагментов  $\text{CeO}^+$  и различных кластеров ( $\text{Ce}_2\text{O}_3^+$ ,  $\text{Ce}_3\text{O}_4^+$ ,  $\text{Ce}_3\text{O}_5^+$ ,  $\text{Ce}_4\text{O}_6^+$ ,  $\text{Ce}_4\text{O}_7^+$ ) [21]. По мнению авторов данной работы, в плазме во время осаждения лазерной абляции происходит потеря кислорода, что подтверждается высокой стабильностью иона  $\text{CeO}^+$ , а не иона  $\text{CeO}_2^+$ . Результатом такой потери кислорода является отличие химического состава пленки от ИВ. Так, при проведении испарения мишени лазером с  $\lambda = 266$  нм, плотностью энергии  $1,2 \text{ Дж/см}^2$ , частотой 10 Гц, при  $P = 10^{-4}$  Па в атмосфере Ag образуются пленки, в рентгеновских фотоэлектронных спектрах которых фиксируется наличие  $\text{Ce}^{3+}$  [21]. Проведение лазерного испарения таблеток  $\text{CeO}_2$  в вакууме или при очень низком давлении кислорода – менее  $7 \cdot 10^{-4}$  Па (KrF лазер, плотность энергии  $2 \text{ Дж/см}^2$ , частота 50 Гц) – также приводит к получению пленок нестехиометрического состава, в которых преобладают ионы  $\text{Ce}^{3+}$  [23].

Авторами ряда работ [16–29] отмечается, что для получения пленок  $\text{CeO}_2$  стехиометрического состава при проведении лазерного испарения требуется подача в реакционную камеру кислорода под давлением не менее  $5 \cdot 10^{-3}$  Па [23, 30]. Увеличение  $P(\text{O}_2)$  более 8 Па приводит к формированию аморфных пленок на  $\text{Si}(001)$  подложках ( $T_{\text{подлож}} = 100^\circ\text{C}$ ) [19]. По мнению авторов статьи, при высоком давлении происходит значительное уменьшение энергии осаждаемых частиц в результате ее рассеивания в ходе взаимодействия с окружающими атомами, а также снижение энергии их диффузии (миграции) на поверхности подложки. Данная зависимость не наблюдается при осаждении оксида церия(IV) на подложку с температурой  $800^\circ\text{C}$  ( $P(\text{O}_2) = 0,001\text{--}1\,000$  Па), так как энергия поверхностной диффузии определяется тепловой энергией, которая передается частицам от разогретой подложки [19].

Авторами работы [29] также было установлено, что увеличение давления кислорода от 3,6 до 11 Па ( $T_{\text{подлож}} = 650^\circ\text{C}$ ) приводит к увеличению толщины получаемых пленок диоксида церия с 150 до 450 нм. Согласно проведенным исследованиям, авторы работы полагают, что относительно низкое давление кислорода способствует более равномерному распределению получаемых при лазерной обработке мишени  $\text{CeO}_2$  атомов Ce и O на подложке, их легкой миграции по ее поверхности и, как следствие, образованию микрозернистой оксидной

пленки, характеризующейся небольшой толщиной. Напротив, высокое давление приводит к неравномерному распределению атомов Се и О, их концентрации вблизи центра подложки, что в дальнейшем затрудняет их миграцию и способствует образованию зерен столбчатой формы и получению толстых пленок диоксида церия [29].

Помимо давления кислорода в реакционной камере существует еще ряд параметров, которые оказывают влияние на свойства пленок, получаемых методом лазерного осаждения: длина волны лазера, температура подложки, величина лазерной энергии, частота следования импульсов и скорость осаждения пленки.

При проведении лазерного испарения в основном применяют КгF лазеры с длиной волны ( $\lambda$ ) 248 нм [16, 18, 19, 22, 23, 25, 26, 28]. Также в ряде работ для проведения испарения предложено использовать ХеCl [17, 24, 27, 30] и Nb:YAG (активная среда – алюмоиттриевый гранат) [21] лазеры с длинами волн 308 и 266 нм соответственно.

Осаждение пленок методом импульсного лазерного испарения обычно проводится при плотности энергии лазерного излучения 1–3 Дж/см<sup>2</sup> [17–24, 25–27, 29]. При данной плотности энергии, при условиях: КгF лазер,  $T_{\text{подлож}} = 600^\circ\text{C}$ ,  $P(\text{O}_2) = 3$  Па, частота 10 Гц, – на YSZ (стабилизированный иттрием кубический оксид циркония) подложках могут быть получены эпитаксиальные пленки СеО<sub>2</sub> [28]. Варьирование плотности энергии от 1 до 5 Дж/см<sup>2</sup> позволяет получать пленки с размером кристаллита от 29 до 71 нм и толщиной 150–280 нм [28]. Согласно авторам статьи, это различие связано с условиями процесса испарения. Так, при низкой плотности энергии лазерного излучения количество материала, подвергающегося абляции, минимально, что приводит к медленному образованию плотной плазмы. При высокой плотности энергии лазера увеличиваются кинетическая энергия и плотность возбуждаемых частиц, что приводит к процессу рекристаллизации ИВ, наблюдается значительное увеличение размера осаждаемых кристаллитов.

С увеличением скорости осаждения (КгF лазер,  $T_{\text{подлож}} = 700^\circ\text{C}$ ,  $P(\text{O}_2) = 53,3$  кПа) от 0,017 до 0,03–0,07 нм/с наблюдается рост толщины получаемых покрытий СеО<sub>2</sub> с 40 до 90 нм [16]. Скорость осаждения напрямую связана с частотой следования лазерных импульсов.



Согласно анализу литературных данных [16–30], частота импульсов лазерного излучения в процессе осаждения пленок  $\text{CeO}_2$  может варьировать от 1 до 50 Гц. В большинстве случаев осаждение проводят при частоте 10 Гц. С увеличением частоты импульсов от 1 до 20 Гц при осаждении пленок на подложки YSZ/Si с  $T = 100^\circ\text{C}$ , как показано в работе [19], наблюдается ухудшение качества кристаллов  $\text{CeO}_2$ , что, по мнению авторов, связано с ограниченной подвижностью осаждаемых частиц на подложке с такой низкой температурой. Исследование пленок, полученных на YSZ подложках ( $T = 600^\circ\text{C}$ ) при давлении кислорода 3 Па, показали, что при частоте импульсов KrF лазера от 5 до 25 Гц могут быть получены эпитаксиальные пленки  $\text{CeO}_2$  [28]. Увеличение частоты импульсов до 30 Гц способствует увеличению кинетической энергии осаждаемых частиц, их подвижности на поверхности подложки и, как следствие, снижению эпитаксии, увеличению размера кристаллита  $\text{CeO}_2$  от 30 до 90 нм и толщины пленок от 135 до 350 нм.

Как и в случае электронно-лучевого испарения, рост температуры подложки приводит к росту размера кристаллита осаждаемой пленки. Увеличение температуры подложки от 25 до  $600^\circ\text{C}$  в ходе лазерного осаждения пленок  $\text{CeO}_2$  на Si приводит к росту размера их кристаллита от 17 до 52 нм, а также к увеличению показателя преломления пленок с 2,2 до 2,6 [18]. Аналогичная зависимость была установлена в работе [26], авторами которой при варьировании температуры кварцевых подложек от  $700$  до  $800^\circ\text{C}$  были получены пленки с размером кристаллита от 20 до 30 нм и показателем преломления от 1,91 до 2,25 соответственно. Увеличение размера кристаллита может быть связано со слипанием частиц [26]. Рост значения показателя преломления связан с возрастанием плотности синтезируемых пленок. Согласно авторам работы [18], при высоких температурах подложки увеличивается подвижность осаждаемых частиц, что приводит к снижению пористости и уменьшению количества пустот в тонких пленках. Температура подложки оказывает влияние также на степень кристалличности синтезируемых образцов [17, 26]. Так, пленки, полученные на кремниевых подложках с температурой  $500^\circ\text{C}$  ( $P(\text{O}_2) = 7$  Па), характеризуются низкой степенью кристалличности по сравнению с пленками, полу-

ченными на подложках с температурой 750°C, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа образцов [17].

Таким образом, метод получения пленок термическим испарением в вакууме является сложным с точки зрения осуществления технологического процесса: требуются создание вакуума, дорогостоящее оборудование, нагреватели из специального материала, поддержание температуры подложки. Несмотря на необходимость осуществления подготовки ИВ (прессование в таблетки), наиболее распространены методы лазерного и электронно-лучевого испарения благодаря тому, что исключают взаимодействие ИВ с материалом испарителя и, как следствие, загрязнение пленок, а также позволяют получать пленки стехиометрического состава с высокой степенью кристалличности и воспроизводимостью свойств.

К физическим методам получения пленок оксида церия(IV) относятся также *плазменные технологии* [1, 2]. Метод ионно-плазменного распыления включает три последовательные стадии: ионизацию рабочего газа; бомбардировку мишени из распыляемого материала быстрыми положительными ионами рабочего газа с энергией от 20 до 40 эВ [31] и осаждение выбиваемых с поверхности мишени частиц  $\text{CeO}_2$  на твердотельную подложку. Возбуждение газового разряда, приводящего к ионизации газа, заполняющего рабочую камеру, возникает вследствие подачи напряжения между катодом и анодом в установке [2]. В результате подачи на мишень отрицательного напряжения положительные ионы рабочего газа,двигающиеся в камере хаотично, направляются непосредственно к мишени.

В процессе воздействия ионного потока поверхность мишени может заряжаться положительно. Это вызывает снижение скорости ионной бомбардировки. Для решения данной проблемы применяют систему высокочастотного ионно-плазменного распыления, отличительной особенностью которой является наличие высокочастотного генератора, периодически подающего на мишень напряжение высокой частоты (до 50 МГц). В результате периодической подачи высокочастотного напряжения помимо ионов рабочего газа мишень также бомбардируют электроны, образуемые в плазме, которые компенсируют положительный заряд, возникающий на поверхности мишени [2]. В литературе этот метод получения пленок получил название высоко-

частотного распыления. Так как в лабораториях и промышленности используют установки с высокочастотными генераторами, дающими напряжение в радиочастотном диапазоне (13,5 МГц), то данный метод также называют радиочастотным плазменным распылением.

Получение пленок оксида церия(IV) методом радиочастотного плазменного распыления невозможно непосредственно из порошка  $\text{CeO}_2$ . Как и в случаях лазерного и электронно-лучевого испарения, необходима предварительная подготовка распыляемого материала – прессование порошка в виде таблеток с последующим спеканием при 900°C в течение нескольких часов [34]. Распыление мишени  $\text{CeO}_2$  в основном осуществляют при мощности 150–200 Вт [32, 34].

В качестве рабочего газа в большинстве исследований [32–34] используют смесь  $\text{Ar}$  с  $\text{O}_2$ , проводя осаждение на разогретую до 600–650°C подложку. Возможно также проведение распыления в чистом аргоне [32, 35] и кислороде [33]. Использование в качестве рабочего газа  $\text{Ar}$ , согласно авторам работы [32], способствует получению хорошо биаксиально структурированных пленок  $\text{CeO}_2$ . Применение  $\text{O}_2$  не оказывает влияния на свойства пленок оксида церия(IV), однако более низкая скорость роста (0,35 нм/мин в  $\text{O}_2$  и 0,5 нм/мин в  $\text{Ar}/\text{O}_2$ ) в этом газе при определенном времени распыления приводит к получению более тонких пленок. Следует отметить, что толщина пленок оксида церия(IV), осажденных радиочастотным распылением на различного вида подложках ( $\text{Pt-Pd}$  [32], сапфир [33], кварц [34]), не превышает 200 нм.

С целью увеличения эпитаксии пленок  $\text{CeO}_2$  в работе [33] предложено проводить отжиг образцов, полученных радиочастотным распылением, при температуре 1 000°C в муфельной печи в течение 3 ч в атмосфере воздуха. При такой термической обработке происходит рекристаллизация, в результате чего процент разорентированных зерен  $\text{CeO}_2$  снижается, размер кристаллита, по данным просвечивающей электронной микроскопии, возрастает от 20 до 50 нм, а шероховатость поверхности пленок уменьшается с 3,5 до 0,6 нм [33].

Улучшение структурных характеристик пленок оксида церия(IV) возможно путем бомбардировки свежесажженных образцов пучком быстрых тяжелых ионов золота [34]. В данной работе показано, что в результате обработки покрытий наблюдается уменьшение размера

кристаллита  $\text{CeO}_2$  с 13,82 (до обработки) до 11,86 (обработка при  $1 \cdot 10^{12}$  ионов/ $\text{см}^2$ ) и 9,72 нм (обработка при  $5 \cdot 10^{12}$  ионов/ $\text{см}^2$ ). Авторы работы [34] считают, что наблюдаемые эффекты происходят в результате ультрабыстрых фазовых переходов твердое тело–жидкость–твердое тело, вызываемых в пленке ионным воздействием, что приводит к рекристаллизации кристаллитов  $\text{CeO}_2$  на поверхности подложки.

С целью увеличения концентрации ионов в плазме и, как следствие, скорости осаждения пленок проводят магнетронное радиочастотное распыление. Магнитное поле, создаваемое магнетроном, вследствие действия сил Лоренца удерживает образуемые в тлеющем разряде электроны. Движение электронов по спирали вокруг линий магнитного поля приводит к увеличению вероятности их столкновения с атомами рабочего газа и повышению эффективности его ионизации. Это позволяет поддерживать тлеющий разряд и проводить осаждение при относительно низком рабочем давлении, что обеспечивает получение пленок без посторонних включений [36].

В литературе представлено значительное количество исследований [37–51], посвященных получению пленок оксида церия(IV) радиочастотным магнетронным распылением. Распыление мишени  $\text{CeO}_2$  обычно осуществляется либо в среде  $\text{Ar}$  [38–40, 42–44, 46–49] либо в смеси  $\text{Ar}/\text{O}_2$  [38, 41, 42, 50, 51] на кремневые, стеклянные и сапфировые подложки с температурой от 25 до 700°C. Однако в работе [37] показана возможность получения пленок оксида церия(IV) путем высокочастотного магнетронного распыления мишени  $\text{CeO}_2$  в атмосфере чистого кислорода. Парциальное давление кислорода в диапазоне  $5 \cdot 10^{-2}$ –2 Па в смеси  $\text{Ar}/\text{O}_2$  ( $P(\text{Ar}) = 2,5 \cdot 10^{-1}$  Па) не оказывает влияния на состав пленок оксида церия(IV), как показано в работе [38], при получении пленок диоксида церия толщиной 40 нм стадийным распылением мишени  $\text{CeO}_2$  в токе аргона и смеси аргона с кислородом. Также при соотношении  $\text{Ar}/\text{O}_2$  в диапазоне 4 : 1–2 : 1 ( $P_{\text{общ}} = 1,33$  Па) парциальное давление кислорода не оказывает влияние на скорость осаждения  $\text{CeO}_2$  при различной радиочастотной мощности (100, 150 Вт) [39, 51].

Считается, что пленки оксида церия(IV), полученные радиочастотным магнетронным распылением, в основном характеризуются высокой степенью стехиометрии. Однако в ряде работ [41, 42, 44, 45]

отмечается наличие в пленках  $\text{CeO}_2$  дефектов по кислороду и небольшого количества  $\text{Ce}^{3+}$ . В работе [44] показано, что содержание кислорода, рассчитанное по положению пиков РФА, основываясь на данных о зависимости параметра элементарной ячейки оксида от его стехиометрии, составляет  $(1,90 \pm 0,02)\%$ , что соответствует получению пленки нестехиометрического состава  $\text{CeO}_{1,90}$ .

Радиочастотное магнетронное распыление керамической мишени оксида церия(IV) позволяет получать пленки различной толщины: 30–40 нм [4, 38, 42], 100–200 нм [48, 50, 51], 400–900 нм [44, 45, 47, 49]. Также возможно получение ультратонких эпитаксиальных пленок  $\text{CeO}_2$  толщиной от 0,3 до 10 нм путем распыления мишени оксида в смеси  $\text{Ag}/\text{O}_2$  (1:1) при общем давлении 10 Па, мощности разряда 100 Вт, средней скорости осаждения 0,16 нм/мин и варьировании времени осаждения от 2 до 60 мин [41].

Среди ключевых параметров распыления значительное влияние на толщину получаемых пленок, помимо времени осаждения, оказывают радиочастотная мощность и температура подложки. Их увеличение способствует формированию более толстых пленок диоксида церия. Так, в работе [49] радиочастотным распылением в атмосфере аргона при давлении 0,03 Па были получены пленки  $\text{CeO}_2$  толщиной от 0,38 до 0,59 мкм при изменении мощности радиосигнала от 150 до 250 Вт. По мнению авторов данной статьи, наблюдаемый эффект связан с высокой энергией выбиваемых из мишени частиц под действием радиосигнала большой мощности. Увеличение температуры подложки от 25 до 300°C способствует нанесению покрытий толщиной от 0,7 до 0,87 мкм (условия:  $\text{Ag}$ ,  $P = 0,2$  Па, мощность радиосигнала 150 Вт) [45]. Объяснений данной закономерности в работе [45] не приводится. По данным РФА [45], увеличение температуры подложки не приводит к росту размера формируемого на ней кристаллита  $\text{CeO}_2$ , что могло бы объяснить рост толщины формируемых пленок, как это наблюдается в случае лазерного и электронно-лучевого испарения. Однако, аналогично лазерному и электронно-лучевому испарению, при радиочастотном магнетронном распылении рост температуры подложки благоприятен для формирования пленок с более плотной структурой, о чем свидетельствует тенденция роста значения их показателя преломления.

Температура подложки оказывает влияние также на ориентацию пленок диоксида церия, что является важным критерием при их использовании в качестве буферного подслоя для высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). В работе [37] показано, что пленки  $\text{CeO}_2$  с постоянной ориентацией (200) формируются при осаждении в атмосфере чистого кислорода при температуре нагревателя подложки  $\sim 870^\circ\text{C}$ , пленки с двумя фазами с ориентацией (200) и (111) – при  $770\text{--}870^\circ\text{C}$  [37]. Согласно [41], высокая температура подложки, как и низкая скорость осаждения, являются ключевыми параметрами, которые, способствуя высокой подвижности атомов и большим расстояниям их миграции по поверхности подложки, поддерживают эпитаксиальные ограничения, накладываемые на поверхность, и способствуют размещению атомов в эпитаксиальной позиции. Так, при постоянной скорости осаждения и распылении мишени  $\text{CeO}_2$  в смеси  $\text{Ar}/\text{O}_2$  на сапфировых подложках, нагретых до  $735^\circ\text{C}$ , формируются эпитаксиальные пленки с преимущественной ориентацией (100), а при температуре  $500^\circ\text{C}$  и ниже – пленки с примесью (111) ориентированных зерен [41].

С целью улучшения структурных характеристик, стехиометрии и свойств пленок оксида церия(IV), получаемых радиочастотным магнетронным распылением, можно проводить термическую обработку свежесоздажденных образцов. Отжиг свежесоздажденных пленок  $\text{CeO}_2$  проводится в диапазоне температур от  $400$  до  $900^\circ\text{C}$  в атмосфере кислорода [40, 42], воздуха [44] и аргона [43] в течение  $20\text{--}30$  мин [40, 42, 43] или  $10$  ч [44]. Также в ряде работ предложено проводить быстрый термический отжиг в течение  $30\text{--}180$  с при температурах  $800\text{--}1300^\circ\text{C}$  в атмосфере азота [47] или в вакууме [50].

Результаты исследований показали, что пленки оксида церия(IV), получаемые методом радиочастотного магнетронного распыления, характеризуются высокой термической стабильностью на воздухе и в атмосфере кислорода [40, 42, 44]. Так, отжиг пленок в течении  $30$  мин в атмосфере  $\text{O}_2$  в диапазоне температур  $200\text{--}900^\circ\text{C}$  не оказывает влияния на ориентацию и морфологию получаемых покрытий, но приводит к росту размера кристаллита  $\text{CeO}_2$  с  $12$  до  $17$  нм, а также к уменьшению кислородной нестехиометрии получаемых пленок, что

связано с переходом  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{Ce}^{4+}$  под воздействием высоких температур в среде, богатой  $\text{O}_2$  [42]. Аналогичная зависимость уменьшения кислородных вакансий в пленках диоксида церия в результате отжига на воздухе в течение 10 ч при температурах 400 и 500°C была отмечена в работе [44]. Увеличение температуры отжига от 400 до 1 000°C в атмосфере аргона приводит к формированию пленок с преимущественной ориентацией (200) и способствует уменьшению шероховатости синтезируемых образцов от 0,6 до 1,2 нм и изменению физических свойств [43]. Быстрый термический отжиг в течении 30 с при 1 000°C в атмосфере азота способствует улучшению степени кристалличности тонких пленок  $\text{CeO}_2$  [47], однако приводит к нарушению их морфологии. Как показано авторами данной работы, с уменьшением скорости нагрева от 25 до 6 град./с увеличивается шероховатость получаемых покрытий от 5,5 до 17,9 нм и происходит их растрескивание на поверхности подложки. Также улучшению степени кристалличности пленок  $\text{CeO}_2$  способствует быстрый температурный отжиг при 1 100°C в вакууме ( $7,9 \cdot 10^4$  Па) в течение 180 с: по данным РФА, при этой температуре наблюдается полный переход аморфной фазы, характерной для свежесоздажденных образцов, в поликристаллическую.

Один из важных вопросов, которому уделяется большое внимание при получении пленок  $\text{CeO}_2$  методом радиочастотного магнетронного распыления на монокристаллическом кремнии, – образование слоя  $\text{SiO}_2$  на поверхности подложки, который может оказывать влияние на свойства получаемого материала. Для удаления слоя оксида кремния(IV), формируемого на поверхности Si в атмосфере воздуха, перед нанесением пленок  $\text{CeO}_2$  проводят обработку подложки разбавленным раствором HF [39] или термическую обработку в атмосфере  $\text{H}_2$  при 700°C в течение 30 мин [40].

В работах [40, 50, 51] отмечается образование промежуточного слоя  $\text{SiO}_2$  в системе  $\text{CeO}_2/\text{Si}$  в процессе осаждения покрытия. Присутствие фазы оксида кремния(IV) подтверждается наличием соответствующих пиков в рентгенограммах свежесоздажденных пленок оксида церия(IV) на кремниевых подложках [50]. Авторы работы [40] полагают, что образование слоя  $\text{SiO}_2$  происходит в процессе отжига све-

жеосаженных пленок в атмосфере кислорода при 500 и 700°C за счет интердиффузии атомов кислорода и кремния. Причем в зависимости от температуры обработки толщина слоя оксида кремния, рассчитанная по данным емкостного сопротивления полученных материалов структуры  $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  возрастает от 6,7 до 8,6 нм соответственно. Согласно результатам исследований, представленным в работе [51], образование  $\text{SiO}_2$  между пленкой  $\text{CeO}_2$  и  $\text{Si}$  подложкой наблюдается в ходе термической обработки свежеосаженных оксидных пленок в атмосфере воздуха или азота при 800°C в течение 3 ч. По мнению авторов данной работы, окисление кремниевой подложки протекает под воздействием высоких температур в результате взаимодействия с избытком кислорода пленки. По данным метода Резерфордского обратного рассеяния, состав пленки до термической обработки составляет  $\text{Ce} : \text{O} = 1 : 2,73$  [51].

Детального исследования влияния промежуточного слоя  $\text{SiO}_2$  на свойства пленок диоксида церия и материалов на их основе в представленных работах не приводится, однако, как отмечают некоторые авторы [40], формирование диэлектрического слоя оксида кремния приводит к снижению емкостного сопротивления образцов  $\text{CeO}_2/\text{Si}$ .

Как и термическое испарение в вакууме, плазменные методы получения пленок оксида церия(IV) являются сложными с точки зрения осуществления технологического процесса: требуются создание вакуума, дорогостоящее оборудование, поддержание температуры подложки, подведение радиочастотного напряжения и создание магнитного поля. Однако в настоящее время получение пленок радиочастотным распылением находит широкое применение как в лабораторном практикуме, так и в промышленности, благодаря возможности с высокой скоростью получать пленки  $\text{CeO}_2$  стехиометрического состава с контролируемой толщиной и высокой адгезией к подложке. Высокая адгезия обеспечивается за счет большой энергии конденсируемых на подложке частиц, в результате чего они не осаждаются, а внедряются в структуру подложки [2].

К физическим методам получения пленок оксида церия(IV) относится также *электрофоретическое осаждение*, не получившее широкого распространения. В основе данного метода лежит процесс элек-



трофореза, заключающийся в движении заряженных частиц в коллоидной системе под действием приложенного внешнего электрического поля (рис. 3.3) [52, 53].

При растворении диоксида церия в полярном растворителе или растворе электролита на границе раздела «дисперсная фаза–дисперсионная среда» возникает поверхностный двойной электрический слой (ДЭС) с обкладкой, определяющей положительное значение электрического потенциала заряженной поверхности ( $\phi$ ). Появление ДЭС возможно за счет либо поверхностной диссоциации, либо процессов адсорбции ионов противоположного знака из раствора электролита. В случае сильно полярного растворителя, например воды (относительная диэлектрическая проницаемость воды  $\sim 80$ ), порошок оксида церия(IV) приобретает положительный заряд в результате протонирования функциональных групп поверхности [54, 55]:

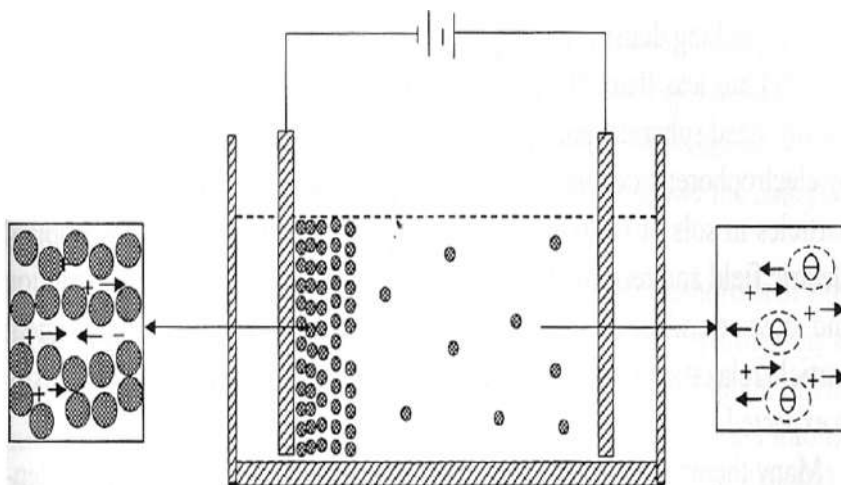
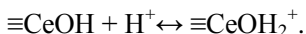
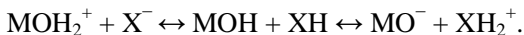


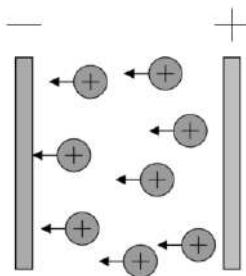
Рис. 3.3. Схема процесса электрофореза в коллоидной системе [52]

Спирты, которые являются очень гидрофильными, трудно поддерживать полностью безводными. В результате спирт всегда содержит некоторое количество остаточной воды. Считается, что в спирто-

вой среде поверхность оксидов приобретает заряды таким же образом, как и в воде, т.е. по реакции протонного обмена. Изменение pH среды спирта можно регулировать путем добавления кислот, таких как соляная или уксусная, либо оснований, таких как гидроксид лития, тем самым изменяя заряд поверхности:



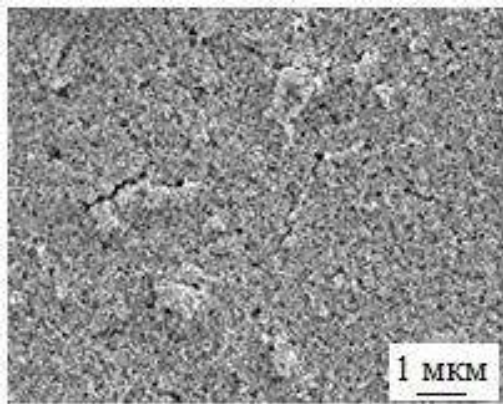
Осаждение положительно заряженных частиц  $\text{CeO}_2$  происходит на противоположно заряженном электроде – катоде (рис. 3.4) [55, 57].



**Рис. 3.4.** Схема катодного электрофоретического осаждения заряженных частиц [53]

Поверхностная электрохимическая реакция идет на электродах с участием электронов, при этом электростатические двойные слои, образуемые в ходе электрофоретического движения частиц в коллоидном растворе, разрушаются и частицы коагулируют [52].

Вопрос механизма роста пленки при электрофоретическом осаждении до сих пор остается открытым. Однако, как отмечается в работе [52], формирование покрытия на поверхности твердотельной подложки может иметь место за счет процессов диффузии и релаксации частиц. В связи с этим полученные данным методом пленки в основном представляют собой слой из «сжатых» наноразмерных частиц. Так, канадскими учеными [55] электрофоретическим методом осаждения при напряжении 5–20 В из суспензии частиц  $\text{CeO}_2$  в растворе 80 масс. % этилового спирта в присутствии бензойной кислоты на различных подложках (Au, Pt, Si, нержавеющая сталь) были получены пленки, состоящие из наночастиц (рис. 3.5).



**Рис. 3.5.** Морфология пленок  $\text{CeO}_2$ , полученных методом электрофоретического осаждения [55]

Исследования, проведенные авторами работы [55], показали, что помимо наличия трещин и небольших пор, которые, вероятнее всего, связаны с плотностью упаковки частиц оксида, эти пленки характеризуются низкой адгезией с поверхностью подложки.

В данном методе существуют две группы параметров, которые оказывают влияние на свойства и морфологию получаемых пленок: характеристика системы (суспензии), содержащей осаждаемые частицы, и физические параметры процесса осаждения. Важным составляющим суспензии является растворитель.

Одним из недостатков метода электрофоретического осаждения считается невозможность использования водных растворов, так как при приложении напряжения на электродах происходит выделение водорода и кислорода в результате электролиза воды, что значительно снижает качество получаемых покрытий [53, 58]. Осаждение проводят из многочисленных органических растворителей: 80 масс. % этилового спирта [55, 58], смеси этилового спирта с ацетилацетоном (5 об. %) [57, 58], бутанола [58] и др. Основным критерием, которым руководствуются исследователи при выборе растворителя, является значение его диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) в диапазоне 12–25 (табл. 3.1).

Таблица 3.1

**Характеристики растворителей**

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость	Давление паров, мм рт. ст.	Плотность паров (воздух = 1)	Скорость испарения (н-бутилацетат = 1)
Этанол	24,55	25	1,6	2
н-пропанол	20,33	—	—	—
Изопропанол	19,92	—	—	—
н-бутанол	17,51	6,7	2,6	0,46
Ацетон	20,70	400	2	7,7
Ацетилацетон	25,70	6	3,5	0,75

Низкое значение  $\epsilon$  не позволяет обеспечивать достаточную поверхностную диссоциацию и генерацию заряда на поверхности частиц осаждаемого оксида (высокий дзета-потенциал) [58]. Высокое значение диэлектрической проницаемости приводит к низкой электрофоретической подвижности осаждаемых частиц [53]. Помимо этого учитывается стабильность и однородность диспергирования (отсутствие агломерации) осаждаемых частиц в данном растворителе, а также значения поверхностного натяжения и скорости испарения растворителя, которые должны быть минимальными для предотвращения растрескивания пленки на поверхности подложки в процессе высушивания.

В работе [58] было показано, что использование ацетилацетона приводит к получению большей массы осажденного на поверхности подложки вещества. Однако полученные пленки неровные и отличаются высокой пористостью, что, по мнению авторов статьи, вызвано высокой агломерацией частиц  $\text{CeO}_2$  в данном растворителе. Применение этанола или бутанола приводит к снижению значения массы осажденного на поверхности подложки вещества. Также следует отметить, что пленки, полученные из суспензии на основе бутанола, характеризуются равномерностью и отсутствием трещин. Авторы

работы [58] полагают, что это связано с низкой степенью агломерации и небольшой электрофоретической подвижностью частиц  $\text{CeO}_2$  в данном растворителе вследствие невысокого значения его диэлектрической проницаемости. Наиболее оптимальным растворителем для получения пленок оксида церия(IV) является смесь этанола с ацетилацетоном (5 об. % или 5 масс. %) [57, 58]. В данной смеси ацетилацетон выступает в качестве неионогенного поверхностно-активного вещества, обеспечивающего стерическое отталкивание между частицами  $\text{CeO}_2$  благодаря своей склонности образовывать хелатные связи с атомами металла, что способствует стабилизации суспензии, а также повышению электрофоретической подвижности частиц  $\text{CeO}_2$  за счет модификации их поверхностного заряда в результате адсорбции протонов, являющихся промежуточными продуктами кето-енольной таутомерии ацетилацетона (рис. 3.6) [58].

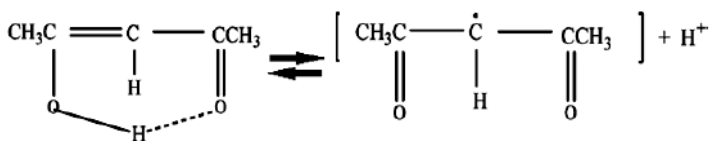


Рис. 3.6. Кето-енольная таутомерия ацетилацетона

При приготовлении суспензии порошок оксида церия(IV) растворяют в растворителе, перемешивают и обрабатывают ультразвуком в течение 10 мин, чтобы разбить агломераты и гомогенизировать суспензию [55, 58]. Несмотря на то, что не существует четких ограничений, считается [56], что электрофоретическое осаждение пленок возможно из суспензии, содержащей частицы размером не более 20 мкм. Данный размер частиц позволяет обеспечить их стабильное и однородное диспергирование в растворителе, что затруднительно для частиц большего размера, стремящихся к седиментации под действием силы тяжести. Согласно результатам исследований, представленным в работе [57], размер частиц определяет минимальную толщину формируемых пленок  $\text{CeO}_2$  и их морфологию (наличие трещин). Пленки, получаемые из суспензий с небольшим размером частиц, характери-

зуются однородностью и отсутствием трещин на поверхности подложки [57].

По сравнению с другими методами формирования пленок, преимуществом электрофоретического осаждения является возможность нанесения оксидного покрытия на подложки различной формы (плоские, круглые, цилиндрические и т.д.) путем небольшого изменения конструкции электрода. Степень стехиометрии покрытия при электрофоретическом осаждении контролируется степенью стехиометрии используемого порошка оксида. Метод позволяет контролировать толщину и морфологию пленки путем варьирования времени осаждения и приложенного потенциала.

К недостаткам ЭФО следует отнести отсутствие возможности использовать воду в качестве жидкой среды, так как она отрицательно влияет на качество формируемых покрытий. Тем не менее, принимая во внимание многочисленные неводные растворители, доступные исследователям, это ограничение является незначительным. Рассмотренный метод является относительно простым с точки зрения организации технологического процесса, однако позволяет получать в основном пористые пленки большой толщины и, как следствие, растресканные по поверхности.

### **3.2 Химические методы получения пленок на основе $\text{CeO}_2$**

Классическим химическим методом получения оксидных пленок редкоземельных элементов (РЗЭ) является метод *модифицирования поверхности подложки путем ее термического окисления* [1], называемый также «окислением металлического зеркала». В основе данного метода лежит реакция окисления свеженанесенного на подложку слоя металлического церия в токе воздуха или сухого кислорода при нагревании. В качестве подложки используют монокристаллический кремний [59], слюдяные [60] и платиновые (Pt (111)) пластины [61]. Как отмечается авторами работы [59], окисление Ce проте-

кает в течение нескольких минут уже при 300–350°C, однако получить пленки с воспроизводимыми параметрами в таких условиях не удается.

Напротив, в работе [3] описан синтез тонких (15 нм) пленок  $\text{CeO}_2$ , отличающихся равномерностью по толщине и стехиометрическим составом, при 300°C в диффузионной печи в атмосфере  $\text{O}_2$ . Авторы отмечают, что качество покрытия  $\text{CeO}_2$  зависит от равномерности нанесенного на подложку слоя металлического церия. Согласно литературным данным [1, 3, 59–62], основным недостатком рассматриваемого метода является необходимость предварительного нанесения на подложки слоя церия, равномерность которого предопределяет равномерность оксидной пленки.

*Осаждение оксидных пленок из пленкообразующих растворов* впервые предложено академиком И.В. Гребенщиковым. Под его руководством получены кремнеземные пленки из спиртового раствора тетраэтоксисилана [63]. Позднее данный метод был применен для синтеза пленок  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ . Так, в работе [64] показано, что пленки  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$  с содержанием оксида церия(IV) 25–49 масс. % и толщиной менее 180 нм получены при 200–500°C разложением покрытия, образованного в результате нанесения на подложку спиртового пленкообразующего раствора (ПОР) на основе  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  и тетраэтоксисилана методом центрифугирования.

При выборе пленкообразующих веществ (ПОВ) опираются на ряд требований, предложенных Н.В. Суйковской [63]:

- растворение в различных органических полярных жидкостях;
- легкий гидролиз в присутствии небольшого количества воды;
- распад в процессе гидролиза на летучие продукты и нерастворимую часть;
- обеспечение адгезии пленок с поверхностью носителя (за счет наличия в пленкообразующем веществе функциональных групп  $\text{OH-}$ ,  $\text{Cl-}$ ,  $\text{NH}_2\text{-}$  и др.).

Данные требования выполнимы при правильном выборе растворителя, так как большинство растворителей не дают хорошей смачиваемости поверхности различных твердых тел, другие обладают слишком высокой температурой испарения.

После нанесения пленкообразующего раствора на подложку необходимо, чтобы растворитель и продукты гидролиза, которые не входят в состав пленки, легко испарялись, желательно при комнатной температуре. Растворители с низкой диэлектрической проницаемостью, такие как эфиры или бензол и его производные, не могут быть использованы: в них практически отсутствует диссоциация солей, которые используются в качестве пленкообразующих веществ.

Считается, что наиболее подходящими растворителями являются этиловый спирт и ацетон, содержащие незначительные количества воды. Так, например, использование ацетона или этилового спирта с небольшим содержанием воды (4–6 масс. %), характеризующихся хорошей смачиваемостью поверхностей твердотельных подложек и низкой температурой испарения (температура кипения – 56,1 и 78,3°C соответственно), предотвращает агломерацию частиц в ПОР и способствует протеканию реакций диссоциации и гидролиза ПОВ [63, 65]. За счет оптимального соотношения компонентов в растворе достигается необходимое значение вязкости, раствор приобретает пленкообразующую способность и, прочно связываясь с подложкой, образует однородную пленку в тонком слое [1]. Последующая термическая обработка ПОР на подложке приводит к образованию оксидов, в том числе и РЗЭ, в результате разложения промежуточных продуктов гидролиза ПОВ и удаления органических остатков.

Очень важно, чтобы в ПОР осуществлялось оптимальное соотношение исходного пленкообразующего вещества и растворителя. При таком соотношении должны одновременно протекать, с одной стороны, быстрый частичный или полный гидролиз веществ в растворе с сохранением образующихся продуктов гидролиза, соответствующих кислот или гидроксидов элементов в виде золя, с другой стороны – мгновенный и окончательный гидролиз в тонком слое на поверхности твердотельной подложки с получением пленки, соответствующей составу гидроксида или основной соли. Только при оптимальных соотношениях компонентов в растворе достигается высокая адгезия ПОР с поверхностью подложки в образующихся тонкопленочных материалах.



Для ускорения процессов, протекающих в ПОР, используют добавку, называемую катализатором. Чаще всего в качестве катализаторов применяют неорганические кислоты или щелочи. Так как все процессы требуют времени, то для большинства растворов пленкообразующая способность приобретается после окончания процесса их «созревания». Считается, что созревание ПОР протекает в три стадии [63]:

- на первой стадии протекает сольволиз, или образование промежуточных продуктов взаимодействия с молекулами растворителя и катализатора;
- на второй стадии происходит частичный гидролиз;
- на третьей стадии продукты гидролиза подвергаются поликонденсации с образованием олигомеров в растворе.

Полный гидролиз протекает в тонком слое на поверхности подложки под воздействием окружающей среды с последующими реакциями полной конденсации и образованием полимолекулярных соединений на поверхности твердотельных подложек.

Известно, что для получения пленок  $\text{CeO}_2$  в качестве ПОВ применяют соли церия(III, IV) с кислотными остатками как органических, так и неорганических кислот: 2,4-пентадионат церия(III) [66], ацетат церия(III) [67], 2-этилгексаноат церия(III) [68], нитрат церия(III), хлорид церия(III) [69–71], нитрат аммония церия(IV) [72] и др. В работе [73] показано, что при использовании оксалатов РЗЭ можно получать пленки, состоящие из агрегатов размером 100 нм [73], при использовании алкоголятов РЗЭ – около 5 нм [74].

В качестве растворителей в вышеуказанных работах в основном используются спирты: этиловый, метиловый или бутиловый. Однако есть работы, где в качестве растворителя использовали пропионовую кислоту, в которой при нормальных условиях растворяются пленкообразующие вещества, такие как пропионат церия ( $\text{Ce}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3$ ) и ацетилацетонат ( $\text{Ce}(\text{acac})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) [75]. Согласно ИК Фурье-спектрам, при растворении  $\text{Ce}(\text{acac})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  в пропионовой кислоте происходит частичное взаимодействие между растворителем и растворенным веществом с образованием пропионата церия(III) (рис. 3.7).

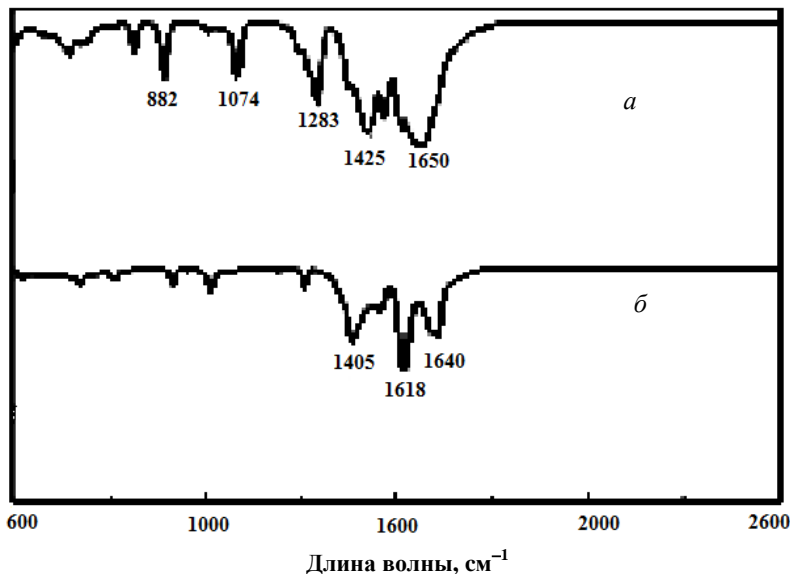


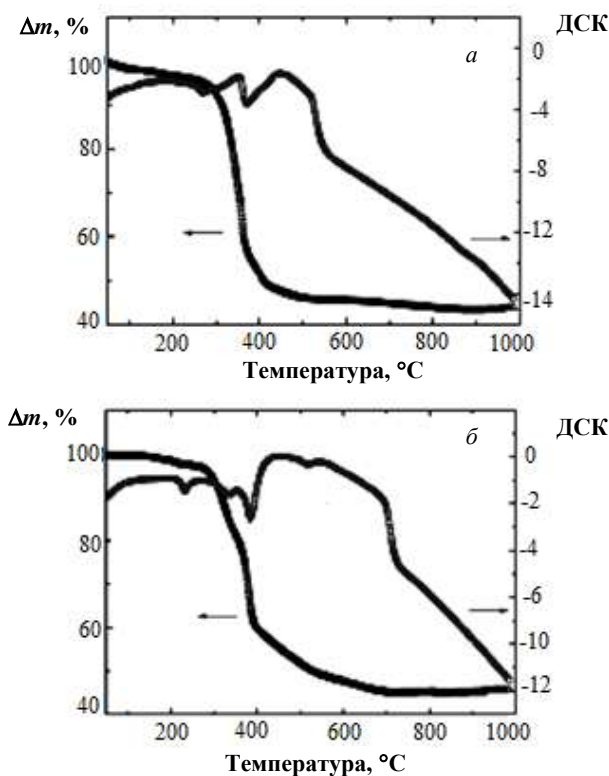
Рис. 3.7. ИК-Фурье спектры  $\text{Ce}(\text{асас})_3$  (а) и высушенного ПОР  $\text{Ce}(\text{асас})_3\text{--C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  (б) [75]

Между пропионатом церия(III) и ацетилацетонатом церия(III) образуется кластер, который схож со сложной структурой кластера пропионата циркония(IV) с ацетилацетонатом циркония(IV) [76]. Образование кластера приводит к повышению температуры разложения ПОР при получении пленок  $\text{CeO}_2$ . Как видно из ТГ кривых (рис. 3.8), температура получения  $\text{CeO}_2$  из ПОР  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3\text{--Ce}(\text{асас})_3\text{--C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  на  $300^\circ\text{C}$  выше конечной температуры разложения ПОР  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3\text{--C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ .

Несмотря на то, что в вышеуказанных ПОР отсутствуют процессы гидролиза и поликонденсации, из них методом центрифугирования со скоростью вращения центрифуги 2 000 об./мин в течение 30 с на подложках Ni-5 ат. % W получают качественные пленки  $\text{CeO}_2$ .

Следовательно, гидролизующая способность пленкообразующего вещества не является определяющим фактором при получении пленок из растворов, и адгезия ПОР к твердотельной подложке может фор-

мироваться только за счет наличия в пленкообразующем веществе функциональных групп  $\text{OH}^-$ .



**Рис. 3.8.** ТГ–ДСК (атмосфера азота, скорость съемки 20 град./мин) кривые высушенных ПОР  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  (а) и  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3\text{-Ce(асас)}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  (б) [75]

Как говорилось выше, при получении тонких пленок из ПОР особое внимание уделяется выбору пленкообразующих веществ. Важным критерием является их хорошая растворимость в воде или спиртах. Однако большинство солей с органическими лигандами получается из водных, спиртовых и ацетоновых растворов, следовательно, их рас-

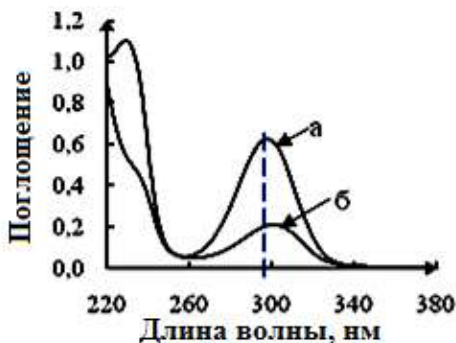
творимость в этих веществах мала. Поэтому необходимо создавать условия, при которых не достигалось бы произведение растворимости ПОВ в вышеуказанных растворителях, и при этом пленкообразующий раствор сохранял пленкообразующую способность.

Авторами работы [70] показана возможность использования ПОР на основе  $\text{CeCl}_3$  и лимонной кислоты для получения пленок  $\text{CeO}_2$  толщиной 300 нм. Данный ПОР готовится путем растворения в этиловом спирте  $\text{CeCl}_3$  и лимонной кислоты в таких концентрациях и значениях pH, при которых осаждение цитрата церия(III) невозможно (концентрации не указаны). Отмечается, что увеличение количества органического лиганда в 2 раза приводит к росту толщины покрытий до 1 мкм. Более тонкие пленки  $\text{CeO}_2$  толщиной 50 нм получают из ПОР на основе пропилового спирта и  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  с ацетилацетоном [69]. Термическую обработку пленок проводят в атмосфере аргона с 4%  $\text{H}_2$  при 600–1 000°C [69]. Атмосферу  $\text{Ar}$ –4%  $\text{H}_2$  используют для предотвращения окисления подложек [66, 68, 71].

Добавка в пленкообразующий раствор органического лиганда необходима для повышения равномерности получаемых оксидных пленок на поверхности твердотельных подложек. Например, гексагидрат нитрата церия(III) может быть использован в качестве ПОВ, так как хорошо растворим в 96 масс. % этиловом спирте и имеет склонность к гидролизу в присутствии небольшого количества воды [77, 63]. Однако использование спиртовых растворов на основе гексагидрата нитрата церия(III) в качестве пленкообразующих приводит к получению растресканных и неравномерных по толщине пленок  $\text{CeO}_2$  [70].

Введение в спиртовой раствор нитрата церия(III) органического лиганда – салициловой кислоты (HSal) – позволяет получать более равномерные пленки оксида церия(IV) на поверхности подложек из монокристаллического кремния, стекла и кварца. Улучшение качества получаемых оксидных пленок, вероятнее всего, связано с тем, что  $\pi$ -сопряженная система бензольного кольца салициловой кислоты в составе салицилатного комплекса с ионом  $\text{Ce}^{3+}$ , участвуя в адсорбции ПОР на твердотельных подложках [92], увеличивает сцепление пленок с последними. Доказательством образования комплексного соединения в ПОР являются результаты ИК и УФ спектроскопии исследуемых растворов. Как видно из рис. 3.9, в УФ спектре поглощения

ПОР на основе  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНСООН--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  (см. рис. 3.9, спектр б), по сравнению со спектром поглощения спиртового раствора салициловой кислоты (см. рис. 3.9, спектр а), наблюдаются снижение интенсивности и смещение в более длинноволновую область максимума поглощения  $\pi \rightarrow \pi^*$  электронного перехода в салицилат ионе при  $\lambda = 297$  нм (см. рис. 3.9, спектр а) [83]. Также в спектре ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНСООН--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  (см. рис. 3.9, спектр б) отсутствует максимум поглощения  $n \rightarrow \pi^*$  электронного перехода, характерный для  $\text{C}_6\text{H}_4\text{ОНСООН}$  при  $\lambda = 230$  нм (см. рис. 3.9, спектр а), что указывает на взаимодействие нитрата церия(III) с салициловой кислотой в пленкообразующем растворе.



**Рис. 3.9.** Спектры поглощения спиртовых растворов:  
а —  $\text{C}_6\text{H}_4\text{ОНСООН}$ ; б —  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНСООН--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$

При сравнении ИК спектров высушенных при  $60^\circ\text{C}$  растворов  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  и  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНСООН--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  [78] следует, что в ИК спектре высушенного ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНСООН--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  (табл. 3.2), помимо колебания связи  $\text{--NO}_3$  группы нитрата церия(III), большого набора частот, свидетельствующих о наличии в образце кристаллизационной воды и гидроксильных групп, наблюдаются колебания, характерные для салицилат иона: колебания связей  $\text{C=O}$  группы при  $1\,600,8$ ,  $1\,568,4$ ,  $1\,505,7$ ,  $1\,446,3$ ,  $1\,335,8$   $\text{см}^{-1}$ ; колебания связей  $\text{C--O}$  группы фенола при  $1\,149,3$ ,  $1\,078,5$ ,  $1\,046,8$   $\text{см}^{-1}$ ; плоские деформационные колебания связи  $\text{C--H}$  в 1,2-, 1,4-замещенном кольце при  $1\,078,7$ ,  $930,8$   $\text{см}^{-1}$ ; неплоские деформационные колебания

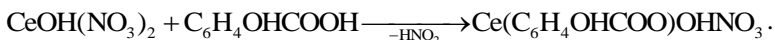
связи С–Н в 1,2–, 1,4–замещенном кольце при 749,6, 776,3, 872,7, 843,4, 821,0 см<sup>-1</sup>; колебания связей О–С–О при 639,3, 613,1 см<sup>-1</sup>. Смещение полос поглощения в области карбоксильной группы для высушенного ПОР Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ОНСООН–С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН по сравнению с полосами поглощения (С=О) высушенного спиртового раствора салициловой кислоты и отсутствие такого смещения полос поглощения в области колебания связей фенольной группы (см. табл. 3.2) указывают на образование связи иона церия(III) с салициловой кислотой в ПОР через карбоксильную группу [79].

Таблица 3.2

**Отнесение полос ИК спектров высушенных при 60°C этанольных растворов**

Отнесение частот	$\nu$ р-ра (Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), см <sup>-1</sup>	$\nu$ р-ра (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ОНСООН), см <sup>-1</sup>	$\nu$ ПОР (Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> –C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ОНСООН), см <sup>-1</sup>
$\nu_{as}(-OH)$ и $\nu_s(-OH)$	3 733,5; 3 514,5; 3 426,8; 3 286,7	3 700,3; 3 673,6; 3 686,8; 3 654,3; 3 465,9; 3 384,1; 2 849,2	3 742,5; 3 673,6; 3 445,5; 3 253,1; 3 087,0; 2 983,2
$\delta(НОН)$	1 644,1; 626,6		613,1
$\nu_{as}(C=O)$	–	1633,3; 1605,6; 1538,7	1 600,8; 1 568,4;
$\nu_s(C=O)$	–	1 446,9; 1 361,8; 1 338,9	1 505,7; 1 446,3; 1 335,8
$\nu(-OH)$ , связ.	2 325,7; 2 050,5	–	2 356,7
$\nu(-O-NO_2)$ , свобод. ион	1 784,1; 1 757,7; 815,9	–	–
$\nu(-NO_3)$ , связ.	1 455,5; 1 316,7; 1 041,3; 740,4	–	1 335,8; 1 308,9; 1 031,4; 707,4
$\nu(C-O)$ фенола	–	1 149,3; 1 078,5; 1 046,8	1 147,6; 1 078,7; 1 031,4
$\delta(C-H)$ плоские в 1,2–, 1,4– зам. кольцо	–	1 078,5; 927,3	1 078,7; 930,8
$\delta(C-H)$ неплоские в 1,2–, 1,4– зам. кольцо	–	699; 712,1; 750,0; 778,9; 840,9; 819,6	749,6; 776,3; 872,7; 843,4; 821,0
$\delta(OCO)$	–	641,6; 619,0	639,3; 613,1

Полученные данные доказывают образование в ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ – $\text{C}_6\text{H}_4\text{ОНСООН}$ – $\text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  гидратированного нитрата гидросолицилата церия(III) по реакциям, которые можно представить следующими уравнениями:



Аналогично в работе [70] образование цитратного комплекса на поверхности стеклянной подложки с покрытием диоксида церия, легированного фторид ионом, доказывается результатами ИК спектроскопии. Пленки на основе цитратного комплекса, полученные из ПОР соли церия(III) с различным содержанием лимонной кислоты, содержат колебания связей О–Н групп в области длин волн  $3\,202$ – $3\,239\text{ см}^{-1}$ , которые, как утверждают авторы, связаны с катионом церия. Смещение полос поглощения  $\text{COO}^-$  также указывает на взаимодействие катиона церия с цитрат ионом, причем с увеличением содержания лимонной кислоты в ПОР один катион  $\text{Ce}^{3+}$  может образовать связь с тремя цитрат анионами.

Пленки  $\text{CeO}_2$  из ПОР могут быть получены на стеклянных [70], никелевых [67, 71, 80, 81] и других подложках. Для осаждения ПОР на подложке, как говорилось выше, применяют способ центрифугирования, заключающийся в нанесении определенного количества раствора на быстро вращающуюся подложку с последующим его перераспределением по всей ее площади за счет центробежных сил, и способ вытягивания, основанный на медленном погружении и вытягивании подложки из раствора. При получении однородных покрытий на твердотельных подложках методом вытягивания необходимо, чтобы подъем держателя с подложкой осуществлялся с небольшой скоростью и плавно. При этом пленка, покрывающая поверхность, обязана сохраняться в зоне стока, которая должна быть как можно уже. Толщина покрытия определяется концентрацией пленкообразующего раствора, процессом испарения, скоростью подъема ( $v$ ) держателя с подложкой, углом наклона ( $\varphi$ ) покрываемой плоскости подложки к уровню жидкости. Зависимость толщины слоя пленки ( $d$ ) от скорости ( $v$ ) можно выразить следующим уравнением:

$$d = v^{2/3}.$$

Это уравнение учитывает суммарное влияние плотности, вязкости и поверхностного натяжения пленкообразующего раствора на рост покрытия. Нелинейная зависимость  $d$  от концентрации раствора обусловлена увеличением его вязкости с ростом концентрации. Если угол наклона подложки  $\varphi \neq 90^\circ$ , проявляется несимметричная зависимость  $d$  от угла  $\varphi$ , при этом влияние вязкости раствора, его плотности и поверхностного натяжения на толщину пленки выражено сильнее.

В случае равномерного распределения покрытия [82] по толщине интерференционные полосы, которые появляются при испарении растворителя и летучих компонентов по мере извлечения плоской подложки из сосуда, располагаются параллельно уровню жидкости, появляясь на одном и том же расстоянии от ее поверхности. Незначительное увеличение толщины пленок сверху вниз при вытягивании из раствора подложки объясняется испарением растворителя и недостаточным перемешиванием раствора в зоне погружения подложки.

При вытягивании подложки из раствора необходимо следить за тем, чтобы капли раствора с зажимов или других крепежных деталей не попадали на покрываемую поверхность, так как это может привести к значительным дефектам пленки на верхнем участке [82].

Кроме указанных способов нанесения на подложку пленок из пленкообразующих растворов, существует способ слива жидкости: подложка остается неподвижной, а раствор сливается. В отличие от центрифугирования, способы вытягивания и слива жидкости позволяют получать двухсторонние покрытия на подложках сложных форм.

После нанесения ПОР на твердотельные подложки полученные материалы подвергаются термической обработке при относительно низких температурах (60–100°C) с целью удаления остатков растворителя и при более высоких температурах (> 400°C) для формирования  $\text{CeO}_2$ . Условия термической обработки оказывают влияние на свойства пленок  $\text{CeO}_2$ . Кроме того, в работах [83, 75] утверждается, что добавка органического соединения в ПОР на основе солей церия(III) с неорганическими кислотными остатками понижает температуру синтеза диоксида церия. Для объяснения этих фактов требуется понимание процессов, протекающих при термической обработке ПОР.



Установление процессов формирования диоксида церия в тонкопленочном и массивном состояниях из пленкообразующих растворов является одной из основных задач целенаправленного синтеза. Данная задача решается при проведении комплекса исследований с использованием различных методов, в том числе термического анализа высушенных пленкообразующих растворов и рентгенофазового анализа продуктов их термической деструкции. Метод термического анализа позволяет определять оптимальные температуры синтеза оксидов и кинетические параметры реакций. Метод рентгенофазового анализа указывает на состав, структуру, кристалличность веществ, образуемых при термолизе высушенных пленкообразующих растворов. Подробное исследование результатов термического анализа высушенного ПОР и процессов формирования диоксида церия, а также влияния салициловой кислоты на процесс термической деструкции пленкообразующего раствора на основе нитрата церия(III), представлено в работах [78, 83].

На основании обработки экспериментальных данных ТГ кривой (рис. 3.10) авторы утверждают, что высушенный при 60°C раствор  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$  имеет состав  $\text{Ce}(\text{OH})_x(\text{NO}_3)_{3-x}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (где  $x = 1; 2$ ). Изменение угла наклона кривой зависимости уравнения Ерофеева–Колмогорова (рис. 3.11), построенной по данным термограммы раствора (см. рис. 3.10) указывает на то, что термолиз данного состава ПОР протекает в два этапа [84].

На первом этапе, в области температур 50–240°C, происходит удаление молекул гидратированной воды, сопровождающееся тремя эндотермическими эффектами при температурах 51,1, 71,3 и 106,0°C и двумя экзотермическими эффектами при температурах 146,8 и 236,0°C (см. рис. 3.10). Величина энергии активации ( $E_a$ ) процесса, протекающего в рассматриваемом температурном интервале, составляет 16,37 кДж/моль (табл. 3.3). Такое низкое значение  $E_a$  подтверждает разрушение межмолекулярных связей (ван-дер-ваальсовых ( $E_a \sim 10\text{--}20$  кДж/моль [85]) и / или водородных ( $E_a < 40$  кДж/моль [85])) соединения с молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ . По ТГ кривой (см. рис. 3.10) видно, что на данном этапе потеря массы составляет 29,50%. Теоретически рассчитанная потеря массы  $\text{Ce}(\text{OH})_x(\text{NO}_3)_{3-x}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (где  $x = 1; 2$ ) равняется 27,75% и эквивалентна удалению 6 молекул воды.

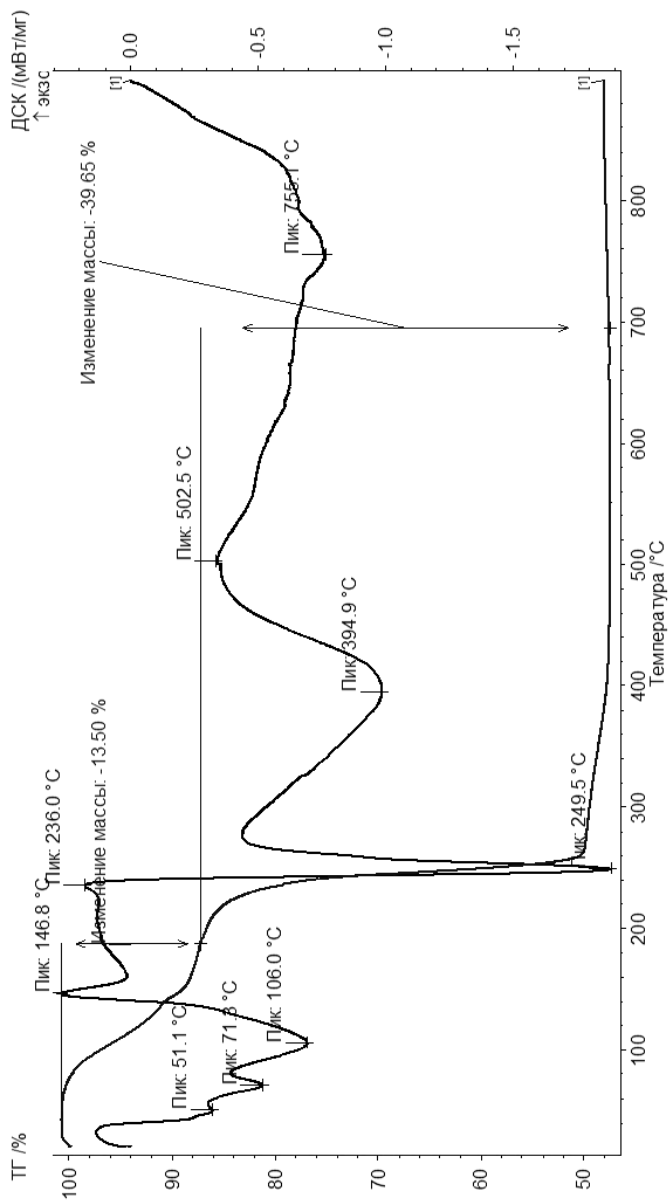


Рис. 3.10. Термограмма высушенного при 60 $^{\circ}\text{C}$  раствора  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

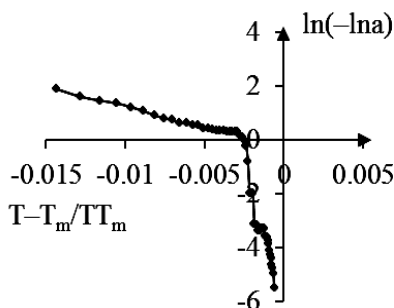


Рис. 3.11. Кривая уравнения Ерофеева–Колмогорова высушенного этанольного раствора  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$

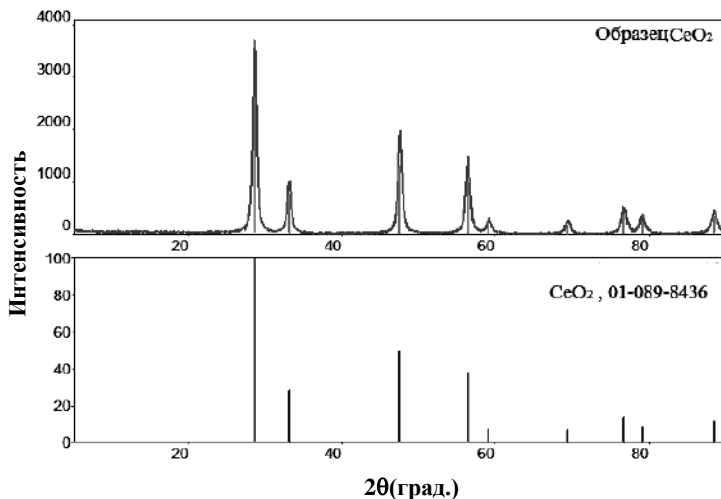
Таблица 3.3

**Энергии активации процессов термоллиза  
исследуемых соединений и систем**

Образец	$T$ , °C	$E_a$ , кДж/моль
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$	60–260 ( $T_{\text{max}} = 236^\circ\text{C}$ )	16,37
	145–520 ( $T_{\text{max}} = 502,5^\circ\text{C}$ )	231,00
$\text{Ce}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_3$	60–320 ( $T_{\text{max}} = 224,9^\circ\text{C}$ )	72,14
	320–400 ( $T_{\text{max}} = 355,6^\circ\text{C}$ )	57,49
	400–600 ( $T_{\text{max}} = 537,3^\circ\text{C}$ )	41,55
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$	60–240 ( $T_{\text{max}} = 199,4^\circ\text{C}$ )	27,64
	240–320 ( $T_{\text{max}} = 301^\circ\text{C}$ )	138,61
	320–450 ( $T_{\text{max}} = 384,7^\circ\text{C}$ )	112,39

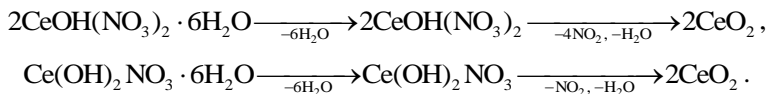
На втором этапе, при температуре выше  $240^\circ\text{C}$ , идут дальнейшее разложение гидроксонитрата церия(III) и окисление  $\text{Ce}(\text{III})$  кислородом воздуха до  $\text{Ce}(\text{IV})$ , сопровождающиеся, как видно из рис. 3.10, поглощением теплоты при  $394,9^\circ\text{C}$  и выделением теплоты при  $502,5^\circ\text{C}$  соответственно. Теоретически рассчитанная потеря массы  $\text{Ce}(\text{OH})_x(\text{NO}_3)_{3-x}$  (где  $x = 1; 2$ ) на данном этапе ( $\omega_{\text{теор. уб. масс}} = 28,05\%$ ) превышает экспериментально рассчитанное значение убыли массы образца ( $\omega_{\text{пр. уб. масс.}} = 23,65\%$ ). Энергия активации процесса, протекающего в данном температурном интервале, составляет 231,0 кДж/моль,

что характерно для разрушения химических связей в соединении. Как видно из ТГ кривой (см. рис. 3.10), масса исследуемого образца перестает изменяться при 550°C, следовательно, при данной температуре завершается разложение гидроксонитрата церия(III). Методом РФА установлено (рис. 3.12), что продуктом разложения является 100% фаза оксида церия(IV) кубической модификации структуры флюорита.



**Рис. 3.12.** Рентгенограмма конечного продукта термической деструкции высушенного раствора  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Таким образом, образование  $\text{CeO}_2$  из высушенного при 60°C раствора  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$  протекает по следующим схемам:



Введение в спиртовой раствор нитрата церия(III) салициловой кислоты, согласно результатам ИК спектроскопии, приводит к взаимодействию соли церия(III) с кислотой. При сравнении термограмм разложения соединения  $\text{Ce}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_3$  и ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (рис. 3.13 и 3.14 соответственно) видно, что в ПОР соль состава  $\text{Ce}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_3$  не образует.

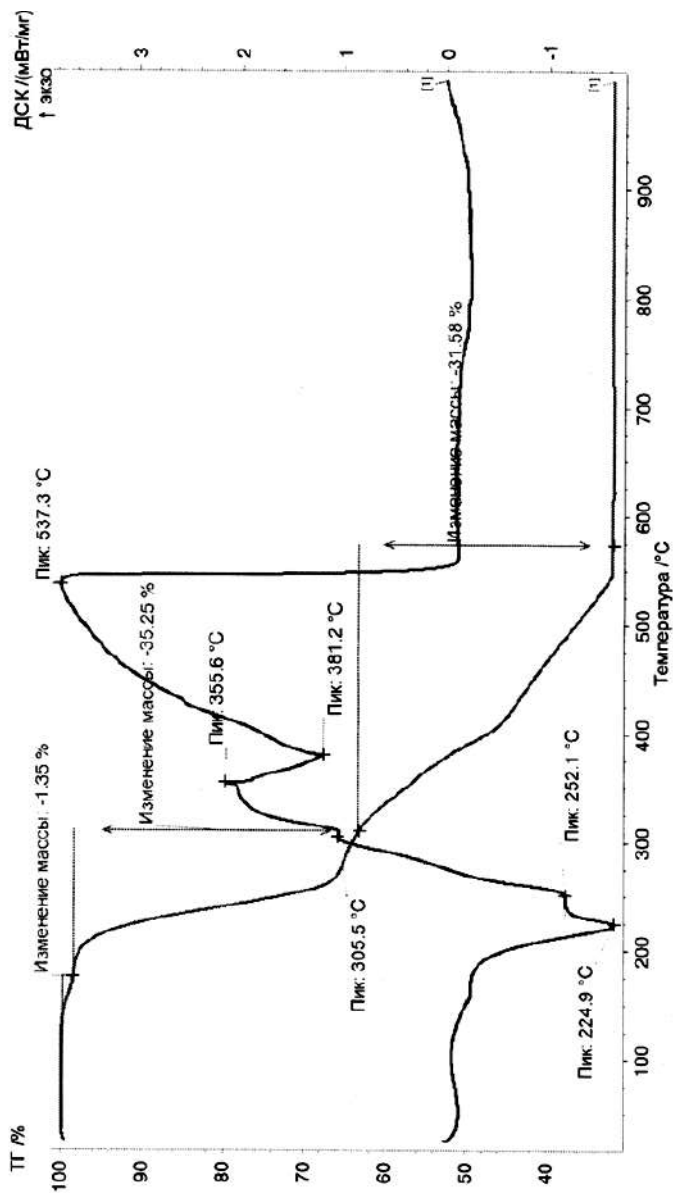


Рис. 3.13. Термограмма соли салицилата церия(III)

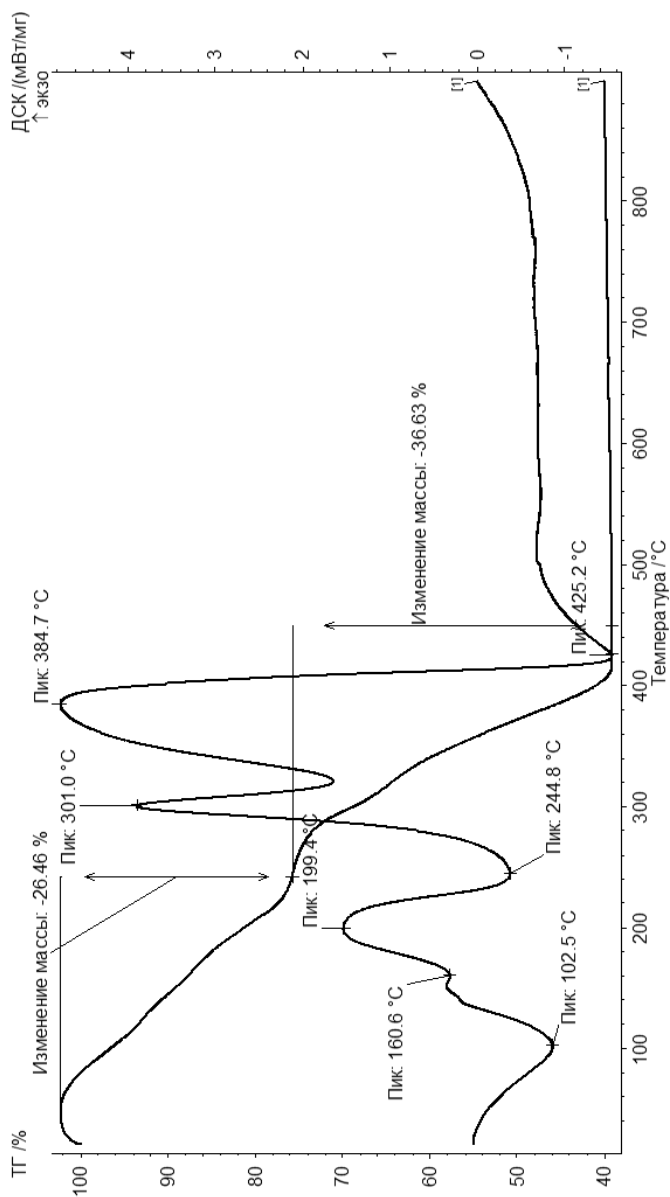


Рис. 3.14. Термограмма высушенного ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{ONCOOH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Процесс разложения соли  $\text{Ce}(\text{C}_6\text{H}_4\text{ОНСОО})_3$  [86] (рис. 3.15), как и ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНСООН--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  (рис. 3.16), идет в два этапа. Однако температурные интервалы и энергии активации каждого этапа отличаются от температурных интервалов и энергий активаций разложения ПОР.

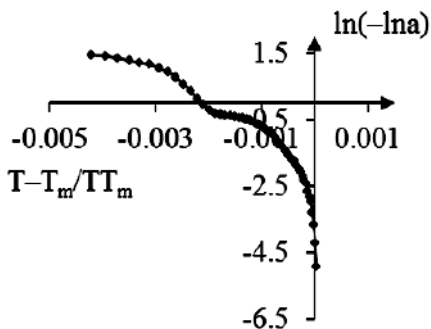


Рис. 3.15. Кривая уравнения Ерофеева–Колмогорова  $\text{Ce}(\text{C}_6\text{H}_4\text{ОНСОО})_3$

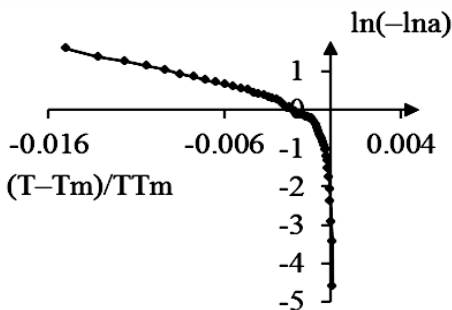


Рис. 3.16. Кривая уравнения Ерофеева–Колмогорова высушенного ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНСООН--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$

Первый этап разложения  $\text{Ce}(\text{C}_6\text{H}_4\text{ОНСОО})_3$  в области температур  $60\text{--}320^\circ\text{C}$  характеризуется убылью массы на ТГ кривой до 36,6% (рис. 3.13), что может быть связано с удалением салицилат иона. Практическая убыль массы в данном температурном интервале соответствует теоретически рассчитанной ( $\omega_{\text{теор. уб. масс}} = 37,55\%$ ). Значение энергии активации процесса (см. табл. 3.3), определенное по методу

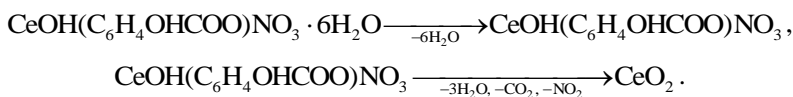
Метцгера–Горовица, подтверждает разрушение химических связей в соединении. Можно предположить образование олигомера  $\text{Ce}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{ОНСОО})_4$  при  $252,1^\circ\text{C}$  и в дальнейшем, при повышении температуры до  $305,5^\circ\text{C}$ , изменение его структуры с образованием  $\text{Ce}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{ОНСОО})_3$ . На втором этапе, в области температур  $320\text{--}550^\circ\text{C}$ , идет разложение образовавшегося промежуточного продукта с формированием  $\text{CeO}_2$ , сопровождающееся двумя экзотермическими эффектами при  $355,6$  и  $537,3^\circ\text{C}$ . Значения энергий активации протекающих при этом процессов, как видно из табл. 3.3, составляют более  $40$  кДж/моль. На данном этапе протекают окисление салицилат иона до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и переход  $\text{Ce(III)}$  в  $\text{Ce(IV)}$ . Эти процессы должны сопровождаться убылью массы исследуемого образца на  $30,61\%$ , что хорошо согласуется с убылью массы, определенной экспериментально ( $\omega_{\text{пр. уб. масс}} = 31,58\%$ ). Как видно из рис.3.13, термическая деструкция салицилата церия(III), как и высушенного раствора  $\text{Ce(NO}_3)_3\text{--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  (см. рис. 3.10), завершается при температуре  $550^\circ\text{C}$  образованием  $\text{CeO}_2$  структуры флюорита. Рентгенограмма конечного продукта термоллиза  $\text{Ce(C}_6\text{H}_4\text{ОНСОО})_3$  идентична рентгенограмме конечного продукта термической деструкции высушенного раствора  $\text{Ce(NO}_3)_3\text{--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  (см. рис. 3.12).

Рассчитанная по данным ТГ кривой молярная масса высушенного ПОР  $\text{Ce(NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНСООН--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  (см. рис. 3.14), составляет  $465,2$  г/моль, что соответствует составу  $\text{CeOH(C}_6\text{H}_4\text{ОНСОО)NO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $M_{\text{теор}} = 464,4$  г/моль). В температурном интервале  $60\text{--}240^\circ\text{C}$  на кривой ДСК наблюдаются эндотермический эффект с максимумом при температуре  $102,5^\circ\text{C}$  и два экзотермических эффекта при  $160,6$  и  $199,4^\circ\text{C}$ . Данный этап характеризуется убылью массы исследуемого образца на  $26,5\%$  и может быть связан с удалением молекул кристаллизационной воды. Теоретически рассчитанная потеря массы образца составляет  $24,8\%$  и соответствует удалению 6 молекул гидратной воды. Разрушение межмолекулярных связей в соединении также подтверждается низким значением энергии активации процесса на данном этапе (см. табл. 3.3). Второй этап в интервале температур  $240\text{--}425^\circ\text{C}$  характеризуется двумя экзотермическими эффектами при  $301,0$  и  $384,7^\circ\text{C}$  (см. рис. 3.14). Высокие значения  $E_a$  –  $138,61$  и  $112,39$  кДж/моль в интервале температур  $240\text{--}320$  и  $320\text{--}450^\circ\text{C}$  (см. табл. 3.3) соответ-



ственно – характерны для разрыва химических связей в соединении. Теоретически рассчитанная на данном этапе убыль массы  $\text{CeOH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})\text{NO}_3$  ( $\omega_{\text{теор. уб. масс}} = 37,0\%$ ) соответствует убыли массы, определенной экспериментально ( $\omega_{\text{пр. уб. масс}} = 36,6\%$ ) и может быть объяснена процессами окисления  $\text{Ce(III)}$  в  $\text{Ce(IV)}$  кислородом воздуха, а также окислением салицилат иона. Конечный продукт разложения высушенного при  $60^\circ\text{C}$  ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$  идентифицирован методом РФА и соответствует  $\text{CeO}_2$  (идентификационная карта № 01-089-8436 (см. рис. 3.12)).

Таким образом, на основании результатов термического анализа ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и рентгенофазового анализа конечного продукта его термической деструкции можно предложить схему образования из него  $\text{CeO}_2$ :



Проведенный термический анализ подтверждает данные ИК спектроскопии о составе высушенного при  $60^\circ\text{C}$  ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и указывает на основные стадии его термической деструкции, заключающиеся в удалении молекул гидратной воды и последующем разложении нитрата гидроксосалицилата церия(III) с окислением  $\text{Ce(III)}$  до  $\text{Ce(IV)}$  кислородом воздуха.

Установлено, что температура формирования оксида церия(III) из исследуемого ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$  на  $100^\circ\text{C}$  ниже, чем температура формирования оксида из высушенного раствора  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Это связано с тем, что в ПОР нитрата церия(III) с салициловой кислотой образуется новое соединение, разложение которого сопровождается большим выделением теплоты и более низкими значениями энергий активаций процессов термолиза (см. табл. 3.3) по сравнению со спиртовым раствором нитрата церия(III), что сказывается на температуре формирования  $\text{CeO}_2$ .

На основании литературных данных [66–72, 80, 81, 84] предложена обобщенная схема получения пленок методом осаждения из ПОР (рис. 3.17).

Метод получения тонких пленок из ПОР называют еще и *золь-гель методом*. Его применение возможно в том случае, когда ПОР пред-

ставляет собой золь и после нанесения на подложку образует гель в тонкопленочном состоянии. Считается [63, 82, 87], что золь-гель процессы могут протекать в растворах, которые делятся на две группы:

- водные растворы неорганических солей металлов;
- спиртовые растворы алкоксидов металлов.

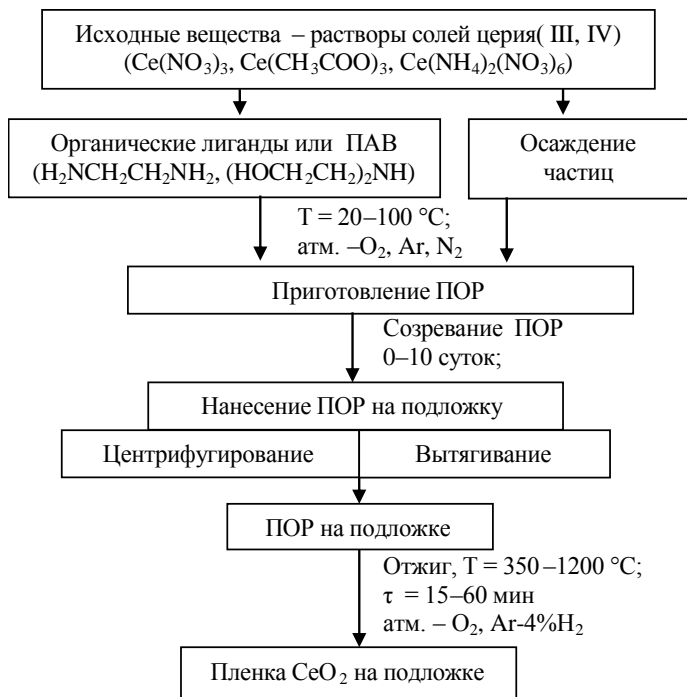


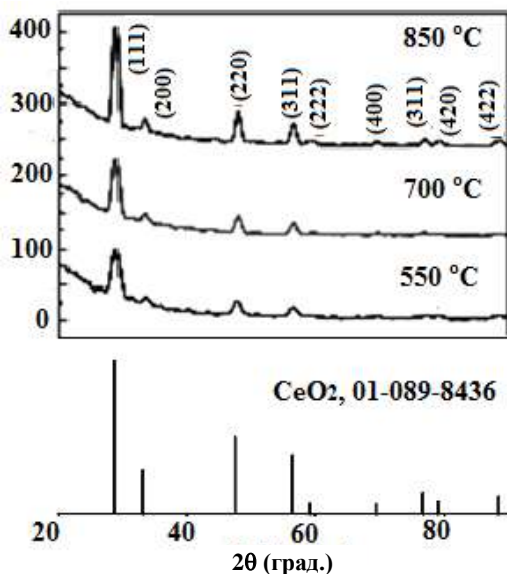
Рис. 3.17. Схема получения пленок  $\text{CeO}_2$  из ПОР

При этом соли и алкоксиды металлов должны в растворителе подвергаться частичному или полному гидролизу с последующей поликонденсацией и образованием пространственных структур в виде гелей. Гидролиз и поликонденсация продуктов реакции приводят к образованию золя в растворе, а затем твердого геля на твердотельной подложке. Образующийся слой должен быть твердым и однородным. Недопустимо появление трещин или помутнений. В процессе высу-

шивания и термической деструкции геля в тонкопленочном состоянии пленка должна прочно сцепляться с подложкой.

Так, в работе [88], показана возможность получения пленок  $\text{CeO}_2$  на кремниевых подложках (001) золь-гель методом из ПОР. Используемый ПОР имеет многокомпонентный состав. В него входят кристаллогидрат нитрата церия(III), дистиллированная вода, в качестве хелатирующего агента лимонная кислота, для поддержания  $\text{pH} < 1$  азотная кислота, небольшое количество ацетилацетона и в качестве диспергирующего и сшивающего агента 10 масс. % водный раствор поливинилового спирта со средней молекулярной массой  $1\,750 \pm 50$  г/моль.

В данной работе не исследуются процессы, протекающие в ПОР, его состав, заряд коллоидной частицы и т.д. Однако показано, что из него получаются поликристаллические пленки  $\text{CeO}_2$  кубической структуры (рис. 3.18).



**Рис. 3.18.** Рентгенограммы пленок  $\text{CeO}_2$  на кремниевых подложках, полученные при различных температурах [88]

Как видно из рис. 3.18, повышение температуры отжига приводит к увеличению степени кристалличности диоксида церия. При этом возрастает средний размер кристаллита и уменьшается параметр кристаллической решетки (табл. 3.4). Наблюдается искажение кристаллической решетки [89], и параметры решетки всех тонкопленочных образцов ниже параметра решетки массивного  $\text{CeO}_2$  (0,541 нм.).

Т а б л и ц а 3.4

**Структурные данные пленок  $\text{CeO}_2$  на Si(001) подложках**

Температура отжига, °С	Средний размер зерна, нм	Параметр решетки, нм
550	6,4	0,5378
700	8,8	0,5377
850	12,1	0,5370

Золь-гель методом получены пленки  $\text{CeO}_2$  и в работе [90], где золь готовили путем смешивания метоксиэтоксидцерия(IV), изопропанола и ледяной уксусной кислоты. Однако как в этой, так и в других работах [91, 92], кроме состава золя и условий его приготовления, ничего не сказано о процессах его формирования и о составе, строении коллоидных частиц.

Во многих работах, где пленки  $\text{CeO}_2$  получены из ПОР [63, 78, 79, 82–84] показано, что процессы формирования пленкообразующих растворов протекают во времени, и для большинства растворов характерно наступление химического, термодинамического равновесия. Для получения качественных пленок со стабильными свойствами используют ПОР именно в этот временной период. Критерием оценки времени, когда ПОР химически и термодинамически устойчив, является его вязкость. Известно, что вязкость – это свойство газов и жидкостей, определяющее способность оказывать сопротивление необратимому перемещению одной их части относительно другой при сдвиге, растяжении и других видах деформации. Вязкость характеризуют интенсивностью работы, затрачиваемой на осуществление течения газа или жидкости с определенной скоростью. Вязкость подразделяют на два типа: кинематическую и динамическую.

Кинематическая вязкость – мера потока имеющей сопротивление жидкости под влиянием силы тяжести. Кинематическая вязкость ПОР определяется в вискозиметрах различных типов, например на простейшем вискозиметре ВПЖ-2, по времени истечения определенного объема жидкости в капиллярной трубке с диаметром  $d$  с допущением, что режим течения ламинарный. Значение кинематической вязкости рассчитывается по уравнению [93]:

$$\eta = \left( \frac{g}{9,807} \right) \cdot \tau \cdot K,$$

где  $\eta$  – кинематическая вязкость жидкости,  $\text{мм}^2/\text{с}$ ;  $\tau$  – время истечения жидкости, с;  $g$  – ускорение свободного падения,  $\text{м}/\text{с}^2$ ;  $K$  – постоянная вискозиметра,  $\text{мм}^2/\text{с}^2$ .

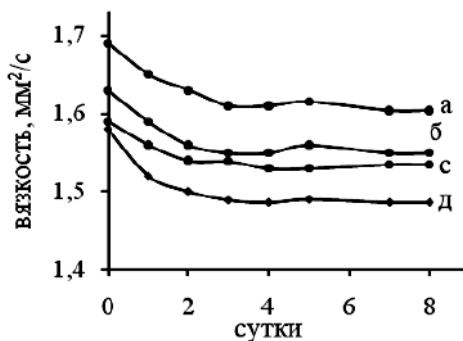
Динамическая вязкость ( $\mu$ ) измеряется в пуазах и связана с кинематической формулой:

$$\mu = \eta/\rho,$$

где  $\rho$  – плотность раствора.

При исследовании вязкости ПОР чаще всего используют кинематическую вязкость.

Рассмотрим более подробно применение вязкости ПОР с целью установления устойчивых временных областей ПОР, а также процессов его формирования на примере раствора состава  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ONCOOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$  [83] (рис. 3.19).



**Рис. 3.19.** Кривые изменения вязкости ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ONCOOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$  во времени при  $C(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3)$ , моль/л: а – 0,1; б – 0,05; в – 0,025; д – 0,0125

Как видно из рис. 3.19, ход кривых изменения вязкости ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$  разной концентрации во времени носит схожий характер: в первые трое суток со дня приготовления значение вязкости растворов падает, а на 4-е сутки – стабилизируется, растворы приобретают устойчивую пленкообразующую способность (система находится в равновесии).

Достижение пленкообразующей способности растворов во времени может идти за счет процессов гидролиза и поликонденсации, которые сопровождаются повышением вязкости систем, а также за счет электростатического взаимодействия между растворенными ионами и молекулами растворителя, которые могут приводить как к понижению, так и к повышению значения вязкости [63, 93, 94]. Так как вязкость ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$  во времени уменьшается (см. рис. 3.19), а реакции гидролиза и комплексообразования характеризуются высокими константами скоростей (т.е. идут практически мгновенно), то формирование вышеуказанного раствора может протекать только за счет сил электростатического взаимодействия растворенных веществ между собой и молекулами растворителя – этилового спирта. Данные взаимодействия количественно оцениваются константами Джонса–Дола  $A$  и  $B$  (табл. 3.5), определенными из уравнения

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A\sqrt{C} + BC.$$

Константы  $A$  и  $B$  уравнения Джонса–Дола, являющегося эмпирическим соотношением между относительной вязкостью разбавленного раствора  $\eta_r$  ( $\eta_0$  – приведенная вязкость) и концентрацией электролита  $C$  [93, 95, 96], и их изменение во времени позволяют оценить электростатическое взаимодействие между растворенными веществами и молекулами растворителя в ПОР. Константа  $A$  отражает электростатическое взаимодействие растворенных ионов между собой, которое вызывает силу, тормозящую вязкое течение жидкости;  $B$  – взаимодействие растворенных ионов с растворителем. Вышеуказанные константы определяются из графической зависимости линейного вида уравнения Джонса–Дола:

$$\frac{\left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1\right)}{\sqrt{C}} = A + BC.$$

Из табл. 3.5 видно, что константа  $B$ , отвечающая за взаимодействие растворенных веществ с молекулами растворителя – этилового спирта, в день приготовления ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНСООН--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  имеет отрицательное значение, что характерно для процесса разрушения водородных связей между молекулами этилового спирта при взаимодействии с внесенными в него  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{C}_6\text{H}_4\text{ОНСООН}$  [93]. Со временем знак константы  $B$  меняется и наблюдается ее рост, свидетельствующий о возникновении новых межмолекулярных связей в растворах, что должно было бы приводить к росту значения их вязкости. Отсутствие роста вязкости ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНСООН--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  во времени (см. рис. 3.19), вероятнее всего, связано с уменьшением сил электростатического взаимодействия растворенных веществ между собой, что подтверждается снижением значения константы  $A$ , характеризующей данное взаимодействие (см. табл. 3.5). Стабилизация значения вязкости ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНСООН--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  на 4-е сутки со дня приготовления связана с наступлением равновесия между всеми процессами в исследуемых пленкообразующих растворах. Начиная с этого времени ПОР пригоден для получения равномерных пленок оксида церия(IV).

Таблица 3.5

Значения констант Джонса–Дола

Сутки	ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНСООН--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$	
	Константы	
	$A$	$B$
0	0,71	–0,79
1	0,33	0,26
2	0,19	0,54
3	0,14	0,52
4	0,08	0,52

Из материала, приведенного в этой главе, следует, что осаждение пленок из ПОР имеет множество достоинств: отсутствие необходимо-

сти использования дорогостоящего оборудования и создания вакуума; возможность нанесения двустороннего покрытия из ПОР на подложку сложной формы при комнатной температуре; большое число параметров синтеза (время созревания, осаждения и термической обработки ПОР, скорость его нанесения на подложку и отжига, температура обработки), позволяющих варьировать свойства получаемых пленок.

Используя метод нанесения пленок из ПОР, можно получать качественные покрытия сложного состава на основе твердых растворов или химических соединений. Варьируя состав ПОР, значения вязкости раствора и условия термической обработки пленок, можно получать оксидные тонкопленочные материалы в аморфном, мелкокристаллическом и крупнокристаллическом состояниях.

К недостаткам этого метода на примере получения пленок  $\text{CeO}_2$  следует отнести то, что стабилизация реологических свойств ПОР путем введения в их состав токсичных поверхностно-активных веществ (диэтанолamina [72], ацетилацетона [69] и др.) является небезопасной с экологической точки зрения. Кроме того, необходимо отметить, что на сегодняшний день исследователи мало уделяют внимания процессам, протекающим в пленкообразующих растворах, что не дает полного понимания зависимостей свойств пленок  $\text{CeO}_2$  от состава ПОР.

### 3.3. Комбинированные методы получения пленок на основе $\text{CeO}_2$

К комбинированным методам синтеза  $\text{CeO}_2$  в тонкопленочном состоянии относится *метод реактивного распыления*. Формирование пленок  $\text{CeO}_2$  данным методом происходит за счет рекомбинации атомов металла, получаемых испарением металла из резистивного испарителя, нагреваемого электрическим током, с молекулами кислорода ( $P(\text{O}_2) = 10^{-2}$ –1 Па) на поверхности подложки [1, 2]. За счет реакции реактивного газа с атомами материала мишени, поток которых создается с помощью устройств ионно-лучевого и ионно-плазменного распыления, образуется пленка [97]. К основному рабочему газу (аргону) добавляется реактивный газ (азот, кислород, метан и т.д.) для направ-



ленного изменения состава выращиваемой пленочной фазы. Образование химических связей происходит в три стадии:

- химически активные ионы в смеси инертного и реактивного газов, возбужденные атомы реагируют с атомами мишени и образуют на поверхности подложек новые химические соединения. Материал мишени может быть как металлом, так и его соединением (стадия мишенного синтеза);

- атомы мишени при распылении транспортируются к подложке и образуют химические связи с частицами плазмы и атомами реактивного газа (стадия пролетного синтеза);

- атомы на поверхности подложки конденсируются, мигрируют и активно взаимодействуют между собой и с поверхностными атомами подложки с образованием соединения в тонкопленочном состоянии (стадия синтеза соединения на подложке).

Для получения пленок с воспроизводимыми свойствами и заданной стехиометрией необходимо регулировать потоки газа, который впоследствии конденсируется на поверхности подложки. Управлять потоком газа можно путем изменения мощности заряда, а процессом конденсации – за счет варьирования концентрации активной компоненты в зоне разряда. При конденсации молекул, атомов на поверхности подложки возможна сорбция физической природы, которая обусловлена межмолекулярными взаимодействиями, не приводящими к образованию химических связей. При химической адсорбции молекулы образуют химическую связь с поверхностными активными центрами подложки. Чаще всего данная связь ковалентного типа. Количество энергии, выделяющееся при химической адсорбции, больше, чем при физической адсорбции, и в основном равно энергии химической связи.

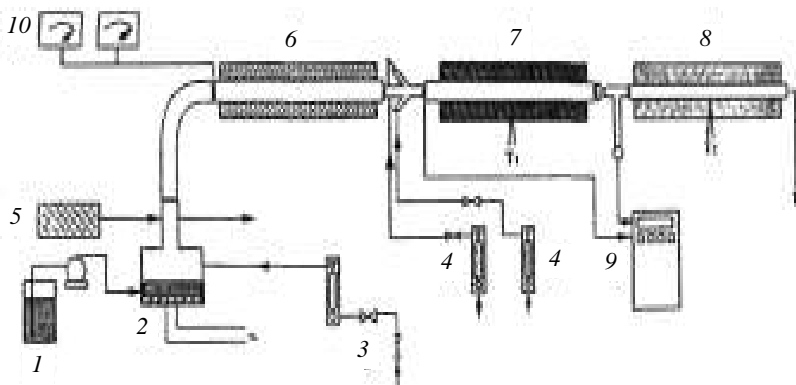
Результатом процесса реактивного распыления является рост пленки химического соединения с заданным составом и скоростью. При этом, используя сравнительно легко изготавливаемые мишени из металлов и сплавов, можно получать различные сложные соединения, меняя состав и парциальные давления рабочих газов, параметры разряда и температуру подложки [97]. В литературе представлено очень мало работ по получению пленок  $\text{CeO}_2$  методом реактивного распыления. Однако следует отметить, что на стехиометрию и свойства пленок оксида церия(IV), получаемых данным методом, оказывают

влияние скорости попадания атомов металла на подложку, их рекомбинации с молекулами кислорода, температура подложки и концентрация кислорода [2, 62,]. Учитывая, что частоту столкновений атомов металла и молекул кислорода, определяющих стехиометрию и структуру пленок, сложно контролировать и управлять ею, воспроизводимость вышеуказанных характеристик покрытий при реактивном испарении затруднена. Описание свойств синтезируемого диоксида церия методом реактивного распыления в представленной литературе не приводится.

Комбинированным методом синтеза также является *пиролиз*. Он основан на термическом разложении соединений церия в токе газоносителя [1], в качестве которого используют  $O_2$  [98, 99] или сжатый воздух [100, 101]. При пиролизе соединения церия из твердой фазы или раствора переводят в состояние аэрозоля (дисперсная система, состоящая из взвешенных в газовой (*дисперсионной*) среде, обычно в воздухе, мелких частиц (*дисперсной фазы*)). В зависимости от способа создания аэрозоля и типа реакций разложения соединений различают несколько видов пиролиза [102]: ультразвуковой распылительный пиролиз, аэрозольный пиролиз, распылительный обжиг, плазменное распыление растворов, разложение аэрозолей, химическое взаимодействие в аэрозоле, распылительное разложение растворов, разложение жидких аэрозолей. Для получения пленок  $SeO_2$  чаще всего применяют распылительный пиролиз, схема которого представлена на рис. 3.20. При аэрозольном спрей-пиролизе исходный раствор образует капли, которые потоком газа подаются в реактор синтеза. В этом реакторе исходный раствор подвергается термической обработке. При низких температурах происходит удаление растворителя, а растворенное вещество из газовой фазы осаждается на поверхность нагретой подложки, которая находится в реакторе.

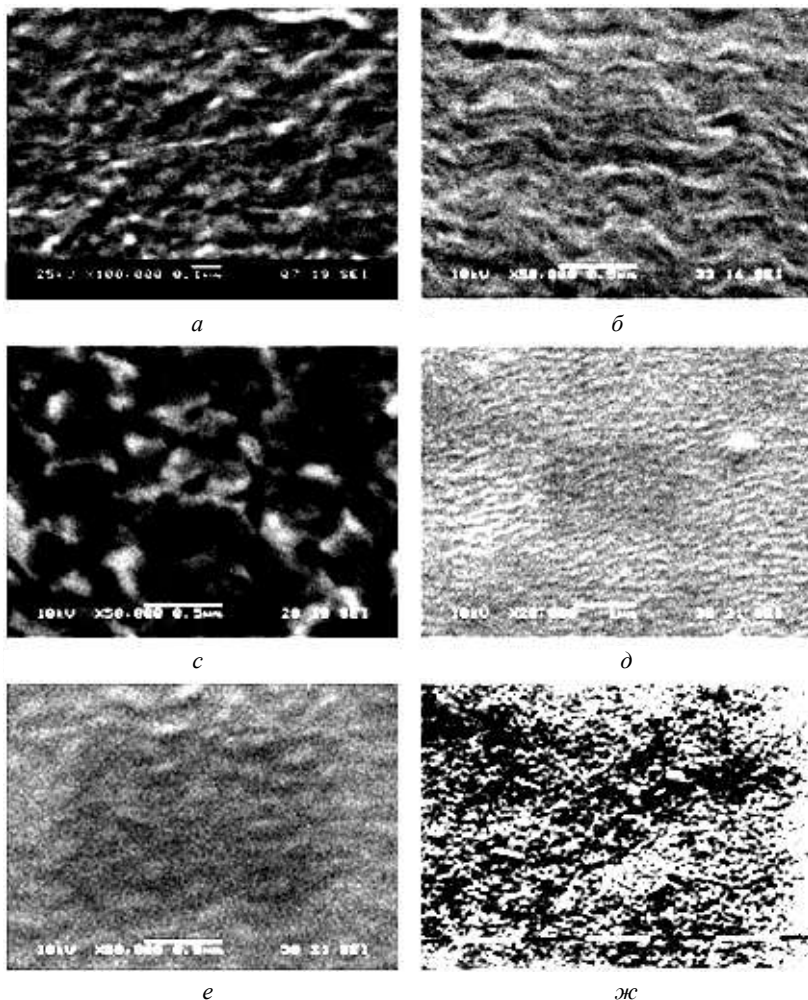
В качестве растворителя чаще применяют воду, так как это универсальный растворитель, водные растворы легко хранить, а также они безопасны. При выборе растворенных веществ учитывают, что выделяющиеся при их разложении газы не должны обладать коррозионной способностью и вносить примеси в осажденные покрытия, которые бы оказывали влияние на свойства последних. Этим требованиям соответствуют металлоорганические соединения, которые

используются при получении пленок пиролизом и вносят в этот процесс такие особенности, как гелеобразование и полимеризация [103–109].



**Рис. 3.20.** Схема распылительного пиролиза: 1 – исходный раствор; 2 – распылитель; 3 – газ носитель; 4 – реакционные газы; 5 – анализатор размера капель; 6 – устройство диффузионной сушики; 7, 8 – реактор синтеза, 9 – анализатор скорости движения частиц; 10 – датчик давления и влажности [102]

Пленки  $\text{CeO}_2$  могут быть получены пиролизом растворов солей церия с неорганическими и органическими кислотными остатками, например пиролизом раствора на основе ацетилацетоната церия(III) [98] или соли церия(III) с лимонной или винной кислотой в этиленгликоле [99]. Как показано в работе [99], концентрация исходного раствора при получении пленок методом пиролиза, также как и золь-гель методом или методом получения пленок из пленкообразующего раствора, оказывает влияние на морфологию поверхности пленок  $\text{CeO}_2$ . Хорошая однородность пленок достигается при использовании раствора солей церия(III)  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  с лимонной или винной кислотами в этиленгликоле с концентрацией иона  $\text{Ce}^{3+}$  4–7 ммоль/л. Данная концентрация примерно в 10 раз меньше, чем концентрация этих же солей в водных растворах, которые также используются для осаждения пленок  $\text{CeO}_2$  пиролизом [110].



**Рис. 3.21.** Микрофотографии пленок  $\text{CeO}_2$ , полученных на кварцевых подложках из этиленгликолевого раствора: хлорид церия(III)–лимонная кислота при температуре 350 (*a*) и 500°C (*б*); нитрат церия(III)–лимонная кислота 500°C (*с*); на легированных кварцевых подложках из раствора нитрат церия(III)–винная кислота при температуре 350°C (*д*, *е*); раствора нитрат церия(III) при температуре 350°C и отожженных при 800°C (*ж*) [99]

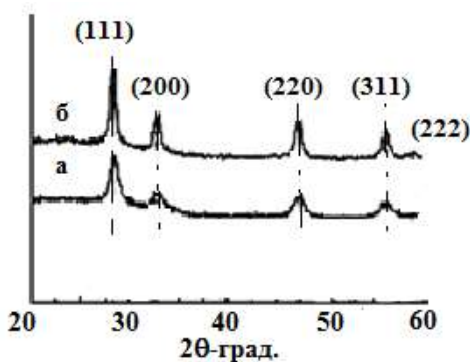
Высоко кристаллические пленки  $\text{CeO}_2$  образуются на поверхности кварцевых подложек, нагретых от 350 до 500°C. Дополнительный отжиг пленок приводит к росту размера зерна диоксида церия (рис. 3.21).

Пленки  $\text{CeO}_2$  на оптически прозрачных кварцевых подложках, полученные из раствора хлорид церия(III)–лимонная кислота плотные и равномерные (см. рис. 3.21, *а, б*). Более плотные пленки  $\text{CeO}_2$  с мелким размером зерна на подложках легированного оксидом циркония(IV) и эрбия(III) кварца образуются из раствора нитрат церия(III)–винная кислота (см. рис. 3.21, *д, е*). Пленки  $\text{CeO}_2$  на оптически прозрачных кварцевых подложках, полученные из раствора нитрат церия(III)–лимонная кислота характеризуются большим количеством трещин (см. рис. 3.21, *с*). Морфология пленок, полученных из раствора нитрата церия(III) в этиленгликоле, отличается от морфологии выше представленных пленок (см. рис. 3.21, *ж*). Авторы работы [99] предполагают, что это отличие связано с тем, что частицы  $\text{CeO}_2$  образуются полыми. Вышесказанное указывает на влияние состава исходного раствора в методе пиролиза на свойства пленок. Однако объяснение наблюдаемого эффекта не приводится.

В работе [64] описан синтез однородных 0,3–0,8 мкм пленок оксида церия(IV) распылением водного раствора  $\text{CeCl}_3$  в токе сжатого воздуха. Авторами данной работы отмечено, что с ростом температуры синтеза с 300 до 500°C структура пленок изменяется от аморфной до кристаллической. Пиролиз водного раствора нитрата церия(III) позволяет уже при 300°C получать поликристаллические пленки  $\text{CeO}_2$  [101], что, вероятнее всего, связано с более низкой температурой разложения  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  по сравнению с  $\text{CeCl}_3$ . Повышение степени кристалличности пленок, полученных из растворов  $\text{CeCl}_3$ , возможно за счет изменения времени синтеза и способа распыления [111].

T.G. Silva и др. [111] утверждают, что при ультразвуковом распылении водного раствора  $\text{CeCl}_3$  концентрацией 0,3 моль/л в течение 1 ч на подложках монокристаллического кремния (001) образуются поликристаллические пленки (рис. 3.22, *а*) толщиной 0,5–1 мкм и размером кристаллита  $(10,4 \pm 0,9)$  нм. Этими же авторами получены пленки  $\text{CeO}_2$  на кремниевых подложках, но уже методом модифицированного пиролиза. Суть модификации заключается в том, что в реакционную камеру

вдали ( $\approx 6$  см) от образца  $\text{CeO}_2$ , уже осажденного пиролизом, вносят 0,5 г порошкообразного  $\text{CeCl}_3$ . Таким образом, во время термического отжига печь заполняется атмосферой соли, т.е. получение пленки дополнительно сопровождается паратранспортным осаждением. Это приводит к увеличению размера кристаллита пленок  $\text{CeO}_2$  до  $(18 \pm 1)$  нм и повышению степени кристалличности. Как видно из рис. 3.22 (кривая б), дифракционные пики становятся более узкими, полуширина пика такого образца составляет  $(0,06 \pm 0,01)^\circ$  против  $(1,04 \pm 0,02)^\circ$  образца, полученного методом пиролиза (рис. 3.22, кривая а).



**Рис. 3.22.** Рентгенограммы пленок  $\text{CeO}_2$  на  $\text{Si}(001)$ , полученных методом пиролиза (а) и методом модифицированного пиролиза (б) [111]

Поликристаллические пленки  $\text{CeO}_2$ , полученные пиролизом раствора нитрата церия(III), исследованы в работах [101, 112]. Авторами показано, что при  $300^\circ\text{C}$  на стеклянных подложках образуются пленки  $\text{CeO}_2$ , которые на поверхности имеют некоторые трещины и впадины (рис. 3.23), что свидетельствует о неравномерности покрытия.

Повышение температуры синтеза пленок до  $500^\circ\text{C}$  приводит к уплотнению структуры, количество трещин уменьшается, и формируются сферические частицы (рис. 3.24). С повышением температуры отжига уменьшается содержание ионов Се в пленке и увеличивается количество кислородных вакансий. С изменением структурных характеристик, морфологии поверхности пленок изменяются и их оптические и электрические свойства (табл. 3.6).

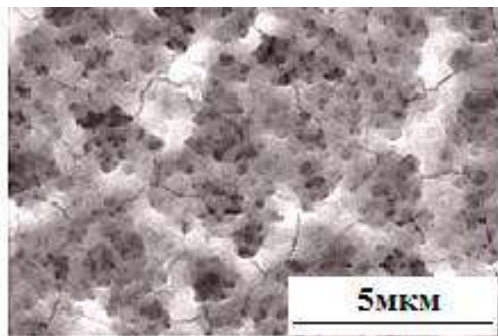


Рис. 3.23. Микрофотография пленки  $\text{CeO}_2$  на стеклянной подложке [112]

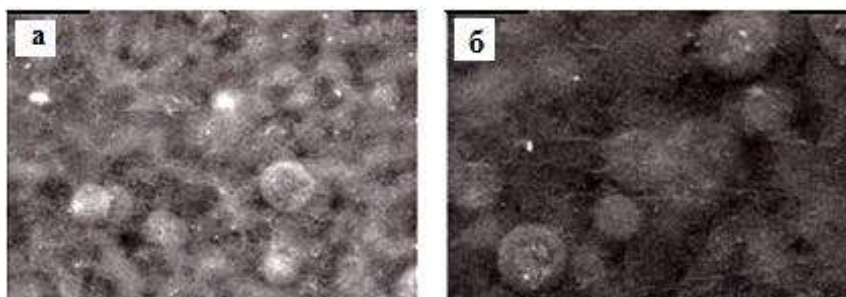


Рис. 3.24. Микрофотографии пленок  $\text{CeO}_2$  на стеклянных подложках, полученных при 400 (а) и 450°C (б) [112]

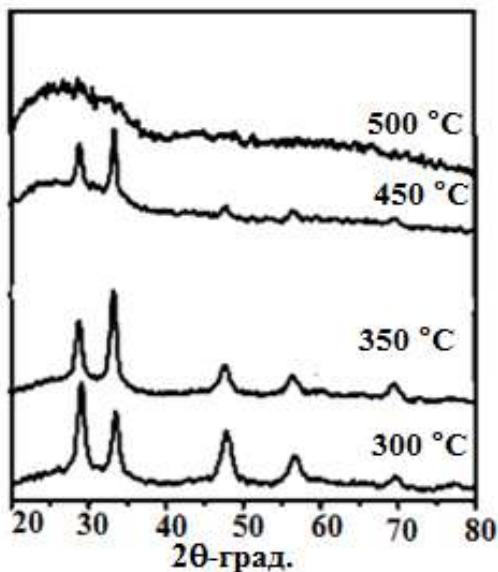
Таблица 3.6

Физические свойства тонких пленок  $\text{CeO}_2$

$T$ подложки, °C	$\alpha \cdot 10^6$	$E$ , эВ	$n$	$d$ , нм	$\rho$	$\sigma \cdot 10^{-6}$ , См/см
300	2,45	3,34	2,24	466	0,17	2,45
350	1,83	3,41	2,30	442	0,12	2,72
400	1,67	3,52	2,35	416	0,10	2,90
450	1,39	3,35	2,08	386	0,27	1,86
500	1,08	3,28	2,02	368	0,32	1,65

Примечание.  $\alpha$  – коэффициент поглощения в области 300–900 нм,  $E$  – ширина запрещенной зоны,  $n$  – показатель преломления,  $d$  – толщина пленки,  $\rho$  – плотность упаковки,  $\sigma$  – удельная проводимость.

Как видно из табл. 3.6, изменения всех свойств в зависимости от температуры не имеют монотонного характера. Это может быть объяснено тем, что при температурах, превышающих 400°C, уменьшается степень кристалличности пленок (рис. 3.25).



**Рис. 3.25.** Рентгенограммы пленок CeO<sub>2</sub>, полученных при различных температурах [112]

Из вышесказанного следует, что свойства пленок CeO<sub>2</sub>, полученных методом пиролиза, определяются не только параметрами их получения, но и зависят от состава кислотного остатка соли, применяющейся в виде аэрозоля. Как видно из рис. 3.25, при достижении температуры 350°C предпочтительная ориентация поликристалла меняется на (200). Наблюдается изменение параметров кристаллической решетки, размеров кристаллита и плотности дислокаций (табл. 3.7).

В настоящее время большое внимание уделяется пиролизу метал-лорганических соединений в газовой фазе [103–109]. В работе [104]



описано получение 2,3 мкм пленок  $\text{CeO}_2$  из ацетилацетоната церия(III) в токе  $\text{Ar}$  и  $\text{O}_2$  как газа реагента при температуре осаждения 400–700°C, в основе которого лежит уравнение



Таблица 3.7

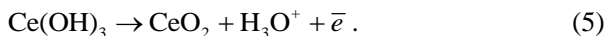
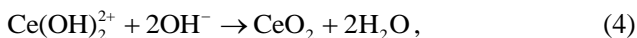
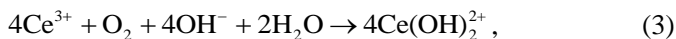
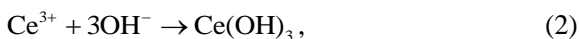
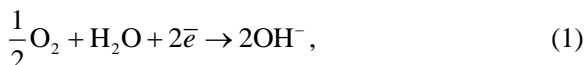
**Структурные характеристики пленок  $\text{CeO}_2$**

$T$ подложки, °C	Размер кристаллита, нм		Параметр решетки, Å		Плотность дислокаций $\times 10^{-4}$	
	(200)	(220)	(200)	(220)	(200)	(220)
300	13	11	5,3415	5,3838	51	49
350	14	12	5,3602	5,3826	41	95
400	19	12	5,3609	5,3776	25	47
450	16	9	5,3420	5,3727	32	70

Для синтеза пленок оксида церия на сапфировых [105], никелевых [106] кремниевых [107] и других подложках используют также  $\text{Ce}(\text{RCOO})_z(\text{L})_x(\text{H}_2\text{O})_y$ , где  $\text{L}$  – моноэтаноламин или диглим,  $\text{R}$  –  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  [66],  $\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [104], 2,2,6,6-тетрамелил-3,5-гептадионата церия(IV) [105, 106],  $\text{Ce}(\text{DPM})_4$ , где  $\text{DPM}$  – 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептанадикетон [107–109],  $\text{Ce}(\text{miki})_3$  ( $\text{miki}$  – 2,2-диметил-5-N-5-метоксиэтилимино-3-гексанонато) [72]. Давление кислорода в системе, как показано в работе [70], оказывает влияние на структуру пленок: при отсутствии кислорода в реакционной смеси на подложке формируются покрытия, состоящие из аморфной фазы, при  $P(\text{O}_2) = 0,87 \cdot P_{\text{общ}}$  формируется кристаллический оксид церия(IV) структуры флюорита.

Согласно литературным данным [98–101, 105–109], метод пиролиза позволяет наносить как односторонние, так и двусторонние пленки  $\text{CeO}_2$ , однородные по толщине и составу, на детали сложной конфигурации и большой площади в низком вакууме ( $P \sim 10^{-3}$ –1 атм.). Использование дорогостоящего оборудования и необходимость целенаправленного поиска или синтеза реагентов с высокой летучестью являются недостатками данного метода.

Широкое распространение в современных исследованиях получил метод электрохимического осаждения пленок из растворов [56, 113–115], который по сравнению с другими методами является простым, не требующим сложного оборудования и дорогостоящих реактивов и позволяющим осуществлять контроль над толщиной пленок в процессе осаждения. Электроосаждение осуществляют в классической трехэлектродной ячейке, состоящей из рабочего электрода (диск из нержавеющей стали), электрода сравнения (каломельный электрод) и контрэлектрода (Pt-электрод). Механизм катодного электроосаждения основан на локальном увеличении pH в катодной области, благодаря реакции восстановления воды (уравнение 1) ионами электролита или растворенного кислорода, подающегося в процессе осаждения в ячейку, взаимодействию ионов церия(III) с образующимися  $\text{OH}^-$  группами (уравнение 2) и последующему формированию оксидной пленки за счет реакции окисления и / или гидролиза (уравнения 3–5) [56, 113]:



В работе [116] предложено электроосаждение пленок  $\text{CeO}_2$  при постоянном потенциале из водных растворов  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  с добавлением  $\text{NaNO}_3$  в качестве фонового электролита. Авторами данной работы установлено, что морфология пленок оксида церия(IV) зависит от типа выбранной подложки – FTO (Fluorine Tin Oxide – оксид олова, легированный фтором) или ITO (Indium Tin Oxide – оксид индия, легированный оловом) стеклянные пластины: более равномерные по толщине, нерастресканные пленки образуются на FTO подложках. Методом электроосаждения из водно-спиртовых растворов

( $\omega(\text{H}_2\text{O}) = 20$  об. %)  $\text{CeCl}_3$  при плотности тока  $1 \text{ мА/см}^2$  получены пористые пленки  $\text{CeO}_2$  с размером пор от 10 до 300 нм.

Нанокристаллический оксид церия(IV) в тонкопленочном состоянии получен и анодным электроосаждением  $\text{CeO}_2$  на поверхности нержавеющей стали [117]. В гальванической ванне, которая содержит водные растворы нитрата церия(III), ацетата аммония и 99,8 масс. % этанола, а также электроды при постоянном потенциале 0,8 В, происходит образование пленок  $\text{CeO}_2$  различных цветов. С увеличением содержания этанола в гальванической ванне пленки меняют цвет от желтого до почти бесцветного, при этом соотношение  $\text{Ce(IV)}/\text{Ce(III)}$  в осажденных пленках постепенно увеличивается. Средний диаметр зерна полученного диоксида церия в тонкопленочном состоянии на стали уменьшается от 16,8 до 11,1 нм, а толщина пленки – от 32,9 до 15,8 нм. Пленки с минимальной пористостью образуются в гальванической ванне, содержащей 10 об. % этанола. Некоторые свойства пленок  $\text{CeO}_2$ , полученных анодным электроосаждением, представлены в табл. 3.8.

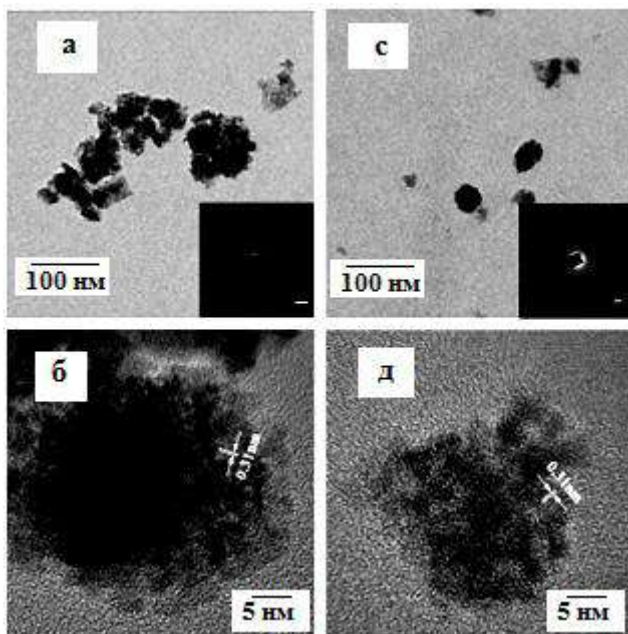
По сравнению с традиционными методами физического осаждения из газовой фазы, нанесение пленок методом электрохимического осаждения позволяет подавить образование трещин при получении пленок толщиной до 200 нм [118] (рис. 3.26).

Таблица 3.8

Свойства пленок  $\text{CeO}_2$  [117]

Этанол, об. %	0	10	40	70	100
Толщина, нм	32,9	30,9	22,1	17,1	15,8
Показатель преломления	1,88	1,94	1,91	1,77	1,57
Относительная плотность	76,5	80,1	78,3	69,4	54,8
Плотность, %	23,5	19,9	21,7	30,6	45,2

Методом комбинационного рассеивания показано, что образцы, полученные электрохимическим осаждением из водного раствора  $\text{CeCl}_3$  и раствора  $\text{CeCl}_3$  в смеси диметилсульфоксид–этанол, кристаллизуются в структуре флюорита с максимальной полосой поглощения при  $454,0 \text{ см}^{-1}$  и  $449,1 \text{ см}^{-1}$  соответственно.



**Рис. 3.26.** Микрофотографии пленок  $\text{CeO}_2$ , полученных электрохимическим осаждением из водного раствора  $\text{CeCl}_3$  (а, б) и раствора  $\text{CeCl}_3$  в смеси диметилсульфоксид–этанол (с, д) [118]

Из литературных данных известно [119], что уширение пиков в спектрах комбинационного рассеивания в основном обусловлено размером кристаллита, значение которого может быть оценено с помощью уравнения:

$$\Gamma(\text{см}^{-1}) = 10 + 1\,036/d,$$

где  $\Gamma$  и  $d$  – полуширина спектров комбинационного рассеяния и размер зерна соответственно. С использованием этого уравнения авторами [118] рассчитаны размеры кристаллита в вышеуказанных пленках, и результаты сопоставлены с размерами кристаллитов, значения которых рассчитаны по данным рентгенофазового анализа из уравнения Шеррера и по данным просвечивающей электронной микроскопии (табл. 3.9).

Таблица 3.9

**Размеры кристаллитов пленок  $\text{CeO}_2$ , полученных осаждением, нм [118]**

Состав раствора	Метод		
	РФА	ПЭМ	КРС
$\text{CeCl}_3$ -вода	16	15–20	24
$\text{CeCl}_3$ -диметилсульфоксид-этанол	< 5	< 5	16

Уменьшение размеров кристаллитов при изменении состава раствора объясняется дефектностью пленок  $\text{CeO}_2$  по кислороду. Состав пленок  $\text{CeO}_2$ , полученных из водного раствора  $\text{CeCl}_3$ , соответствует  $\text{CeO}_{1,9}$ , а пленок, полученных из раствора  $\text{CeCl}_3$  в смеси диметилсульфоксид-этанол, –  $\text{CeO}_{1,86}$ . Согласно литературным данным [56, 113–116], метод электроосаждения позволяет получать оксидные слои различной толщины в зависимости от времени осаждения и концентрации электролита, однако увеличение толщины пленок более 200 нм приводит к их растрескиванию.

Таким образом, согласно анализу литературных данных, время получения оксида церия(IV) в тонкопленочном состоянии может занимать от нескольких минут до нескольких дней. Вне зависимости от выбранного метода увеличение времени осаждения приводит к получению пленок с большей толщиной. Каждый из рассмотренных методов синтеза обладает как достоинствами, так и недостатками. Однако наиболее интересным для дальнейшего исследования представляется метод получения пленок из ПОР, отличающийся от физических и комбинированных методов синтеза своей простотой (не требуется использование дорогостоящего оборудования, создания вакуума и использования дорогостоящих реагентов) и возможностью варьирования свойств пленок за счет изменения параметров синтеза. В настоящее время требуется разработка новых составов ПОР, получаемых непосредственно из солей церия, без введения в их состав токсичных ПАВ, позволяющих образовывать равномерные по толщине пленки  $\text{CeO}_2$  с высокой воспроизводимостью свойств. Следует отметить и то, что исследователями уделяется недостаточно внимания выбору, подготовке и изучению состояния поверхности используе-

мых подложек. В литературе практически отсутствует информация о свойствах и морфологии поверхности большинства используемых подложек, которые также оказывают влияние на свойства пленок  $\text{CeO}_2$ .

### 3.4. Методы получения оксидных систем $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ в тонкопленочном состоянии

Для получения композитных пленок  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$  и  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ , так же как и для пленок  $\text{CeO}_2$ , применяют физические, химические и комбинированные методы синтеза [120–134].

Среди химических методов получения оксидных покрытий  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$  и  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$  применяют метод *осаждения из ПОР*. В качестве ПОВ для получения пленок  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ , как и для синтеза пленок  $\text{CeO}_2$ , используют соли металла [120] и золи  $\text{CeO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  [121, 122]. Так, в работе [120] описано получение однослойных покрытий  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$  ( $\omega(\text{SiO}_2) = 40\text{--}60$  мол. %) толщиной 30–50 нм из ПОР на основе  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , золя кремниевой кислоты и раствора аммиака способом центрифугирования с последующей термической обработкой 5 ч при 500°C. Авторами работы [121] для получения пленок  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$  ( $\omega(\text{SiO}_2) = 35$  мол. %) на ИТО подложках предложен состав ПОР на основе этанольного раствора тетраметоксисилана и золя  $\text{CeO}_2$  в метаноле, предварительно полученного осаждением диоксида церия.

Методика приготовления золя включает несколько этапов. На первом этапе готовится раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  в дистиллированной воде ( $m((\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6) = 1$  г,  $V(\text{H}_2\text{O}) = 20$  мл). На втором этапе при добавлении по каплям при постоянном перемешивании 5 мл 1 моль/л раствора гидроксида аммония в течение 4 ч при 25°C для поддержания pH 10 образуется бледно-желтый осадок  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ . Полученный гидроксид церия(IV) отмывается дистиллированной водой до нейтрального pH. На третьем этапе  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  сушится и отжигается при 400°C в течение 8 ч. Полученные наночастицы  $\text{CeO}_2$  в метаноле образуют суспензию (1 мл/5 мг) после 4-часовой обработки ультразвуком. Доказательством образования пленок  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$  на ИТО подложках явля-

ются характерные полосы поглощения в ИК спектрах пленок при 1 040, 790 и 500  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие симметричным валентным и деформационным колебаниям Si–O–Si связи соответственно, а также полоса поглощения при 533  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая колебаниям связи Ce–O (рис. 3.27).

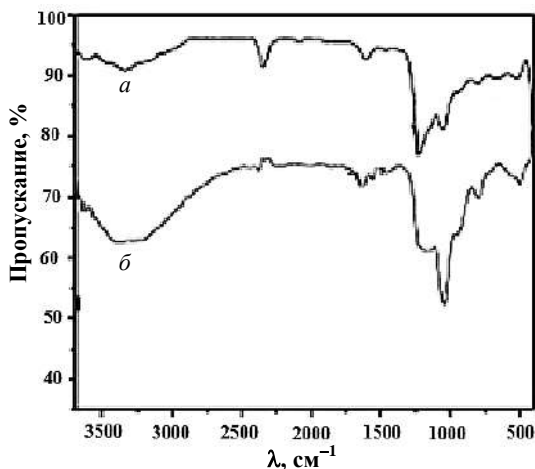
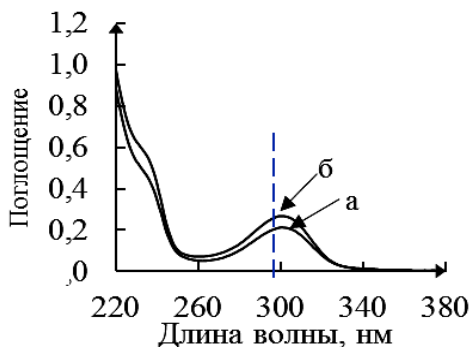


Рис. 3.27. ИК-спектры пленок  $\text{SiO}_2$  (а) и  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$  (б), полученных на ИТО подложках [121]

Полосы поглощения в области частот 3 040 и 1 010  $\text{см}^{-1}$  свидетельствуют о наличии в пленках поверхностной воды. Для упрощения технологической схемы получения пленок  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$  в работе [83] предлагается не использовать этап образования золя  $\text{CeO}_2$  и соль церия  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  с органическим лигандом (салициловой кислотой) сразу вносить в этанольный раствор тетраэтоксисилана (ТЭОС).

Методом УФ и ИК спектроскопии в данной работе установлено, что введение в ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНCOOH--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  тетраэтоксисилана не оказывает влияния на процесс взаимодействия нитрата церия(III) с салициловой кислотой. Так, спектры поглощения ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНCOOH--Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  (рис. 3.28, спектр б) и ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНCOOH--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  (рис. 3.28, спектр а) в УФ области идентичны [141].



**Рис. 3.28.** Спектры поглощения спиртовых растворов:  
*а* –  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНCOOH--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$ ;  
*б* –  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНCOOH--Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$

В ИК спектре высушенного при  $60^\circ\text{C}$  ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНCOOH--Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  нет изменений в области колебаний, характерных для гидратированного нитрата гидросоалицилата церия(III) (табл. 3.10). В ИК спектре данного ПОР появляется большой набор частот в области  $1\,208,4\text{--}460,0\text{ см}^{-1}$ , отнесенных к колебаниям связи  $\text{Si--O--Si}$ , что указывает на формирование в растворе молекулярного каркаса (рис. 3.29), который, согласно литературным данным [1, 136], образуется в результате гидролиза и поликонденсации тетраэтоксисилана.

Таблица 3.10

**Отнесение полос ИК спектров высушенных при  $60^\circ\text{C}$  спиртовых растворов**

Отнесение частот	$\nu$ ПОР ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНCOOH}$ ), $\text{см}^{-1}$	$\nu$ ПОР ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНCOOH--Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ ), $\text{см}^{-1}$ (пленка $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2 = 1$ )
$\nu_{\text{as}}(\text{--OH}) + \nu_{\text{s}}(\text{--OH})$	3 742,5; 3 673,6; 3 445,5; 3 253,1; 3 087,0; 2 983,2	3 742,7; 3 418,6; 2 983,4
$\delta(\text{НОН})$	613,1	615,6
$\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$	1 600,8; 1 568,4	1 601,6; 1 566,4
$\nu_{\text{s}}(\text{C=O})$	1 505,7; 1 446,3; 1 335,8	1 505,7; 1 441,7; 1 338,6



Окончание табл. 3.10

Отнесение частот	$\nu$ ПОР ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH}$ ), $\text{см}^{-1}$	$\nu$ ПОР ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ ), $\text{см}^{-1}$ (пленка $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2 = 1$ )
$\nu$ (–OH), связ.	2 356,7	2 384,6
$\nu$ (–O–NO <sub>2</sub> ), свобод. ион	–	–
$\nu$ (–NO <sub>3</sub> ), связ.	1 335,8; 1 308,9; 1 031,4; 707,4	1 338,6; 1 308,6; 707,7
$\nu$ (C–O) фенола	1 147,6; 1 078,7; 1 031,4	1 148,3; 1 077,0
$\delta$ (C–H) плоские в 1,2–; 1,4– зам. кольца	1 078,7; 930,8	1 077,0; 931,8
$\delta$ (C–H) не плоские в 1,2–; 1,4– зам. кольца	749,6; 776,3; 872,7; 843,4; 821,0	781,7; 751,1; 842,0; 814,6
$\delta$ (OCO)	639,3; 613,1	645,6; 615,6
$\nu$ (Si–O–Si)	–	1 208,4; 1 148,3; 1 077,0
$\nu$ (Si–O–Si)	–	873,0; 842,0; 814,6
$\delta$ (Si–O–Si)	–	460,0 (слаб.)
$\nu_{\text{валентные}}$ ( $\text{CH}_2$ , $\text{CH}_3$ )	–	3 418,6; 2 983,4
$\nu_{\text{деформ}}$ ( $\text{CH}_2$ , $\text{CH}_3$ )	–	1 338,6

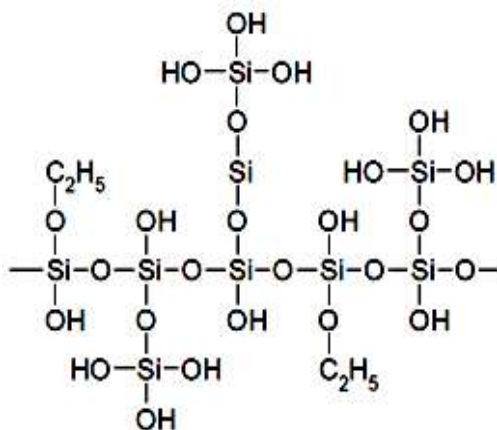
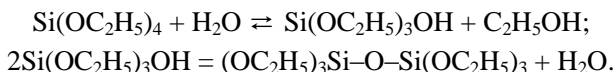
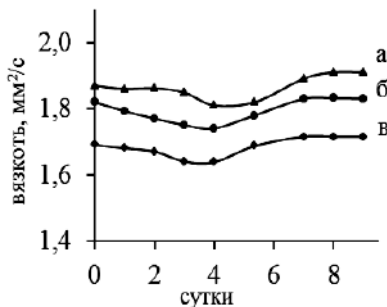


Рис. 3.29. Полимерная сетка тетраэтоксисилана

Таким образом, предполагается, что в ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНCOOH--Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$ , помимо образования нитрата гидрососалицилата церия(III) по реакциям, описанным в разделе 3.2, протекают также реакции, которые можно описать следующими уравнениями:



Введение в ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНCOOH--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  тетраэтоксисилана не приводит к химическим взаимодействиям в растворе, однако влечет за собой уменьшение в нем электростатического взаимодействия между растворенными веществами, на что указывает более низкое значение константы  $A$  уравнения Джонса–Дола (см. главу 2) для ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНCOOH--Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  ( $A = 0,23$ ) по сравнению с ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНCOOH--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  ( $A = 0,72$ ). В результате этого вязкость ПОР с добавлением ТЭОС (рис. 3.30) ниже вязкости ПОР без него [137].



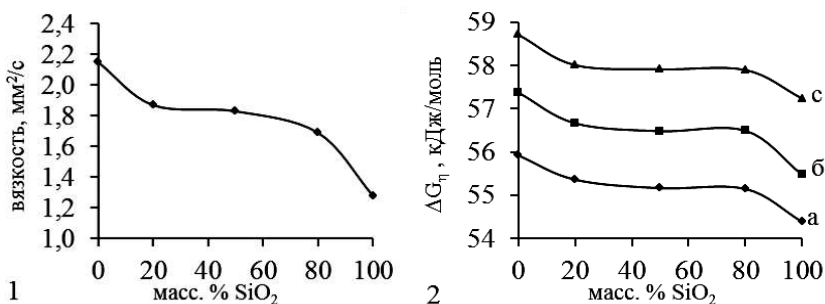
**Рис. 3.30.** Изменение вязкости 0,3 М ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНCOOH--Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  во времени для получения оксидных систем  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$  с содержанием  $\text{CeO}_2$ : а – 80 масс. %; б – 50 масс. %; в – 20 масс. %

Как видно из рис. 3.30, значение вязкости пленкообразующих растворов  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНCOOH--Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$ , независимо от содержания ТЭОС, как и в случае ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНCOOH--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$ , незначительно падает со дня их приготовления.

Снижение значения вязкости ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНCOOH--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  в первые несколько суток связано со снижением электростатического

взаимодействия между растворенными веществами, что подтверждается уменьшением значений константы  $A$  во времени. Данные процессы преобладают над усиливающимися во времени процессами ориентационной поляризации (рост константы  $B$ ), которые приводят к увеличению значения вязкости раствора. На 4-е сутки вязкость ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНCOOH--Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  возрастает, так как в растворе начинают преобладать процессы поликонденсации [138]. Это подтверждается значениями констант скоростей реакций ( $k = 0,1 \cdot 10^{-6} \text{--} 3 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ ) [139], определенными на данном этапе формирования ПОР, которые согласуются с представленными в работе [140] результатами. Как видно из рис. 3.30, на 6–7-е сутки значения вязкости ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНCOOH--Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  стабилизируются в результате наступления равновесия между протекающими процессами, и раствор приобретают пленкообразующую способность.

В работе установлено, что значения вязкости ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНCOOH--Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  уменьшаются с увеличением содержания в их составе ТЭОС (рис. 3.31, 1)



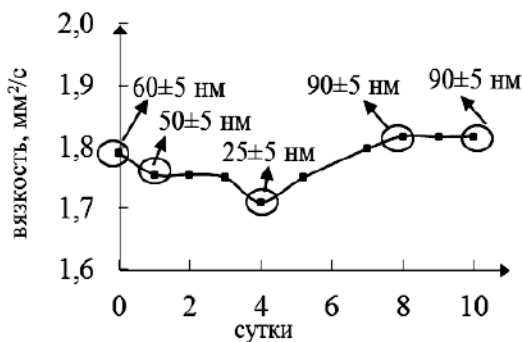
**Рис. 3.31.** Зависимость вязкости (1) и  $\Delta G_n$  вязкого течения ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНCOOH--Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  (2) от содержания ТЭОС в пересчете на  $\text{SiO}_2$  в составе пленки при температуре: а – 20°C; б – 30°C; в – 40°C

При этом наблюдается снижение энергии активации вязкого течения, рассчитанной для ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНCOOH--Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  (рис. 3.31, 2) в день приготовления на основании теории Эйринга [93]. Следовательно, зависимость значения вязкости ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНCOOH--Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  от содержания в них  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$

соотносятся с изменениями энергетических затрат процесса вязкого течения. Это указывает на то, что в растворах с уменьшением содержания соли церия(III) для истечения пленкообразующего раствора необходима более низкая энергия активации локального разрыхления жидкости, видимо, за счет снижения электростатического взаимодействия растворенных веществ между собой и молекулами растворителя, которое приводит и к изменению размера частиц в ПОР.

Размер частиц, определенный спектрофотометрическим методом, указывает на то, что все исследуемые пленкообразующие растворы являются коллоидными. Так, размер частиц в ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНCOOH--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  на 4-е сутки со дня приготовления составляет  $\sim 70$  нм при вязкости ПОР  $\eta \sim 1,86$  мм<sup>2</sup>/с, тогда как в ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНCOOH--Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  при стабилизации значения вязкости на 6-е сутки размер частиц варьирует в диапазоне 57–96 нм при значениях  $\eta$  1,71–1,91 мм<sup>2</sup>/с.

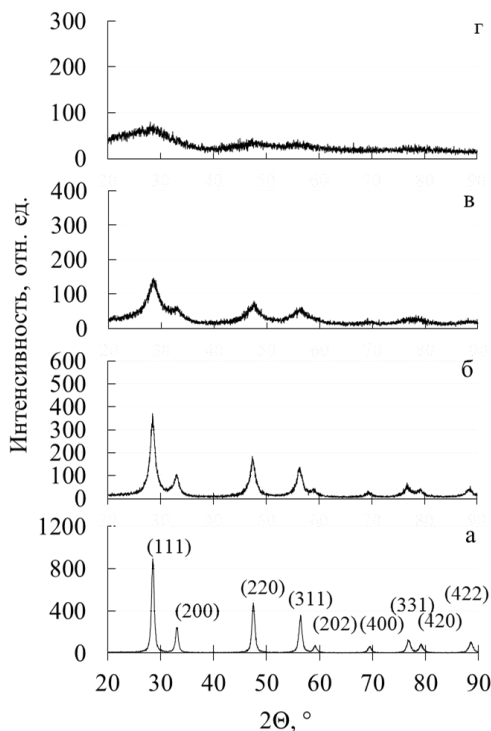
На примере ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНCOOH--Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  показано [141], что изменение размера частиц во времени хорошо соотносится с изменением вязкости раствора (рис. 3.32).



**Рис. 3.32.** Изменение во времени вязкости и размера частиц ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНCOOH--Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  (система  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$  с  $\omega(\text{SiO}_2) = 50$  масс. %)

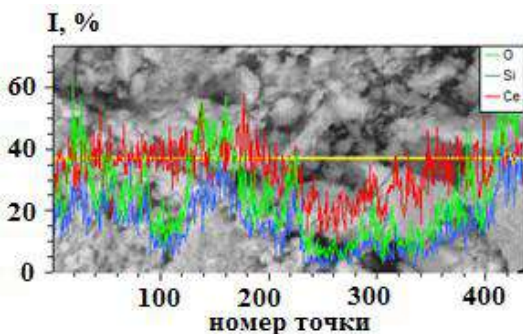
Как уже было рассмотрено ранее, снижение вязкости ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНCOOH--Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  связано со снижением

электростатического взаимодействия между растворенными веществами, что, вероятно, приводит к уменьшению размера частиц в растворе с 60 до 25 нм (см. рис. 3.32). Преобладание процессов поликонденсации начиная с 4-х суток формирования ПОР вызывает не только увеличение их вязкости, но и рост размера частиц до 95 нм (см. рис. 3.32). В работе [141] установлено, что с увеличением содержания ТЭОС в ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНCOOH--Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  размеры частиц в них уменьшаются от 96 нм (ПОР для получения оксидной системы  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$  с  $\omega(\text{SiO}_2) = 20$  масс. %,  $\eta = 1,91 \text{ мм}^2/\text{с}$ ) до 57 нм (ПОР для получения оксидной системы  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$  с  $\omega(\text{SiO}_2) = 80$  масс. %,  $\eta = 1,71 \text{ мм}^2/\text{с}$ ).



**Рис. 3.33.** Рентгенограммы оксидов систем  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$  с содержанием оксида кремния(IV): а – 0 масс. %; б – 20 масс. %; в – 50 масс. %; г – 80 масс. %

Вышеуказанные пленкообразующие растворы с различным содержанием ТЭОС имеют хорошую адгезию к стеклянной и кремниевой подложкам. После термической обработки нанесенных ПОР способами вытягивания или центрифугирования на подложках при температуре 600°C образуются пленки, которые представляют собой смесь оксида церия(IV) кубической модификации структуры флюорита и аморфной фазы оксида кремния(IV) [142], что подтверждается результатами РФА (см. рис. 3.33) и качественного микрорентгеноспектрального анализа (рис. 3.34).



**Рис. 3.34.** Линейное распределение элементов по поверхности образца  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$  ( $\omega(\text{SiO}_2) = 50$  масс. %)

Основными стадиями термической деструкции высушенных при 60°C ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНСООН--Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$ , которые приводят к образованию смеси оксидов  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ , являются удаление молекул гидратной воды, разложение полисилоксанов и нитрата гидросалицилата церия(III) с окислением  $\text{Ce}(\text{III})$  до  $\text{Ce}(\text{IV})$  кислородом воздуха. Данное заключение сделано на основании результатов термического анализа высушенных при 60°C ПОР и анализа кривых графической зависимости уравнения Ерофеева–Колмогорова. Изменение ТГ кривой указывает, что разложение ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНСООН--Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  протекает в два этапа. Как видно из табл. 3.11, первый этап характеризуется одним эндотермическим и двумя экзотермическими эффектами. Эти эффекты характеризуют процесс удаления молекул кристаллизационной

воды [142, 143]. Разрушение межмолекулярных связей подтверждается низкими ( $< 20$  кДж/моль) значениями энергий активации процессов, протекающих на данном этапе в исследуемых высушенных ПОР (см. табл. 3.11). Согласно литературным данным, в рассматриваемом интервале температур из высушенного ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНCOOH--Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  могут также удаляться молекулы воды, образуемые в результате конденсации по  $\text{--ОН}$  группам силанольных групп [1].

Таблица 3.11

**Результаты термического анализа высушенных при 60°C ПОР**

ПОР	Этап	$T$ , °C	$T$ , °C (тепловой эффект)	$E_a$ , кДж/моль
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНCOOH--Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$	I	60–240	114,6 (– Q)	20,8 ( $T_m = 223,8^\circ\text{C}$ )
			169,5 (+ Q)	
			223,8 (+ Q)	
	II	240–600	301,6 (+ Q)	91,9 ( $T_m = 301,6^\circ\text{C}$ )

*Примечание.* (– Q) – эндотермический и (+ Q) – экзотермический эффекты.

На втором этапе, в интервале температур 240–600°C, в ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНCOOH--Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  происходит разложение нитрата гидросолицилата церия(III), а также полисилоксанов, образуемых в ПОР за счет реакций гидролиза и поликонденсации ТЭОС. Энергия активации, определенная по методу Метцгера–Горовица для данного температурного интервала, имеет значение (см. табл. 3.11), характерное для разрушения химических связей в соединениях. На данном этапе процессы разложения сопровождаются окислением и удалением продуктов разложения  $\text{CeОНC}_6\text{H}_4\text{ОНCOONO}_3$  и полисилоксанов, а также окислением  $\text{Ce(III)}$  до  $\text{Ce(IV)}$  кислородом воздуха. Разделить данные процессы не представляется возможным, так как на термограмме наблюдается один экзотермический эффект [139]. Температура формирования оксидной системы  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$  в  $\sim 1,4$  раза выше температуры образования  $\text{CeO}_2$  и составляет 600°C.

Для получения пленок  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ , как и в случае пленок  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ , в качестве ПОВ предлагается использовать соли металлов: хлорид олова(II) [123–125] или олова(IV) [126, 127],  $\text{CeCl}_3$  [124],  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  [125],  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  [123, 126] и предварительно пептизированные в  $\text{HNO}_3$

смеси частиц  $\text{CeO}_2$  и  $\text{SnO}_2$ , синтезированные методом быстрого осаждения  $\text{NH}_3$  (pH 9) из растворов  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  и  $\text{SnCl}_2$  соответственно [126, 127]. Для осаждения ПОР на подложки применяют способы центрифугирования [123] и вытягивания [124–127]. Так, в работе [124] пленки  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$  ( $\omega(\text{CeO}_2) = 0\text{--}10$  ат. %) предлагается получать способом вытягивания из ПОР на основе хлоридов олова(II) и церия(III) при последующей термической обработке (сушке 1 ч –  $80^\circ\text{C}$ , 20 мин –  $150^\circ\text{C}$ , 10 мин –  $80^\circ\text{C}$  и отжиге в диапазоне температур  $400\text{--}600^\circ\text{C}$ ), которая, по мнению авторов, должна приводить к формированию однородных покрытий.

Пленкообразующий раствор готовят в виде золя. Сначала кристаллогидраты  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{CeCl}_3$  растворяют в 20 мл этанола. Полученную смесь выдерживают при температуре  $100^\circ\text{C}$  на магнитной мешалке 8 ч и после этого оставляют на 2 сут. при комнатной температуре до образования прозрачного золя. Полученный золь методом вытягивания наносят на керамическую подложку и подвергают термической обработке. Недостатком данного раствора является то, что из него получают пленки, на поверхности которых наблюдается большое количество трещин [124].

Авторами работы [125], которые придерживаются такого же метода приготовления ПОР и порядка термической обработки покрытий на поверхности стеклянной подложки, получены пленки  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ . Температурная обработка пленок на подложках включает выдержку в сушильном шкафу с чередованием двух основных режимов: 10 мин при  $100^\circ\text{C}$ ; 15 мин при  $300^\circ\text{C}$ . Отличительным признаком состава ПОР по сравнению с работой [124] является то, что вместо  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  использовалась соль  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Полученные пленки  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$  с толщиной  $(500 \pm 50)$  нм также имеют трещины на поверхности.

Для формирования нерастресканных пленок  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$  с толщиной 60–370 нм [128] предлагается использовать ПОР, приготовленные по методу Печини растворением лимонной кислоты и  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  (раствор 1) и  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7\text{Sn}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (раствор 2) в этиленгликоле при  $70^\circ\text{C}$  и постоянном перемешивании. Схема получения пленок этим методом приведена на рис. 3.35. Авторами данной работы показано, что формирование оксидов происходит при высушивании ПОР на подложке 70 мин при  $110^\circ\text{C}$  и отжиге 30–120 мин при  $500\text{--}580^\circ\text{C}$ .



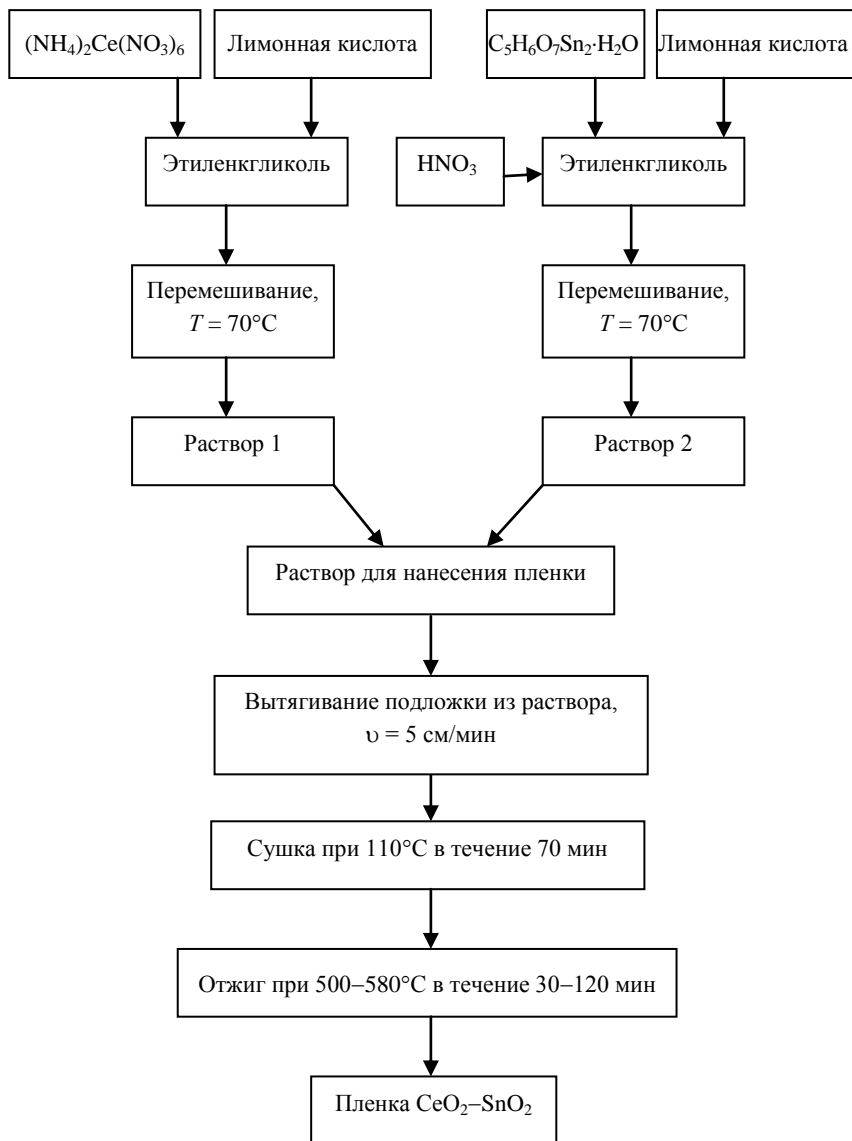


Рис. 3.35. Схема приготовления пленок  $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$  методом Печини [128]

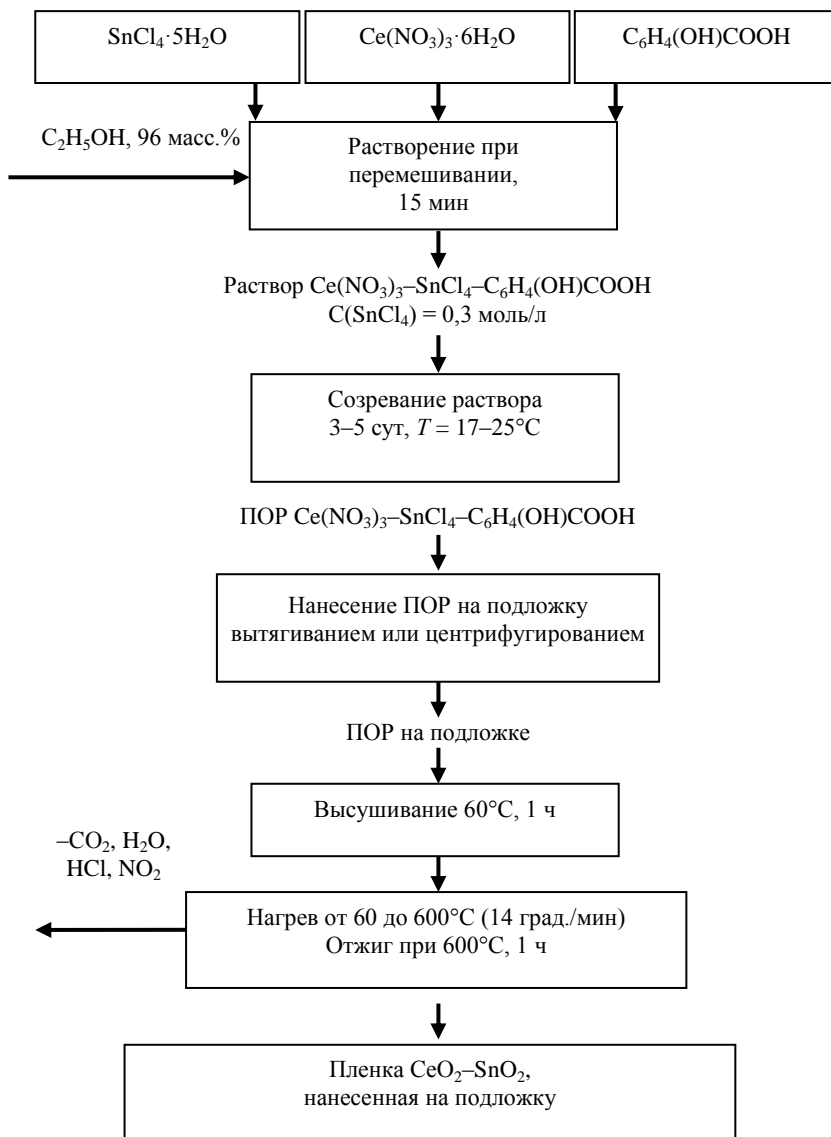
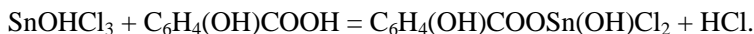
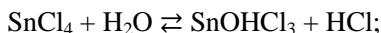
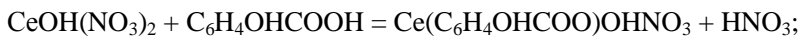


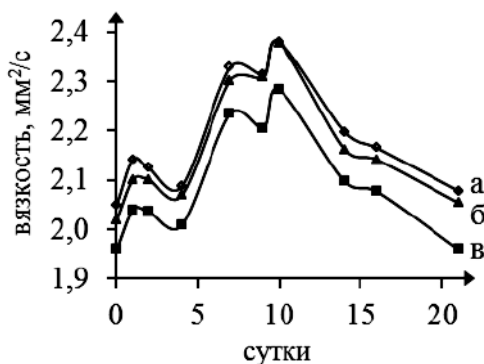
Рис. 3.36. Схема получения пленок  $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$  из ПОР [83]

При температуре 600°C образуются пленки  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$  из ПОР на основе  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--SnCl}_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$  [83]. Схема получения этих пленок представлена на рис. 3.36.

После растворения всех компонентов раствора приобретение им пленкообразующей способности достигается за счет протекающих в нем реакций. Авторы работы [83] на основании ИК спектров растворов и литературных данных [14] утверждают, что в ПОР протекают следующие реакции:



Введение хлорида олова(IV) приводит к изменению характера кривой зависимости вязкости ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--C}_2\text{H}_5\text{OH}$  от времени. Как видно из рис. 3.37, кривые изменения вязкости ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--SnCl}_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$  во времени имеют одинаковый характер независимо от содержания хлорида олова(IV): растворы приобретают максимальное значение вязкости на 10-е сутки со дня приготовления, в дальнейшем их вязкость уменьшается [143].



**Рис. 3.37.** Изменение вязкости ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH--SnCl}_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$  во времени для получения оксидных систем  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$  с содержанием  $\text{CeO}_2$ :  
а – 80 масс. %; б – 50 масс. %; в – 20 масс. %

Изменение значений констант Джонса–Дола во времени (табл. 3.12) соотносится с изменением вязкости растворов [144]. Так, увеличение вязкости ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНCOOH--SnCl}_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  связано с возрастанием сил электростатического взаимодействия между растворенными веществами, что подтверждается ростом значения константы  $A$  (табл. 3.12), тогда как снижение вязкости ПОР может быть вызвано преобладанием процессов разрушения межмолекулярных связей между молекулами растворителя под действием растворенных веществ: наблюдается рост отрицательного значения константы  $B$  (табл. 3.12).

Таблица 3.12

Значения констант Джонса–Дола спиртового ПОР

Сутки	ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНCOOH--SnCl}_4$	
	$A$	$B$
0	1,03	–1,60
1	1,13	–1,36
2	1,25	–1,69
3	1,10	–1,51
4	1,14	–1,58

Из табл. 3.12 видно, что уменьшение значения константы  $A$  сопровождается увеличением константы  $B$ . Возможно, конкуренция между электростатическими процессами в ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНCOOH--SnCl}_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  приводит к тому, что даже в течение 21 суток их вязкость не стабилизируется [143]. Экспериментально установлено, что пленки  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$  из исследуемых ПОР могут быть получены уже на 4-е сутки со дня их приготовления.

При термической деструкции высушенного ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_6\text{H}_4\text{ОНCOOH--SnCl}_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{ОН}$  на ТГ кривой термограммы в интервале  $240\text{--}600^\circ\text{C}$  наблюдается два этапа его разложения (рис. 3.38), которые характеризуются четырьмя экзотермическими эффектами (табл. 3.13).

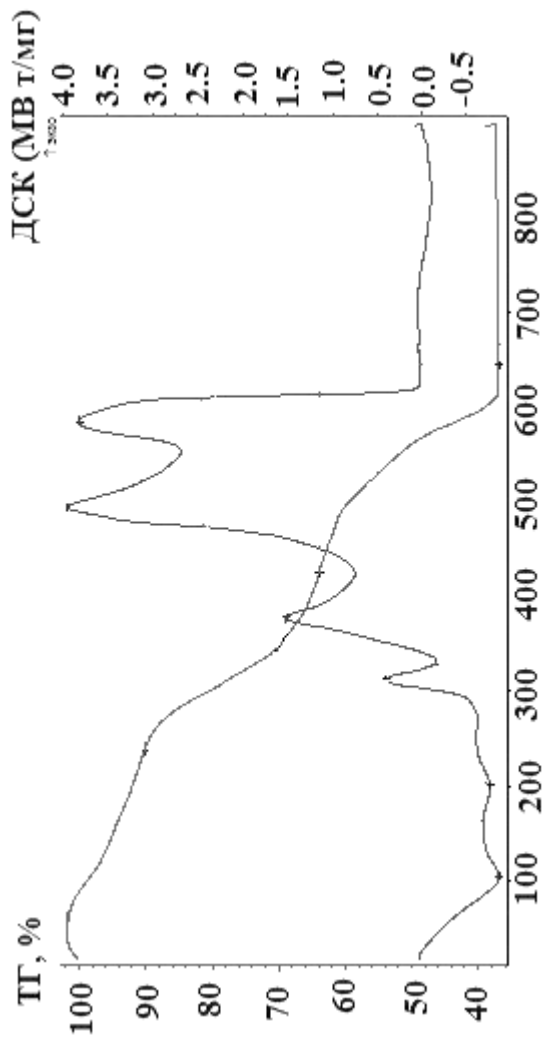


Рис. 3.38. Термограмма высушенного ПОР  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{OHCOOH-SnCl}_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (50 мас. %  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )

Таблица 3.13

## Результаты термического анализа высушенного при 60°C ПОР

ПОР	Этап	$T, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{C}$ (тепловой эффект)	$E_a$ , кДж/моль
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> – C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ОНСООН– SnCl <sub>4</sub> – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ОН	I	60–240	105,2 (– Q)	20,55
			201,1 (– Q)	( $T_m = 201,1^\circ\text{C}$ )
	II	240–425	313,0 (+ Q)	91,72
			378,4 (+ Q)	( $T_m = 378,4^\circ\text{C}$ )
	III	425–600	495,1 (+ Q)	128,49
			584,9 (+ Q)	( $T_m = 584,9^\circ\text{C}$ )

Примечание. (– Q) – эндотермический и (+ Q) – экзотермический эффекты.

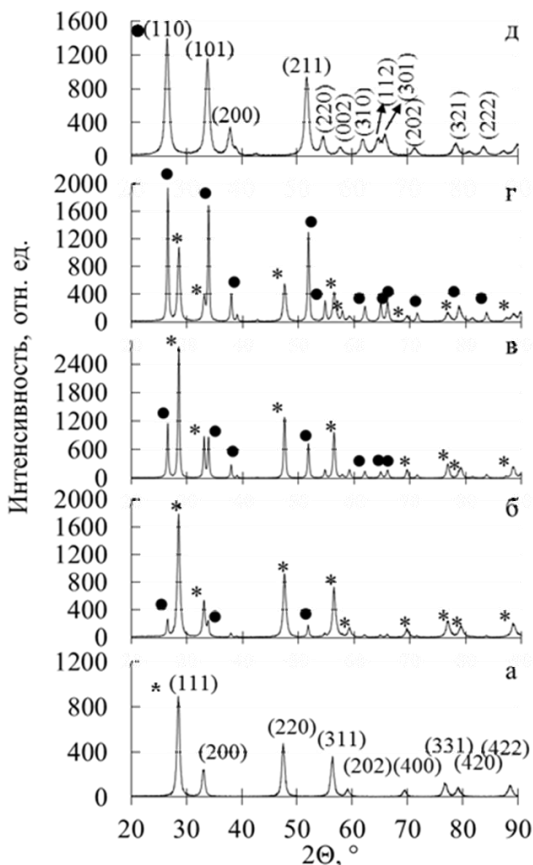
Первая температурная область изменения массы связана с удалением адсорбированной воды и спирта. Энергия активации, характеризующая процессы, протекающие на данном этапе, указывает на физическую природу связанных частиц (см. табл. 3.13).

При температуре выше 240°C разлагается нитрат гидроксосалицилат церия(III) с экзоэффектами, указывающими на присутствие процессов окисления органического лиганда. При более высокой температуре начинает разлагаться хлорид гидроксосалицилата олова(IV). Разложение ПОР завершается при температуре 600°C.

По данным РФА, термическая деструкция высушенного ПОР Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ОНСООН–SnCl<sub>4</sub>–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН завершается образованием смеси оксида церия(IV) структуры флюорита с оксидом олова(IV) структуры рутила в заданном соотношении (рис. 3.39) [145].

Этим методом образуются пленки CeO<sub>2</sub>–SnO<sub>2</sub> толщиной до 100 нм и показателем преломления не более 2,00.

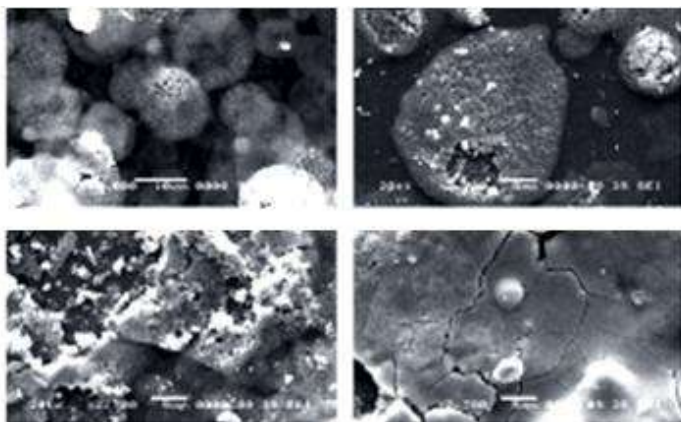
Среди физических методов синтеза для получения пленок CeO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> и CeO<sub>2</sub>–SnO<sub>2</sub> предлагается использовать методы электронно-лучевого испарения и радиочастотного магнетронного распыления. Для получения 100 нм пленок CeO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> проводят испарение предварительно спрессованных в таблетки и отожженных в течение 2 ч при 1450°C смесей порошков оксидов кремния(IV) и церия(IV) при давлении  $2,7 \cdot 10^{-2}$  Па в токе O<sub>2</sub> с Ag при ионном токе 100 мА/см<sup>2</sup> [129]. Пленки CeO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>, полученные этими методами, как и из пленкообразующих растворов, характеризуются низкой степенью кристалличности. Максимальное значение показателя преломления достигается  $\approx 1,90$  при использовании исходных систем состава CeO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> (20–35 ат. %).



**Рис. 3.39.** Рентгенограммы оксидов систем  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$  с содержанием  $\text{SnO}_2$ : а – 0 масс. %; б – 20 масс. %; в – 50 масс. %; г – 80 масс. %; д – 100 масс. %

Пленки  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$  с толщиной, не превышающей 10 нм, получают последовательным электронно-лучевым испарением металлического церия на подложку в токе  $\text{O}_2$  при давлении  $5 \cdot 10^{-5}$  Па и металлического олова при  $247^\circ\text{C}$  [130, 131]. В качестве мишени, как и в методе радиочастотного магнетронного испарения, используют  $\text{CeO}_2$ , покрытый оболочкой Sn. Полученные при давлении  $6 \cdot 10^{-1}$  Па и мощности 20–30 Вт в атмосфере аргона пленки  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$  с толщиной  $\sim 7$  нм представляют собой твердые растворы  $\text{Sn}_x\text{CeO}_2$  [132, 133].

Среди комбинированных методов синтеза для получения тонких пленок  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$  применяют метод *пиролиза*. В работе [134] предложено проводить распыление спиртового раствора на основе  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_{13}\text{Si}$  на нагретые до  $400^\circ\text{C}$  ИТО и ФТО подложки, что приводит к образованию пленок толщиной 566–597 нм. Как видно из рис. 3.40, получить равномерные покрытия  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$  этим методом не удастся. Кроме того, пленки имеют трещины.



**Рис. 3.40.** Морфология пленок  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ , полученных методом пиролиза[91]

Таким образом, показано, что для синтеза пленок  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$  и  $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$  практически не применяются такие методы, как электроосаждение из растворов, плазменные технологии, резистивное и взрывное испарение, что, возможно, связано с рядом трудностей: выбором оптимального потенциала совместного осаждения оксида церия(IV) с оксидами кремния(IV) или олова(IV), определением оптимальных условий осаждения и низкой воспроизводимостью состава синтезируемых покрытий.

Среди рассмотренных методов синтеза наибольший интерес представляет метод получения пленок из ПОР, позволяющий получать однородные смеси с высокой пленкообразующей способностью и синтезировать пленки  $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$  в широком диапазоне соотношения оксидов без необходимости использования сложного оборудования и создания вакуума. Однако большинство известных в настоящее время



составов ПОР, которые используются для получения покрытий  $\text{CeO}_2$ – $\text{SiO}_2$ , требует создания высокощелочной среды (pH 9) [120, 122], а предлагаемые ПОР на основе солей церия и олова не всегда позволяют получать однородные пленки  $\text{CeO}_2$ – $\text{SnO}_2$  без трещин.

### Литература к главе 3

1. *Верецагин В.И., Козик В.В., Сырякин В.И. и др.* Полифункциональные неорганические материалы на основе природных и искусственных соединений. Томск : Изд-во Том. ун-та, 2002. 359 с.
2. *Кутюлин С.А., Чернобровкин Д.И.* Пленочное материаловедение редкоземельных соединений. М. : Металлургия, 1981. 175 с.
3. *Максимчук Н.В., Шмырева А.Н., Борисов А.В.* Свойства и практическое применение нанокристаллических пленок оксида церия // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2010. № 5-6. С. 54–59.
4. *Гартманова М., Навратил В., Буришкова В., Кундрацек Ф., Мансилла К.* Влияние кристаллографической структуры на электрические и механические характеристики пленок  $\text{CeO}_2$ , допированных  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  // Электрохимия. 2011. Т. 47, № 5. С. 539–551.
5. *Zhou Z., Flutzani-Stephanopoulos M., Saltburg H.* Decoration with ceria nanoparticles activates inert gold island/film surfaces for the Co oxidation reaction // Journal of catalysis. 2011. Vol. 280. P. 255–263.
6. *Chong Geol Kim, Kwan Pyo Kim, Ju Bong Lee, Ki Pyung Han, Chong Yun Park, Hyun Duck Jang.* Growth and analysis of  $\text{CeO}_2$  thin films on Si(111) substrate prepared by electron beam evaporation // Journal of the Korean Physical Society. 1998. Vol. 32, № 1. P. 64–70.
7. *Durrani S.M.A., Al-Kuhaili M.F., Bakhtari I.A.* Carbon monoxide gas-sensing properties of electron-beam deposited cerium oxide thin films // Sensors and Actuators B: Chemical. 2008. Vol. 134. P. 934–939.
8. *Huang M.Q., Geerk J., Massing S., Meyer O., Reiner H., Linker G.* Textured  $\text{CeO}_2$  buffer layers on amorphous substrates by ion beam assisted deposition // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 1999. Vol. 148. P. 793–797.
9. *Kanakaraju S., Mohan S., Sood A.K.* Optical and structural properties of reactive ion beam sputter deposited  $\text{CeO}_2$  films // Thin Solid films. 1997. Vol. 305. P. 191–195.
10. *Mansilla C.* Structure, microstructure and optical properties of cerium oxide thin films prepared by electron beam evaporation assisted with ion beams // Solid state Sciences. 2009. Vol. 11. P. 1456–1464.
11. *Anwar M.S., Shalendra Kumar, Faheem Ahmed, Nishat Arshi, Yong Jun Seo, Chan Gyu Lee, Bon Heun Koo.* Study of nanocrystalline ceria thin films deposited by e-beam technique // Current Applied physics. 2011. Vol. 11. P. s301–s304.
12. *Naomichi Sakamoto, Tomoyasu Inoue, Kazuhiro Kato.* Growth of  $\text{CeO}_2$  films on glass substrates using electron-beam-assisted evaporation // Crystal growth design. 2003. Vol. 3, № 2. P. 115–116.
13. *Logothetidis S., Patsalas P., Charitidis C.* Enhanced catalytic activity of nanostructured cerium oxide films // Materials Science and Engineering C. 2003. Vol. 23. P. 803–806.

14. Narasimha Rao K., Shivlingappa L., Mohan S. Studies on single layer CeO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> films deposited by rotating crucible electron beam evaporation // Materials Science and Engineering B. 2003. Vol. 98. P. 38–44.
15. Holgado J.P., Munuera G., Espinos J.P., Gonzalez-Eltipe A.Rr. XPS study of oxidation processes of CeO<sub>x</sub> defective layers // Applied surface Science. 2000. Vol. 158. P. 164–171.
16. Develos K.D., Kusumoki M., Mukaido M., Ohshima S. Effect of deposition rate on the surface morphology of CeO<sub>2</sub> films deposited by pulsed laser deposition // Physica. 1999. Vol. 320. P. 21–30.
17. Mei-Ya Li, Zhong-Lie Wang, Shou-Shan Fan, Qing-Tai Zhao, Guang-Cheng Xiong. Structural characteristic and the control of crystallographic orientation of CeO<sub>2</sub> thin films prepared by laser ablation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 1998. Vol. 135. P. 535–539.
18. Balakrishnan G.A., Tripura Sundari S., Kuppusami P., Chandra Mohan P., Srinivasan M.P., Mohandas E., Ganesan V., Sastikumar D. A study of microstructural and optical properties of nanocrystalline ceria thin films prepared by pulsed laser deposition // Thin Solid Films. 2011. Vol. 519. P. 2520–2526.
19. Trtik V., Aguiar R., Sanchez F., Ferrater C., Varela M. Study of the epitaxial growth of CeO<sub>2</sub> (001) on yttria-stabilized zirconia / Si(001) // Journal of Crystal Growth. 1998. Vol. 175. P. 175–184.
20. Shi D.Q., Ionescu M., Silver T.M., Dou S.X. Relationship between epitaxial deposition and growth modes of CeO<sub>2</sub> films // Physica C. 2003. Vol. 384. P. 475–481.
21. Cossarutto L., Chaoui N., Millon E., Muller J.F., Lambert J., Alnot M. CeO<sub>2</sub> thin films on Si(100) obtained by pulsed laser deposition // Applied Surface Science. 1998. Vol. 126. P. 352–355.
22. Lappalainen J., Kek D., Tuller H.L. High carrier density CeO<sub>2</sub> dielectrics – implications for MOS devices // Journal of the European Ceramic Society. 2004. Vol. 24. P. 1459–1462.
23. Hirschauer B., Chiaia G., Gothelid M., Karlsson U.O. Studies of highly oriented CeO<sub>2</sub> films grown on Si(111) by pulsed laser deposition // Thin Solid Films. 1999. Vol. 348. P. 3–7.
24. Wang R., Pan S., Zhou Y., Zhou G., Liu N., Xie K., Lu H. Fabrication and characteristics of CeO<sub>2</sub> films on Si(100) substrates by pulsed laser deposition // Journal of Crystal Growth. 1999. Vol. 200. P. 505–509.
25. Kang J., Liu X., Lian G., Zhang Z., Xiong G., Guan X., Han R., Wang Y. Crystal-orientation controlled epitaxial CeO<sub>2</sub> dielectric thin films on Si(100) substrates using pulsed laser deposition // Microelectronic Engineering. 2001. Vol. 56. P. 191–194.
26. Nagaraju P., Vijayakumar Y., Phase D.M., Choudary R.J., Ramana Reddy M.V. Microstructural, optical and gas sensing characterization of laser ablated nanostructured ceria thin films // J Mater Sci: Mater Electron. 2016. Vol. 27. P. 651–658.
27. Rong-Ping Wang, Shao-Hua Pan, Yue-Liang Zhou. Stress reduction by ion bombardment in CeO<sub>2</sub> films // Solid State Communications. 2000. Vol. 114. P. 613–616.
28. Balakrishnan G., Sudhakara P., Abdul Wasy, Ha Sun Ho, Shin K.S., Song J.I. Epitaxial growth of cerium oxide thin films by pulsed laser deposition // Thin Solid Films. 2013. Vol. 546. P. 467–471.
29. Kamitani Ai., Wakana H., Ogawa A., Adachi S., Higuchi K., Yamamoto H., Tanabe K. CeO<sub>2</sub> insulating films for application to high-temperature superconducting digital devices // J. Mater. Res. 2006. Vol. 21, № 1. P. 263–269.

30. Rong-ping Wang, Shao-hua Pan, Yue-liang Zhou, Guang-wen Zhou, Ning-ning Liu, Kan Xie, Hui-bin Lu. Fabrication and characteristics of CeO films on Si(100) substrates by pulsed laser deposition // *Journal of Crystal Growth*. 1999. Vol. 200. P. 505–509.
31. Булгаков А.В. и др. Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество. Новосибирск : Ин-т теплофизики СО РАН, 2009. 462 с.
32. Jun Ho Kim, Jaeun Yoo, Dojun Youm. Textures of CeO<sub>2</sub> films grown on biaxially textured Pt<sub>0,7</sub>Pd<sub>0,3</sub> substrates // *Thin Solid Films*. 1999. Vol. 349. P. 56–60.
33. Spankova M., Vavra I., Gazi S., Machajdik D., Chromik S., Frohlich K., Hellemans L., Benacka S. Growth and recrystallization of CeO<sub>2</sub> thin films deposited on R-plane sapphire by off-axis Rf sputtering // *Journal of Crystal Growth*. 2000. Vol. 218. P. 287–293.
34. Varshney M., Sharma A., Kumar R., Verma K.D. Swift heavy ion irradiation induced nanoparticle formation in CeO<sub>2</sub> thin films // *Nuclear instruments and methods in physics research B*. 2011. Vol. 269. P. 2786–2791.
35. Kossoy A., Nair J.P., Wachtel E., Lubomirsky I., Fleig J., Maier J. Room temperature phase transition in CeO<sub>2</sub> nanocrystalline films // *Journal of Electroceramics*. 2004. Vol. 13. P. 605–608.
36. Мауссел Л. Технология тонких пленок. М. : Сов. радио, 1977. 768 с.
37. Гольман Е.К., Разумов С.В., Тумаркин А.В. Получение пленок оксида церия методом ВЧ магнетронного распыления // *Письма в ЖТФ*. 1999. Т. 25, вып. 11. С. 47–56.
38. Бешенков В.Г., Знаменский А.Г., Марченко В.А. Эпитаксиальный рост CeO<sub>2</sub> на кремнии и распределение концентраций элементов на границе раздела // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2008. № 9. С. 31–34.
39. Ha-Yong Lee, Sun-Il Kim, Young-Pyo Hong, Young-Cheol Lee, Yong-Hwan Park, Kyung-Hyun Ko. Controlling the texture of CeO<sub>2</sub> films by room temperature RF magnetron sputtering // *Surface and coating technology*. 2003. Vol. 173. P. 224–228.
40. Han Wook Song, Chang Seung Lee, Dong Goo Kim, Kwahgsoo No. Characterization of CeO<sub>2</sub> thin films as insulator of metal ferroelectric insulator semiconductor (MFSI) structures // *Thin Solid Films*. 2000. Vol. 368. P. 61–66.
41. Linker G., Smithey R., Geerk J., Ratzel F., Schneider R., Zaitsev A. The growth of ultra-thin epitaxial CeO<sub>2</sub> films on r-plane sapphire // *Thin Solid Films*. 2005. Vol. 471. P. 320–327.
42. Chen M.Y., Zu X.T., Xiang X., Zhang H.L. Effects of ion irradiation and annealing on optical and structural properties of CeO<sub>2</sub> films on sapphire // *Physica B*. 2007. Vol. 389. P. 263–268.
43. Soo Kiet Chuah, Kuan Yew Cheong, Zainovia Lockman, Zainuriah Hassan. Effect of post-deposition annealing temperature on CeO<sub>2</sub> thin film deposited on silicon substrate via RF magnetron sputtering technique // *Materials science in semiconductor processing*. 2011. Vol. 14. P. 101–107.
44. Kossoy A., Frenkel A.I., Feldman Y., Wachtel E., Milner A., Lubomirsky I. The origin of elastic anomalies in thin films of oxygen deficient ceria, CeO<sub>2-x</sub> // *Solid State Ionics*. 2010. Vol. 181. P. 1473–1477.

45. Murugan R., Vijayaprasath G., Ravi G. The influence of substrate temperature on the optical and micro structural properties of cerium oxide thin films deposited by RF sputtering // *Superlattices and Microstructures*. 2015. Vol. 85. P. 321–330.
46. Murugan R., Vijayaprasath G., Mahalingam T., Ravi G. Room temperature ferromagnetism of Ni doped cerium oxide single crystalline thin films deposited by using rf magnetron sputtering // *Materials Letters*. 2016. Vol. 162. P. 71–74.
47. Guhel Y., Toloshniak T., Bernard J., Besq A., Coq Germanicus R., El Fallah J., Pesant J.C., Descamps P., Boudart B. Rapid thermal annealing of cerium dioxide thin films sputtered onto silicon (111) substrates: Influence of heating rate on microstructure and electrical properties // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015. Vol. 30. P. 352–360.
48. Toloshniak T., Guhel Y., Bernard J., Besq A., Marinel S., Boudart B. Impact of microwave annealing on CeO<sub>2</sub> thin films sputtered on (111) Si // *Materials Research Bulletin*. 2015. Vol. 70. P. 712–718.
49. Murugan R., Vijayaprasath G., Mahalingam T., Hayakawa Y., Ravi G. Effect of rf power on the properties of magnetron sputtered CeO<sub>2</sub> thin films // *J. Mater Sci: Mater Electron*. 2015. Vol. 26. P. 2800–2809.
50. Iordanova I., Popova L., Aleksandrova P., Beshkov G., Vlahkov E., Mirchev R., Blagoev B. X-ray investigation of annealed CeO<sub>2</sub> films prepared by sputtering on Si substrates // *Thin Solid Films*. 2007. Vol. 515. P. 8078–8081.
51. Ha-Yong Lee, Young-Cheol Lee, Young-Pyo Hong, Kyung-Hyun Ko. Interfacial reactions between RF sputtered CeO<sub>2</sub> film and Si(100) substrate // *Applied Surface Science*. 2004. Vol. 228. P. 164–168.
52. Померанцева Е.А. Способы получения и функциональные свойства одномерных систем: методические материалы [Электронный ресурс] / под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: 2011. 69 с. URL: [http://www.nanometer.ru/2009/11/29/12595213427068/PROP\\_FILE\\_files\\_14/П\\_1.1.5\\_Спецпрак\\_Получение+и+свойства+одномерных+систем.pdf/2\(02\)2014](http://www.nanometer.ru/2009/11/29/12595213427068/PROP_FILE_files_14/П_1.1.5_Спецпрак_Получение+и+свойства+одномерных+систем.pdf/2(02)2014) (дата обращения: 15.09.2016).
53. Besra L., Liu M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD) // *Progress in Materials Science*. 2007. Vol. 52. P. 1–61.
54. Власова Н.Н., Головова Л.П., Стукалина Н.Г. Адсорбция фолиевой кислоты на поверхности нанокристаллического диоксида церия // *Поверхность*. 2014. Вып. 6 (21). С. 39–46.
55. Panigrahi S., Bhattacharjee S., Besra L., Singh B.P., Sinha S.P. Electrophoretic deposition of doped ceria: Effect of solvents on deposition microstructure // *Journal of the European Ceramic Society*. 2010. Vol. 30. P. 1097–1103.
56. Yang L., Pang X., Fox-Rabinovich G., Veldhuis S., Zhitomirsky I. Electrodeposition of cerium oxide films and composites // *Surface and Coatings Technology*. 2011. Vol. 206. P. 1–7.
57. Heavens N. Electrophoretic deposition as a processing route for ceramics // *Advanced ceramic processing and technology* / G.P. Binner, ed. Park Ridge, NJ : Noyes Publications, 1990. Vol. 1. P. 255–283.
58. Zhitomirsky I., Petric A. Electrolytic and electrophoretic deposition of CeO<sub>2</sub> films // *Materials Letters*. 1999. Vol. 40. P. 263–268.

59. Борисенко А.И., Новиков В.В., Приходько Н.Е. и др. Тонкие неорганические пленки в микроэлектронике. Л. : Наука, 1972. 114 с.
60. Murgulescu I.G., Costenu E. Proc. 2<sup>nd</sup> Collog. Thin Films. Budapest, 1968. 449 p.
61. Breinlich C., Essen J.M., Barletta E., Wandelt K. Growth structure and electronic properties of ultrathin cerium oxide films grown on Pt(111) // Thin Solid Films. 2011. Vol. 519. P. 3752–3755.
62. Серебренников В.В., Якунина Г.М., Козик В.В. и др. Редкоземельные элементы и их соединения в электронной технике. Томск : Изд-во Том. ун-та, 1979. 143 с.
63. Суйковская Н.В. Химические методы получения тонких пленок. Л. : Химия, 1971. 230 с.
64. Capiomont Y., Nguyen-Van-Dang, Massenet O., Chakraverty B.K. Electrical conductivity in EuO films with large excess of europium // Solid State Commun. 1972. Vol. 10. № 8. P. 679–683.
65. Трушников Л.В., Соколов В.В., Баковец В.В., Веснин Ю.И., Пивоваров Т.Д. Получение наноразмерных оксидов церия, меди, кобальта и никеля // НАНО 2007 : сборник Второй всероссийской конференции по наноматериалам. Новосибирск : Изд-во Новосиб. гос. ун-та, 2007. С. 248
66. Ciontea L., Ristoiu T., Mos R.B., Nasui M., Petrisor Jr. T., Gabor M.S., Mancini A., Ruffoloni A., Celentano G., Petrisor T. Epitaxial growth of CeO<sub>2</sub> thin films on cube textured NiW substrate using a propionate-based metalorganic deposition (MOD) method // Materials Chemistry and Physics. 2012. Vol. 133. P. 772–778.
67. Stewart E., Bhuiyan M.S., Sathyamurthy S., Paranthaman M. Studies of solution deposited cerium oxide thin films on textured Ni-alloy substrates for YBCO super-conductor // Materials Research Bulletin. 2006. Vol. 41. P. 1063–1068.
68. Morlens S., Ortega L., Rousseau B., Phok S., Deschanvre J.L., Chaudouet P., Odier P. Use of cerium ethylhexanoate solutions for preparation of CeO<sub>2</sub> buffer layers by spin coating // Materials Science and Engineering. 2003. Vol. 104. P. 185–191.
69. Du P., Wang S.S., Chen H., Chen H., Wang Z., Sun J.C., Han Z., Schmidt W., Neumuller H.W. Microstructure and texture evolution of CeO<sub>2</sub> buffer layers prepared via dip-coating sol-gel method on IBAD-YSZ. Hastelloy substrates // Physica C. 2007. P. 580–583.
70. Verma A., Bakhshi A.K., Agnihotry S.A. Effect of citric acide on properties of CeO<sub>2</sub> films for electrochromic windows// Solar Energy Materials and Solar Cells. 2006. Vol. 90. P. 1640–1655.
71. Chen S., Wang S.S., Shi K., Liu Q., Han Z. Biaxially textured CeO<sub>2</sub> seed layers and thin films on Ni substrates bychemical solution deposition using inorganic cerium nitrate as a precursor // Physica. 2005. Vol. 419. P. 7–12.
72. Ozer N. Optical properties and electrochromic characterization of sol-gel deposited ceria films // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2001. Vol. 68. P. 391–400.
73. Новиков В.В. // Вопросы радиоэлектроники, сер. ТПО. 1971. Вып. 1. С. 34.
74. Mazdiyani K.C., Hunch C.T. Conferent jornecs etudes Solid. firemen devises: Discus. Paris, 1967. 28 c.
75. Jin L.H., Feng J.Q., Yu Z.M., Li C.S., Zhang S.N., Wang Y., Wang H., Zhang P.X. Evolution of precursor in the epitaxial CeO<sub>2</sub> films grown by chemical solution deposition // Journal of the European Ceramic Society. 2015. Vol. 35. P. 927–934.

76. Petit S., Morlens S., Yu Z., Luneau D., Pilet G., Soubeyroux J.L. et al. Synthesis and thermal decomposition of a novel zirconium acetato-propionate cluster: [Zr12] // Solid State Sci. 2011. Vol. 13. P. 665–670.
77. Неорганическая химия : учебник для вузов / под ред. Ю.Д. Третьякова. М. : Химия, 2001. 471 с.
78. Козик В.В., Кузнецова С.А., Халипова О.С. Получение тонких пленок диоксида церия из растворов салицилата церия (III) // Химическая технология. 2010. Т. 11, вып. 4. С. 203–208.
79. Халипова О.С., Кузнецова С.А. Процессы формирования пленкообразующего раствора на основе салицилата церия (III) // Тезисы докладов XLVI Всероссийской конференции по проблемам математики, информатики, физики и химии. М., 2010. С. 85–86.
80. Sen F., Celik E., Toparli M. Transient thermal stress analysis of CeO<sub>2</sub> thin films on Ni substrates using finite element methods for YBCO coated conductor // Materials and Design. 2007. Vol. 28. P. 708–712.
81. Thuy T.T., Lommens P., Narayanan V. A nitrilo-tri-acetic-acid / acetic acid route for the deposition of epitaxial cerium oxide films as high temperature superconductor buffer layers // Journal of Solid State Chemistry. 2010. Vol. 183. P. 2154–2160.
82. Боролюк Л.П. Тонкопленочные неорганические наносистемы / под ред. В.В. Козика. Томск : Том. гос. ун-т, 2012. 134 с.
83. Халипова О.С. Технология получения оксидных систем CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> в тонкопленочном и дисперсном состояниях из пленкообразующих растворов и их свойства : дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2014. 154 с.
84. Халипова О.С., Кузнецова С.А., Козик В.В. Влияние салициловой кислоты на процесс термоллиза пленкообразующего раствора на основе нитрата церия (III) // Ползуновский вестник. 2011. № 4. С. 74–77.
85. Химическая энциклопедия : в 5 т. М. : Советская энциклопедия, Большая российская энциклопедия, 1988–1998.
86. Халипова О.С., Кузнецова С.А., Козик В.В. Формирование CeO<sub>2</sub> при термической деструкции высушенных растворов на основе нитрата церия (III) // Фундаментальное и прикладное материаловедение : сборник трудов VIII Международной научной школы конференции. Барнаул, 2011. С. 110–115.
87. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем [Электронный ресурс]. 2-е изд. (эл.). Электрон. дан. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. (1 файл pdf: 331 с.).
88. Wang Ka, Yongqin Chang, Liang Lv, Yi Long. Effect of annealing temperature on oxygen vacancy concentrations of nanocrystalline CeO<sub>2</sub> film // Applied Surface Science. 2015. Vol. 351. P. 164–168.
89. Deshpande S., Patil S., Kuchibhatla S.V.N.T., Seal S. Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 87. P. 133113-1–133113-3.
90. Cesar O.A., Marcos A.C., Berton L., Bulhoes O.S. Optical and electrochemical properties of CeO<sub>2</sub> thin film prepared by an alkoxide route // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2008. Vol. 92. P. 240–244.

91. Ozer N. Optical properties and electrochromic characterization of sol–gel deposited ceria films // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2001. Vol. 68. P. 391–400.
92. Verma A., Karar N., Bakhshi A.K., Chander H., Shivaprasad S.M., Agnihotry S.A. Structural, morphological and photoluminescence characteristics of sol-gel derived nanophase CeO<sub>2</sub> films deposited using citric acid // *Journal of Nanoparticle Research*. 2007. Vol. 9. P. 317–322.
93. Эрдей-Груз Т. Явления переноса в водных растворах : пер. с англ. / под ред. Н.С. Лидоренко, Ю.А. Мазитова. М. : Мир, 1976. 596 с.
94. Халитова О.С., Кузнецова С.А., Козик В.В. Получение тонких пленок оксидов SnO<sub>2</sub>, ZnO, CeO<sub>2</sub> из пленкообразующих растворов // Тезисы докладов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Волгоград, 2011. С. 201.
95. Отрошко Н.А., Калугин О.Н. Вязкость растворов хлоридов кальция и никеля в метаноле в интервале температур 25–55°C // Вестник Харьковского национального университета. 2005. № 669. Химия. Вып. 13 (36). С. 175–183.
96. Полуместная К.А., Федосова А.А., Обрешова О.В. Оценка ион-ионных и ион-дипольных взаимодействий в кислых и щелочных растворах глицина по величинам коэффициентов уравнения Джонса–Дола // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8, вып. 1. С. 123–128.
97. Достанко А.П. Технологические процессы и системы в микроэлектронике: плазменные, электронно-ионно-лучевые, ультразвуковые / под ред. А.П. Достанко. Минск : Бестпринт, 2009. 199 с.
98. Shengyue Wang, Zhengping Qiao, Wei Wang, Yitai Qian. XPS studies of nanometer CeO<sub>2</sub> thin films deposited by pulse ultrasonic spray pyrolysis // *Journal of Alloys and Compounds*. 2000. Vol. 305. P. 121–124.
99. Petrova N.L., Todorovska R.V., Todorovsky D.S. Spray-pyrolysis deposition of CeO<sub>2</sub> thin films using citric or tartaric complexes as starting materials // *Solid State Ionics*. 2006. Vol. 177. P. 613–621.
100. Idrissi B.El., Addou M., Outzourhit A., Regragui M., Bougrine A., Kachouane A. Sprayed CeO<sub>2</sub> thin films for electrochromic applications // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2011. Vol. 69. P. 1–8.
101. Patil B.B., Pawar S.H. Structural, morphological and electrical properties of spray deposited nanocrystalline CeO<sub>2</sub> thin films // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. Vol. 509. P. 414–420.
102. Паньков В.В. Применение метода распылительного пиролиза для получения функциональных материалов // Вестник БГУ. Сер. 2, Химия. Биология. География. 2007. № 2. С. 3–13.
103. Харченко А.В., Макаревич А.М., Ибрагимов С.А. Получение функциональных оксидных и фторидных пленок методом МОСДС для ВТСП кабелей второго поколения // Актуальные проблемы неорганической химии. Наноматериалы и здоровье человека : сборник докладов X конференции молодых ученых. Звенигород, 2010. С. 27.
104. Torres-Huerta A.M., Dominguer-Crespo M.A., Brachetti-Sibaja S.B., Dorantes-Rosales H., Hernandez-Perez M.A., Lois-Correa J.A. Preparation of ZnO : CeO<sub>2-x</sub> thin films by AP-MOCVD: Structural and optical properties // *Journal of solid state Chemistry*. 2010. Vol. 183. P. 2205–2217.

105. Lu Z., Hiskes R., Di Carolis S.A., Nel A., Route R.K., Feigelson R.S. Crystalline quality and surface morphology of (100) CeO<sub>2</sub> thin films grown on sapphire substrates by solid source metalorganic chemical vapor deposition // *Journal of Crystal Growth*. 1995. Vol. 156. P. 227–234.
106. Lee H-G, Lee Y-M, Shin H-S, Kim C-J, Hong G-W. Parameters on the texture development of CeO<sub>2</sub> films directly deposited on a Ni metal substrate by chemical vapor deposition // *Materials science and engineering B*. 2002. Vol. 90. P. 20–24.
107. Ami T., Suzuki M. MOCVD growth of (100)-oriented CeO<sub>2</sub> thin films on hydrogen-terminated Si(100) substrates // *Materials science and engineering*. 1998. Vol. 54. P. 84–91.
108. Pan M., Meng G.Y., Xin H.W., Chen C.S., Peng D.K., Lin Y.S. Pure and doped CeO<sub>2</sub> thin films prepared by MOCVD process // *Thin Solid films*. 1998. Vol. 324. P. 89–93.
109. Wang A., Belot J.A., Marks T.J., Markworth P.R., Chang R.P.H., Chudzik M.P., Kannewurf C.R. Buffers for high temperature superconductor coatings. Low temperature growth of CeO<sub>2</sub> films by metal-organic chemical vapor deposition and their implementation as buffers // *Physica C*. 1999. Vol. 320. P. 154–160.
110. Elidrissi B., Addou M., Regragui M., Monty C., Bougrine A., Kachouane A. Structural and optical properties of CeO<sub>2</sub> thin films prepared by spray pyrolysis // *Thin Solid Films*. 2000. Vol. 379, is. 1-2. P. 23–27.
111. Silva T.G., Ferreira A.L., Ribeiro E., Silveira E., Mattoso N. Low-defect CeO<sub>2</sub> films synthesis by combined spray pyrolysis using different precursors // *Appl. Phys. A*. 2015. Vol. 118. P. 1489–1494.
112. Suresh R., Ponnuswamy V., Mariappan R., Senthil Kumara N. Influence of substrate temperature on the properties of CeO<sub>2</sub> thin films by simple nebulizer spray pyrolysis technique // *Ceramics International*. 2014. Vol. 40. P. 437–445.
113. Lair V., Zivkovic L.S., Lupan O., Ringuede A. Synthesis and characterization of electrodeposited samaria and samaria-doped ceria thin films // *Electrochimica Acta*. 2011. Vol. 56. P. 4638–4644.
114. Hamlaoui Y., Remazeilles C., Bordes M., Tifouti L., Pedraza F. Electrodeposition of ceria-based layers on zinc electroplated steel // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52. P. 1020–1025.
115. Khalipova O.S., Lair V., Ringuede A. Electrochemical synthesis and characterization of Gadolinia-Doped Ceria thin films // *Electrochimica Acta*. 2014. Vol. 116. P. 183–187.
116. Cerovic L., Lair V., Lupan O., Cassir M., Ringuede A. Electrochemical synthesis and characterization of nanorods, nanocolumnar ceria-based thin films on different glass substrates // *Chemical Physics Letters*. 2010. Vol. 494. P. 237–242.
117. Yang Yang, Yumeng Yang, Taiwen Fu Juan Zhua, Jinpeng Fan, Zhao Zhang, Jianqing Zhang. Influence of ethanol content in the precursor solution on anodic electrodeposited CeO<sub>2</sub> thin films // *Thin Solid Films*. 2014. Vol. 556. P. 128–136.
118. Yuming Lu, Cai Shuang, Liang Ying, Bai Chuanyi, Liu Zhiyong, Guo Yanqun, Caia Chuanbing. The mechanism of the nano-CeO<sub>2</sub> films deposition by electrochemistry method as coated conductor buffer layers // *Physica C*. 2015. Vol. 512. P. 1–5.
119. Kanakaraju S., Mohan S., Sood A.K. Optical and structural properties of reactive ion beam sputter deposited CeO<sub>2</sub> films // *Thin solid films*. 1997. Vol. 305, № 1-2. P. 191–195.



120. Zhu B., Luo Z., Xia Ch. Transparent conducting  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$  thin films // *Materials Research Bulletin*. 1999. Vol. 34, № 10/11. P. 1507–1512.
121. Gupta A., Prabhakar N., Singh R., Kaushik A., Malhotra B.D. Sol-gel derived cerium-oxide – silicon-oxide nanocomposite for cypermethrin detection // *Thin Solid films*. 2010. Vol. 519. P. 1122–1127.
122. Berton M.A.C., Avellaneda C.O., Bulhoes L.O.S. Thin film of  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ : a new ion storage layer for smart windows // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2003. Vol. 80. P. 443–449.
123. Guojia Fang, Zuli Liu, Chuanqing Liu, Kai-lun Yao. Room temperature HS sensing properties and mechanism of  $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$  sol-gel thin films // *Sensors and Actuators B*. 2000. Vol. 66. P. 46–48.
124. Zhongwei Jiang, Zheng Guo, Bai Sun, Yong Jia, Minqiang Li, Jinhuai Liu. Highly sensitive and selective butanone sensors based on cerium-doped  $\text{SnO}_2$  thin films // *Sensors and Actuators. B*. 2010. Vol. 145. P. 667–673.
125. Shuai Chen, Xiaoru Zhao, Haiyan Xie, Jinming Liu, Libing Duan, Xiaojun Ba, Jianlin Zhao. Photoluminescence of undoped and Ce-doped  $\text{SnO}_2$  thin films deposited by sol-gel-dip-coating method // *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 258. P. 3255–3259.
126. Orel Z.C., Orel B. Ion storage properties of  $\text{CeO}_2$  and mixed  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$  coatings // *Journal of materials science*. 1995. V. 30. P. 2284–2290.
127. Orel Z.C., Orel B. Structural and electrochemical properties of  $\text{CeO}_2$  and mixed  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$  // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1996. Vol. 40. P. 205–219.
128. Rosario A.V., Pereira E.C. Comparison of the electrochemical behavior of  $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$  and  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  electrodes produced by the Pechini method // *Thin Solid Films*. 2002. Vol. 410. C. 1–7.
129. Koo W.H., Jeoung S.M., Choi S.H., Jo S.J., Baik H.K., Jong Lee Se, Song K.M. Optical properties and microstructure of  $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2$  composite thin films // *Thin Solid Films*. 2004. Vol. 468. P. 28–31.
130. Skála T., Sutara F., Prince K.C., Matolín V. Cerium oxide stoichiometry alteration via Sn deposition: Influence of temperature // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2009. Vol. 169. P. 20–25.
131. Skoda M., Cabala M., Chab V., Prince K.C., Sedlacek L., Skala T., Sutara F., Matolín V. Sn interaction with the  $\text{CeO}_2(111)$  system: Bimetallic bonding and ceria reduction // *Applied Surface Science*. 2008. Vol. 254. P. 4375–4379.
132. Masek K., Vaclav M., Babor P., Matolín V.  $\text{Sn-CeO}_2$  thin films prepared by rf magnetron sputtering: XPS and SIMS study // *Applied Surface Science*. 2009. Vol. 255. P. 6656–6660.
133. Tsud N., Skála T., Mašek K., Hanyš P., Takahashi M., Suga H., Mori T., Yoshikawa H., Yoshitake M., Kobayashi K., Matolín V. Photoemission study of the tin doped cerium oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. 2010. Vol. 518. P. 2206–2209.
134. Bhosale A.K., Shinde P.S., Tarwal N.L., Kadam P.M., Mali S.S., Patil P.S. Synthesis and characterization of spray pyrolyzed nanocrystalline  $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2$  thin films as passive counter electrodes// *Solar energy Materials and solar Cells*. 2010. Vol. 94. P. 781–787.

135. Singh R., Dhand C., Sumana G., Verma R., Sood S., Gupta R.K., Malhotra B.D. Polyaniline / carbon nanotubes platform for sexually transmitted disease detection // J. Mol. Recognit. 2010. Vol. 23. P. 472–479.
136. Гапоненко Н.В. Синтез и оптические свойства пленок, сформированных золь-гель методом в мезопористых матрицах // Журнал прикладной спектроскопии. 2002. Т. 69, № 1. С. 5–21.
137. Козик В.В., Халипова О.С., Кузнецова С.А., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. Получение тонких композитных пленок  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$  // ДАН. Сер. Химия. 2012. Т. 444, № 3. С. 172–175.
138. Халипова О.С., Кузнецова С.А., Козик В.В. Синтез пленок  $\text{SiO}_2\text{:Ce}$  и  $\text{SiO}_2\text{:Sn}$  по золь-гель технологии // Золь-гель-2012 : тезисы Второй конференции стран СНГ. Севастополь, 2012. С. 122.
139. Халипова О.С. Влияние добавки тетраэтоксисилана на формирование пленкообразующего раствора соли церия(III) // Полифункциональные химические материалы и технологии : материалы Общероссийской с международным участием научной конференции, посвященной 80-летию химического факультета ТГУ. Томск, 2012. С. 96–98.
140. Попович Н.В., Федоров В.В. Особенности кинетики процесса синтеза люминесцентных материалов золь-гель методом // Стекло и керамика. 2000. № 3. С. 8–10.
141. Халипова О.С., Кузнецова С.А., Козик В.В. Состав и свойства композитных пленок  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ , полученных из пленкообразующего раствора // Журнал неорганической химии. 2014. Т. 59, № 9. С. 1143–1147.
142. Пичугина А.А., Халипова О.С. Синтез пленок  $\text{CeO}_2$  с добавкой  $\text{SiO}_2$  // Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XIII Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых с международным участием. Томск, 2012. Т. 1. С. 106–108.
143. Халипова О.С., Кузнецова С.А. Синтез и свойства пленок  $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$  // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58, № 8. С. 1005–1010.
144. Халипова О.С. Формирование пленкообразующих растворов на основе салицилатов олова(IV) и церия(III) // Химия и химическая технология в XII веке : материалы X юбилейной научно-практической конференции студентов и аспирантов. Томск, 2009. С. 79–80.
145. Халипова О.С., Кузнецова С.А. Физико-химические процессы формирования пленок  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$  и  $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$  // Полифункциональные химические материалы и технологии : материалы Общероссийской с международным участием научной конференции. Томск, 2013. С. 49–50.

## **4. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ В ТОНКОПЛЕНОЧНОМ СОСТОЯНИИ**

### **4.1. Исследование оптических свойств пленок**

#### ***Определение толщины и показателя преломления пленок на световых микроскопах***

В световых микроскопах формирование увеличенного изображения происходит при освещении объекта пучком видимого света. Возможность наблюдения микрообъектов с помощью микроскопа основана на том, что они иначе, чем окружающая среда, рассеивают, поглощают или отражают падающий на них свет. Изображение объекта в микроскопе представляет собой результат интерференции рассеянного объектом света и света, проходящего без отклонения через окружающие участки среды (невозмущенный свет). Качество получающегося изображения (степень контрастности) зависит при этом от соотношения амплитуд и фаз рассеянного и невозмущенного света. В связи с этим для различных объектов применяют разные методы наблюдения [1]: метод светлого и темного поля, метод фазового контраста, наблюдение в поляризованном свете, двух- и многолучевая интерферометрия.

Для определения линейных размеров и площади объектов могут быть использованы микроскопы, обеспечивающие возможность увеличения или уменьшения объектов. Например, микроскоп МБС-2 позволяет получать изображения как в проходящем, так и в отраженном свете, с увеличением  $0,6^{\times}$ ,  $1^{\times}$ ,  $2^{\times}$ ,  $4^{\times}$ ,  $7^{\times}$ . Для освещения объекта можно использовать дневной свет и свет от лампы накаливания. Наблюдая в окуляры и разворачивая окулярные трубки, следует найти такое положение, при котором два изображения будут сведены в одно. Вращением барашков производится фокусировка на исследуемый

объект, что приводит к равномерному освещению поля зрения. При производстве измерений используется окулярный микрометр, в плоскости которого устанавливается либо миллиметровая шкала, либо прямоугольная сетка. Шкала и сетка представляют собой стеклянные плоскопараллельные круглые пластины. На одной из пластинок нанесена миллиметровая шкала с ценой деления 0,1 мм, а на другой – сетка с ценой деления стороны квадрата 1,0 мм. Для проведения линейных измерений добиваются резкого изображения сетки или шкалы, затем перемещением тубуса фокусируют микроскоп на объект. Таким путем достигается получение одновременно резкого изображения сетки и рассматриваемого объекта в фокальной плоскости окуляра. Затем умножают число делений окулярной шкалы, накладываемых на измеряемый участок объекта, на число, указанное в переводной таблице (табл. 4.1), соответствующее тому увеличению, при котором производится измерение.

Таблица 4.1

**Переводная таблица**

Увеличение на шкале барабана	Одно деление шкалы (0,1 мм)	Сторона квадрата (1 мм)
0,6	0,170	1,70
1,0	0,100	1,00
2,0	0,050	0,50
4,0	0,025	0,25
7,0	0,015	0,15

Толщина и показатель преломления пленок могут быть измерены с помощью интерференционного микроскопа. Одно из основных условий наблюдения интерференции света – когерентность интерферирующих волн, т.е. постоянство во времени их разности фаз. Получение когерентных световых волн во всех интерференционных схемах достигается путем искусственного расщепления первичного светового потока от одного источника, например, на две части. В результате в области перекрытия полученных световых потоков возникает устойчивая интерференционная картина – система чередующихся светлых и темных полос. В точках, где разность хода кратна длине световой

волны  $-\lambda$ ,  $2\lambda$ ,  $3\lambda$  и т.д., получают светлые полосы, а где разность хода равна  $\frac{1}{2}\lambda$ ,  $\frac{3}{2}\lambda$ ,  $\frac{5}{2}\lambda$  и т.д. – темные. Если на испытуемой поверхности имеется бугор или впадина, то в этом месте меняется разность хода и, следовательно, полосы смещаются.

В поле зрения светового микроскопа видны одновременно исследуемая поверхность и интерференционные полосы. В местах выступов или впадин на исследуемой поверхности интерференционные полосы искривляются. Величина искривления полос дает возможность измерить высоту неровности винтовым окулярным микроскопом. Микроскоп позволяет вести наблюдения в обычном и монохроматическом свете. Освещение обычным светом осуществляется лампой накаливания, а при работе в монохроматическом свете – той же лампой через зеленый или желтый светофильтр.

Для измерения толщины образец с пленкой, на которой имеется резкая ступенька, устанавливается на предметный столик. При помощи двух микрометрических винтов столик может перемещаться в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Кроме того, столик может перемещаться вокруг вертикальной оси. Под углом к вертикальной оси колонки расположен наблюдательный тубус, на который устанавливается винтовой окулярный микрометр. Вращением микрометрического винта осуществляется фокусировка микроскопа на объект. В правой части микроскопа имеется устройство для изменения ширины и направления интерференционных полос. Ширина полос изменяется вращением винта вокруг своей оси. Изменение направления полос производится этим же винтом путем его вращения вокруг оси всей интерференционной головки. После настройки четкого изображения объекта поворотом рукоятки (стрелка на рукоятке должна быть в горизонтальном положении) в поле зрения становятся видны интерференционные полосы (рис. 4.1).

Измерение толщины пленки при работе с белым светом производится по двум черным полосам. Величина интервала между полосами выражается числом делений барабанчика окулярного микрометра. Для большей точности измерения наводку нити перекрестия лучше всего производить по середине, а не по краю полосы. Толщина пленки ( $t$ ) в микрометрах рассчитывается по формуле:

$$t = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{d_1}{d_2},$$

где  $d_1$  – сдвиг полос;  $d_2$  – расстояние между полосами;  $\lambda$  – длина волны когерентного луча.

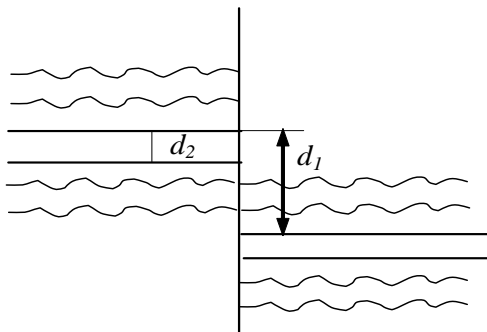


Рис. 4.1. Интерференционные полосы

При определении толщины прозрачной пленки происходит одновременное отражение луча и от поверхности подложки (луч  $a$ ), и от поверхности пленки (луч  $b$ ). Эти оба луча дают свою серию интерференционных полос. Луч  $a$  имеет оптическую длину пути по сравнению с лучом  $b$  в  $2n$  раза больше ( $n$  – показатель преломления), поскольку луч  $a$  проходит пленку дважды. В результате в поле зрения видны три серии интерференционных полос (рис. 4.2).

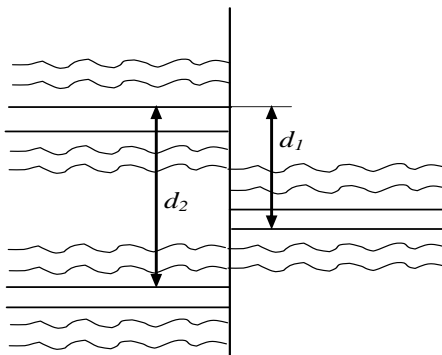


Рис. 4.2. Схема измерения показателя преломления

В этом случае толщина пленки равна

$$t = \frac{\lambda \cdot d_1}{d_2 \cdot n},$$

следовательно, показатель преломления равен

$$n = \frac{d_2}{d_1}.$$

Данный метод позволяет рассчитать и показатель преломления непрозрачных пленок.

***Определение толщины и оптических характеристик пленок методами поляризационной спектроскопии и эллипсометрии***

При взаимодействии светового излучения с любым твердым веществом происходят следующие явления [2–11]:

– отражение части излучения от границы раздела с окружающей средой;

– прохождение части излучения через вещество;

– поглощение излучения материалом;

– рассеяние излучения на неоднородностях.

Применяемые на практике пленки обычно обладают малым рассеянием, поэтому им можно пренебречь. Таким образом, интенсивность падающего света будет сглаживаться:

$$I_0 = I_R + I_T + I_A,$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего,  $I_R$  – отраженного,  $I_T$  – прошедшего,  $I_A$  – поглощенного излучения.

Каждое явление характеризуется следующими параметрами:

– коэффициент отражения  $R(\lambda)$ , рассчитываемый из выражения:

$$R(\lambda) = I_R(\lambda)/I_0(\lambda), \%;$$

– коэффициент пропускания  $T(\lambda)$ , рассчитываемый из выражения:

$$T(\lambda) = I_T(\lambda)/I_0(\lambda), \%;$$

– коэффициент поглощения  $\alpha(d)$ , рассчитываемый из выражения:

$$I(d) = I(1 - R)e^{-\alpha d},$$

где  $d$  – толщина слоя.

Кроме того, часто используют коэффициент экстинкции  $k$ , связанный с коэффициентом поглощения зависимостью:

$$k = \alpha\lambda/4\pi.$$

Зависимости этих величин ( $T$ ,  $R$ ,  $\alpha$ ) от длины волны называются соответственно спектрами пропускания, отражения, поглощения. Вид спектров зависит от материала пленки, ее структуры, толщины, параметров подложки и окружающей среды.

Часто для описания свойств пленки пользуются показателем преломления ( $n$ ), показывающим, во сколько раз скорость световой волны уменьшается при переходе из вакуума в вещество. Показатель преломления в значительной степени зависит от материала пленки, её химического и фазового состава, структуры, состояния поверхности, толщины ( $d$ ). Поэтому методы определения показателя преломления являются важными при исследовании свойств пленки и ее структуры. Определив  $n$  и  $k$  одним из способов, можно рассчитать электрофизические характеристики пленки: диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$  и удельную электропроводность  $\sigma$ :

$$\begin{aligned}\epsilon &= \epsilon_r - i\epsilon_i, \\ \epsilon_r &= n^2 - k^2, \\ \epsilon_i &= 2nk = \sigma/\omega\epsilon_0,\end{aligned}$$

где  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость,  $\epsilon_r$  и  $\epsilon_i$  – действительная и мнимая ее части;  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума;  $\sigma$  – удельная электропроводность;  $\omega$  – циклическая частота света. Знание величин  $n$  и  $\epsilon$  позволяют судить о химических свойствах материала пленки, характере связи в кристалле, в частности, можно рассчитать долю ионности связи:

$$\gamma = \frac{(\epsilon - 1)(n^2 + 2)}{(\epsilon + 1)(n^2 - 2)} - 1.$$

В оптике особый интерес представляют оптические свойства однородной диэлектрической пленки, расположенной между двумя полубесконечными средами. Специфика оптики тонких слоев заключается в том, что в ней определяющую роль играет интерференция света между частично отраженными на верхних и нижних границах слоев световыми волнами. В результате интерференции происходит усиление



или ослабление проходящего или отраженного света, причем этот эффект зависит от вносимой разности хода ( $\Delta$ ):

$$\Delta = 4\pi nd/\lambda.$$

Разность хода зависит от оптической толщины пленки, длины волны света, угла падения, оптических констант подложки и окружающей среды. На спектрах это проявляется в виде максимумов и минимумов коэффициента отражения и пропускания. Положение максимумов и минимумов будет определяться выражением:

$$\lambda = 4nd/m,$$

где  $m = 1, 2, 3 \dots$  – порядковый номер экстремума. Причем если показатель преломления у пленки ( $n_2$ ) меньше, чем у подложки ( $n_3$ ), то минимумы будут наблюдаться для нечетных значений  $m$ , а максимумы – для четных. Если  $n_2 > n_3$ , то наблюдается обратная закономерность.

Экстремальные значения коэффициента отражения  $R_{13}$  соответственно равны:

$$R_{13 \text{ чет}} = \left( \frac{n_3 - n_1}{n_3 + n_1} \right)^2 \text{ и } R_{13 \text{ неч}} = \frac{(n_2^2 - n_3 n_1)^2}{n_1 n_3 + n_2^2},$$

а экстремальные значения коэффициента пропускания  $T_{14}$  для четных и нечетных  $m$  будут определяться выражениями:

$$T_{14 \text{ чет}} = \frac{2n_3}{n_3^2 + 1}, \quad T_{14 \text{ неч}} = \frac{4n_2^2 n_3}{(n_3^2 + 1)(n_3^2 + n_2^2)},$$

причем если  $n_2 < n_3$ , то выражение определяет минимальные значения  $T_{14}$ , а если  $n_2 > n_3$ , то максимальные ( $n_1$  – показатель преломления окружающей среды, в которую помещен материал, например воздуха).

Наиболее чувствительным методом определения толщины и показателя преломления тонких пленок на поверхности твердого тела является эллипсометрия. Данный метод основан на исследовании эллиптической поляризации света, отраженного от поверхности с пленкой (эллипсометрия). Наличие пленки приводит к тому, что падающий на поверхность твердого тела прямолинейно поляризованный свет отражается эллиптически поляризованным. Форма и ориентация эллипса зависит от состояния поверхности исследуемого вещества, в частности от толщины и показателя преломления поверхностной

пленки. Известно, что световую волну можно разложить на две составляющие: параллельную ( $p$ ) и перпендикулярную ( $s$ ) плоскости падения. После отражения эти составляющие уменьшаются и испытывают сдвиг фаз на величины  $\delta_p$  и  $\delta_s$ . Результирующая волна будет представлять собой эллиптическое колебание с разностью фаз между составляющими  $\delta = \delta_p - \delta_s$  и амплитудами  $E_0$ .

Конец светового вектора описывает эллипс, вписанный в прямоугольник со сторонами  $2a_0$  и  $2b_0$ . Полуоси эллипса могут не совпадать с направлениями  $s$  и  $p$ . В этом случае колебание можно охарактеризовать двумя величинами: углом  $\chi$  и отношением полуосей эллипса  $a/b = \operatorname{tg} \varphi$ , называемым эллиптичностью. Они связаны с  $\delta$  и  $\operatorname{tg} \alpha = b_0/a_0 = \operatorname{tg} \varphi \cdot \rho_s/\rho_p$  соотношениями:

$$\operatorname{tg} \chi = \operatorname{tg} 2\alpha \cos \delta, \quad \sin 2\varphi = \pm \sin 2\alpha \sin \delta.$$

Исследование эллиптически отраженного света производится с помощью поляризационного гониометра (рис. 4.3). Излучение от источника света проходит через поляризационную призму (поляризатор), превращая свет в линейно поляризованный, при этом, вращая поляризатор вокруг своей оси, можно управлять положением плоскости поляризации. Луч света под определенным углом попадает на столик с образцом. Отразившись от образца, он приобретает эллиптическую поляризацию.

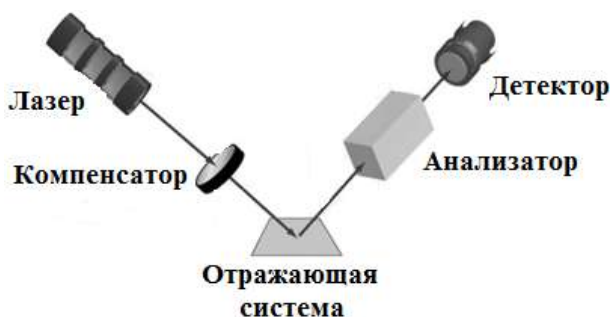


Рис. 4.3. Оптическая схема эллипсометра

С помощью компенсатора свет необходимо перевести в линейно поляризованный. Компенсатор представляет собой пластинку из слюды, которая вносит дополнительную разность хода в  $s$ - и  $p$ -составляющие

световой волны. Разность хода становится равной нулю, и колебание становится линейно поляризованным. Положение плоскости поляризации можно определить с помощью еще одной поляризационной призмы – анализатора. Если при некотором положении анализатора свет не проходит на фотоприемник, то плоскость перпендикулярна плоскости пропускания анализатора.

Описанный выше метод носит название нулевого метода. Параметры поляризованного света в этом методе определяются по положению поляризатора и анализатора при условии гашения света на выходе прибора. Для нахождения двух величин ( $\varphi$  и  $\delta$ ) необходимо найти два положения гашения и две пары углов  $P$  и  $A$ , нулевые значения определяются при юстировке прибора, а величины рассчитывают следующим образом:

$$\varphi = P - P_0; \delta = 2(A - A_0).$$

Используя основное уравнение эллипсометрии, рассчитывают параметры пленки:

$$\rho = \operatorname{tg} \varphi e^{i\delta} = \rho_p / \rho_s.$$

Это уравнение показывает зависимость параметров отраженного света от отношения коэффициентов отражения  $s$ - и  $p$ -компонентов световой волны, которое зависит от вида отражающей системы и описывается функциональной зависимостью (математической моделью). Эта зависимость в большинстве случаев является громоздкой для проведения расчетов и требует использования ЭВМ или составления номограмм, упрощающих расчеты.

Для определения основных параметров пленок по оптическим спектрам, полученным на спектрофотометре с приставкой отражения, необходимо выполнение следующих этапов:

- записать линии 0 и 100% отражения, спектр отражения подложки;
- на поверхность подложки нанести исследуемую пленку, записать спектр отражения пленки, определить значения коэффициента отражения  $MR_{13 \max}$ ,  $MR_{13 \min}$  в экстремумах;
- исходя из значений показателя преломления подложки, найденного по справочной литературе (значения берутся по длинам волн, близких к  $\lambda_m$ ), из выражения для четных  $m$  рассчитать значения коэффициента отражения  $R_T$ ;

– рассчитать значения коэффициента  $M$  для каждого экстремума  $M = MR/R_T$ ;

– делением  $M_{13 \text{ max}}$ ,  $M_{13 \text{ min}}$  на коэффициент  $M$  рассчитать значения  $R_{13 \text{ max}}$ ,  $R_{13 \text{ min}}$ ;

– для каждого экстремума рассчитать его порядковый номер:

$$m = \frac{\lambda_{m+1}}{\lambda_m - \lambda_{m+1}};$$

– определить показатель преломления слоя  $n_2$ , подставляя  $R_{13 \text{ max}}$  или  $R_{13 \text{ min}}$  для нечетного экстремума в формулу

$$n_2 = \sqrt{n_1 n_3 \frac{1 + \sqrt{R_{13 \text{ неч}}}}{1 - \sqrt{R_{13 \text{ неч}}}}}.$$

Если значения  $R_{13 \text{ чет}}$  и  $R_T$  не совпадают, это говорит о неоднородности исследуемого слоя по толщине;

– используя рассчитанное значение  $n_2$ , рассчитать ошибку определения  $n_2$

$$\frac{\Delta n_2}{n_2} \approx \frac{\sqrt{R_{13 \text{ неч}}}}{2(1 - R_{13 \text{ неч}})} \frac{\Delta R_{13 \text{ неч}}}{R_{13 \text{ неч}}}.$$

и толщину пленки

$$d_2 = \frac{\lambda_m \lambda_{m+1}}{4(\lambda_m - \lambda_{m+1})n_2}.$$

### **Определение оптических констант поглощающих пленок из спектров пропускания**

Экстремальные значения коэффициента пропускания системы слой–подложка рассчитываются как в [1, 12, 13]:

$$T_{14 \text{ экс}} = 16n_2^2 n_3 / P,$$

где

$$P = (n_2 + 1)^3 (n_3^2 + n_2) e^{\gamma_2} - (n_2 + 1)^3 (n_3^2 - n_2) e^{-\gamma_2} + (-1)^m \cdot 2(n_2^2 - 1)(n_3^2 - n_2^2).$$

Для непоглощающих пленок показатель преломления рассчитывается из выражения:

$$n_2 = \sqrt{\frac{-\left[T_{14 \text{ неч}}^0 (n_3^2 + 1) - 4n_3\right] + \sqrt{\left[T_{14 \text{ неч}}^0 (n_3^2 + 1) - 4n_3\right]^3 - 4\left(T_{14 \text{ неч}}^0\right)^2 n_3^2}}{2T_{14 \text{ неч}}^0}}.$$

Если показатель преломления подложки  $n_3$  меньше показателя преломления пленки  $n_2$ , то в качестве  $T_{14 \text{ неч}}^0$  необходимо использовать  $T_{14 \text{ мин}}^0$ , а при  $n_2 < n_3 - T_{14 \text{ макс}}^0$ . Толщина слоя  $d_2$  (как и в случае обработки спектральной кривой отражения) находится с помощью измеренных значений координат  $(\lambda_m, \lambda_{m+1})$  соседних интерференционных экстремумов коэффициента пропускания. Строгий анализ формулы для коэффициента пропускания непоглощающего слоя также показывает, что при наличии малой дисперсии материала слоя  $dn_2/d\nu \ll n_2/\nu$  положение четных экстремумов не зависит от значения этой дисперсии. Однако остальные экстремумы вследствие дисперсии показателя преломления слоя соответствуют числам, близким, но не точно равным нечетным целым числам, причем направление сдвига экстремумов по отношению к случаю отсутствия дисперсии зависит от соотношения показателей преломления слоя и подложки. Измерение сдвигов координат нечетных экстремумов позволяет оценить дисперсию показателя преломления слоя.

В случае слабопоглощающих слоев для нечетных  $m$  можно записать:

$$T_{14 \text{ экс}} = T_{14 \text{ экс}}^0 \left[ 1 - A\gamma_2^2 + \left( A^2 - \frac{B}{2} \right) \gamma_2^2 \right],$$

где

$$A = \frac{(n_3^2 + n_2)(n_2 + 1)^3 + (n_3^2 - n_2)(n_2 - 1)^3}{4(n_2^2 + 1)(n_3^2 + n_2^2)},$$

$$B = \frac{(n_3^2 + n_2)(n_2 + 1)^3 - (n_3^2 - n_2)(n_2 - 1)^3}{4(n_2^2 + 1)(n_3^2 + n_2^2)}.$$

Формулы являются рабочими при определении оптических постоянных ( $n_2$  и  $k_2$ ) слабопоглощающих слоев пленок на прозрачных подложках.

Для определения основных параметров пленок по оптическим спектрам, полученным на спектрофотометре с приставкой отражения, необходимо выполнение следующих этапов:

- регистрируется спектральное распределение коэффициента пропускания подложки без пленки. Полученные значения должны удовлетворять равенству при четном значении  $m$ ; если это равенство не выполняется и измеренные коэффициенты пропускания подложки оказываются меньше расчетных значений, то подложка обладает слабым поглощением;

- на спектрограмме с кривой пропускания подложки регистрируются спектральная кривая коэффициента пропускания системы слой–подложка и также базовые линии 100%-го и нулевого коэффициента пропускания. При наличии поглощения в слое экстремальные значения  $T_{14}(\lambda)$ , соответствующие четным  $m$ , имеют меньшие значения по сравнению с  $T_{\text{подлож}}(\lambda)$  чистой подложки;

- на спектрограмме определяются длины волн ( $\lambda_m$ ), соответствующих экстремумам коэффициента пропускания, и значения коэффициента пропускания в этих экстремумах ( $T_{14 \text{ max}}$ ,  $T_{14 \text{ min}}$ ). Порядковый номер интерференционного экстремума определяется, как и в случае обработки спектральной кривой коэффициента отражения, причем в качестве  $m$  берется ближайшее целое число, если расчет по данной формуле дает дробное значение;

- выбирается начальное приближение для главного показателя поглощения ( $k_2$ ) (в диапазоне от 0 до 1). Он может быть приближенно оценен по формуле:

$$k_2 = \frac{(T_{\text{подлож}} - T_{14 \text{ чет}}) \lambda}{4\pi d_2 (1 - R_{13})},$$

где  $R_{13}$  – коэффициент отражения системы слой–поверхность подложки;

- более точно оптические константы  $n_2$  и  $k_2$  для длины волны  $\lambda_m$ , соответствующей экстремуму с четным  $m$ , находятся методом последовательных приближений.

На спектрограмме строят интерполяционную кривую, соединяющую экстремумы, соответствующие четным  $m$ . Первое приближение для  $n_2$  можно вычислить, выразив  $n_2$  из формулы для нечетных  $m$ :

$$(n_2)_{1,2,3,4} = \pm \sqrt{-\frac{l}{2} \pm \sqrt{\left(-\frac{1}{2}\right)^2 - n_3^2}},$$

где

$$l = n_3^2 - \frac{4n_3}{T_{14 \text{ экс}}^0} + 1.$$

Из полученных четырех корней выбирают тот, который соответствует реально возможному значению  $n_2$  (из диапазона 1,3–5,0). Значение  $T_{14 \text{ экс}}^0$  для  $\lambda_m$  четного экстремума считывают с интерполяционной кривой. Первое приближение для  $\gamma_2$  получают из формулы, взятой с четным  $m$  при подстановке в нее  $n_2$ :

$$(\gamma_2)_{1,2} = \ln \frac{-\frac{M}{2} \pm \sqrt{\left(-\frac{M}{2}\right)^2 + CD}}{C},$$

где

$$-\frac{M}{2} = \frac{8n_2^2 n_3}{T_{14 \text{ экс}}^0} - (-1)^m (n_2^2 - 1)(n_3^2 - n_2^2), \quad (-1)^m = 1,$$

так как  $m$  – четное;

$$C = (n_2 + 1)^3 (n_3^2 + n_2), \quad D = (n_2 - 1)^3 (n_3^2 - n_2).$$

Для перехода к последующим приближениям можно воспользоваться формулой:

$$T_{14 \text{ экс}}^0 = \frac{T_{14 \text{ экс}}}{1 - A\gamma_2 + \left(A^2 - \frac{B}{2}\right)\gamma_2}.$$

Подставляя в знаменатель правой части этой формулы значения  $\gamma_2$ ,  $A$  и  $B$ , соответствующие предыдущему приближению, а в числитель –

экспериментальное значение  $T_{14 \text{ экс}}$ , находим  $T_{14 \text{ экс}}^0$  и переходим к следующему приближению для  $n_2$  и  $\gamma_2$ . Вычисления повторяют до тех пор, пока следующее приближение не станет отличаться от предыдущего на некоторую заранее заданную величину (погрешность определения). По окончательно найденным значениям  $n_2$  и  $\gamma_2$  определяют показатель поглощения  $k_2$  по формуле:

$$k_2 = \frac{n_2 \gamma_2}{m\pi},$$

где  $m$  – порядковый номер интерференционного экстремума.

Для оценки погрешности определения показателя преломления используют выражение:

$$\Delta n_2 = - \frac{n_2^4 + (n_3^2 + 1)n_2^2 + n_3^2}{2n_2 \left\{ 2n_2^2 T_{14 \text{ неч}}^0 + \left[ T_{14 \text{ неч}}^0 (n_3^2 + 1) - 4n_3 \right] \right\}}.$$

## 4.2. Исследование адгезии и пористости пленок

### *Определение адгезии пленок методом склерометрии*

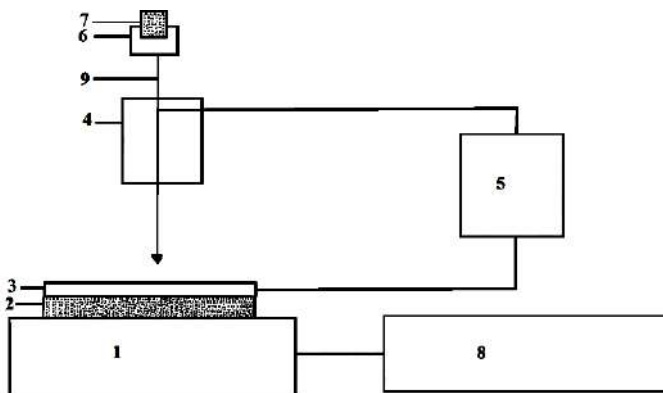
Адгезию пленок можно оценивать царапанием пленки стальной иглой. Этот метод называют методом иглы риски [14, 15]. Критерием адгезии пленок служит сила, действующая на единицу поверхности пленки при критической нагрузке (т.е. когда наблюдается процарапывание пленки до подложки, на которой она находится). Эта сила определяется по формуле:

$$F = \sqrt{\frac{W}{P\pi r^2 - W}} P, \text{ кг/мм}^2,$$

где  $P$  – величина твердости материала,  $\text{кг/мм}^2$ ;  $r$  – радиус заточки иглы, мм;  $W$  – критическая нагрузка на игле, кг.

Схема установки приведена на рис. 4.4.





**Рис. 4.4.** Блок-схема устройства для измерения адгезии тонких пленок:

1 – предметный столик с механизмом перемещения; 2 – подложка; 3 – исследуемая пленка; 4 – зондовый блок; 5 – измерительный блок; 6 – держатель груза; 7 – груз; 8 – механизм перемещения предметного столика в трех координатах; 9 – измерительный зонд

К наиболее распространенным методам определения адгезии следует отнести [16]:

- метод сдавливания;
- метод изгибания;
- метод отслаивания.

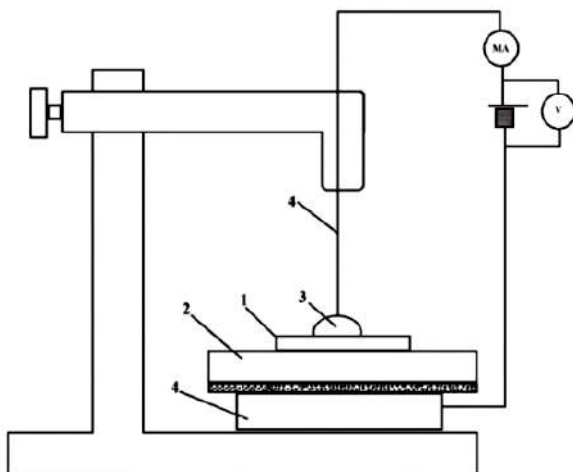
Подложку с пленкой сдавливают или изгибают до удаления пленки.

### ***Определение пористости пленок методом электрохимического высаживания меди***

Для исследования пористости диэлектрических пленок используется несколько методов: хлорного травления, электрографии, измерения порогового напряжения, электрохимического высаживания меди.

В основе метода электрохимического высаживания меди лежит способность растворимых солей меди диссоциировать в водном растворе на ионы и под действием приложенного напряжения высаживать медь на отрицательном электроде. Для этого необходимо нанести каплю раствора  $\text{CuSO}_4$  на пленку и установить пленку на измерительный столик установки (рис. 4.5). Подвести к пленке положительный потенциал, к подложке – отрицательный. Напряжение – 5 В, вре-

мя экспозиции 30–40 с. В результате повышенной проводимости при протекании тока происходит высаживание «кораллов» меди.



**Рис. 4.5.** Схема установки электрохимического высаживания меди:

1 – исследуемая пленка; 2 – подложка; 3 – электролит; 4 – контакты

Количество пор определяют под микроскопом путем подсчета числа «кораллов» меди на некотором участке поверхности пленки и пересчете их количества на единицу площади  $1 \text{ см}^2$ :

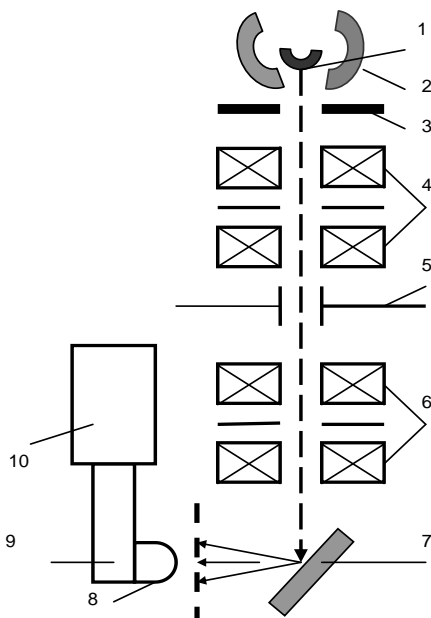
$$N_n = n/S,$$

где  $N_n$  – количество пор;  $n$  – число «кораллов» меди;  $S$  – площадь поверхности.

### 4.3. Исследование микроструктуры методом растровой электронной микроскопии

Растровая электронная микроскопия нашла широкое применение для непосредственного исследования непрозрачных объектов (массивных образцов или тонких пленок на подложках) [17–20]. С целью формирования изображения структуры материала тонкий электронный пучок перемещается по исследуемому образцу, разворачиваясь в растр, представляющий собой систему близко расположенных линий,

вдоль которых пучок обегает выбранный участок поверхности образца. В результате взаимодействия пучка с атомами твердого тела внутри зоны проникновения первичных электронов возникают отраженные и вторичные электроны, а также характеристическое и тормозное рентгеновское излучение. Часть электронов поглощается образцом (рис. 4.6).



**Рис. 4.6.** Схематическое изображение сканирующего электронного микроскопа:  
 1 – катод; 2 – электрод Венельта; 3 – анод; 4 – апертура и линзы 1;  
 5 – отклоняющая система; 6 – апертура и линзы 2; 7 – образец; 8 – сцинтиллятор;  
 9 – световод; 10 – фотоумножитель

В растровом электронном микроскопе (РЭМ) основные информационные сигналы создаются вторичными, отраженными и поглощенными электронами, регистрируемыми соответствующими детекторами. Усиленные сигналы используются для модулирования яркости свечения экрана монитора, развертка луча которого синхронизирована со сканирующим электронным зондом. Благодаря этому светящееся пятно на экране монитора повторяет (в увеличенном масштабе)

траекторию зонда, пробегающего строка за строкой по поверхности образца, причем яркость пятна зависит от величины сигнала. В результате на экране возникает изображение, контраст которого определяется топографией поверхности и изменениями состава образца. Увеличение РЭМ, определяемое как отношение амплитуд развертки луча по экрану и электронного зонда по образцу, можно плавно менять в широких пределах.

Топографический контраст обусловлен изменениями коэффициентов отражения и вторичной электронной эмиссии в зависимости от угла наклона бомбардируемого элемента поверхности к падающему пучку, а композиционный контраст связан с зависимостью указанных коэффициентов от состава мишени. Природа контраста в поглощенных электронах различна для полупроводниковых и металлических материалов. В первом случае в образцах может происходить накопление заряда, величина которого меняется на неоднородностях. В хорошо проводящих материалах накопления заряда не происходит, а величина тока поглощенных электронов, протекающего через образец, равна разности первичного тока и тока отраженных и вторичных электронов. Контраст является обращенным по отношению к изображению в исходящих от образца электронах, но определяется теми же факторами. Пространственное разрешение изображений в поглощенных электронах хуже вследствие диффузии последних в образце.

Рассмотрим более подробно особенности образования изображений во вторичных и отраженных электронах. Вторичные электроны обычно имеют энергию, не превышающую 50 эВ, и генерируются первичным пучком диаметром от 3 до 50 нм. Поскольку диаметр электронного зонда РЭМ имеет тот же порядок величины, то разрешение во вторичных электронах близко к размеру первичного пучка. Диаметр области выхода из образца отраженных электронов значительно больше, он составляет при энергии первичных электронов 20 кэВ ориентировочно 0,2–2 мкм в зависимости от материала мишени. Соответственно, получаемое разрешение в отраженных электронах ниже, чем во вторичных электронах.

Механизмы формирования изображений во вторичных и отраженных электронах различны вследствие существенного отличия их энергий. Создавая между коллектором детектора и образцом электрическое поле той или иной величины и направления, можно в широких

пределах изменять соотношение токов вторичных и отраженных электронов, попадающих в детектор. Потенциал коллектора относительно образца может регулироваться в пределах от  $-50$  до  $+250$  В. Вторичные электроны, имеющие невысокую энергию, сильно отклоняются приложенным полем от направления вылета из образца и эффективно собираются коллектором при положительном потенциале на нем. Поэтому вторичные электроны могут попадать на детектор с таких участков образца, которые находятся вне прямой видимости со стороны детектора, т.е. во вторичных электронах возможно получение бестеневого изображения рельефа поверхности. Отраженные (упругорассеянные) электроны, обладающие высокой энергией (десятки кэВ), практически «не чувствуют» поле детектора, движутся по прямолинейным траекториям и поэтому в детектор попадают только в том случае, когда он находится в направлении вылета электронов с данного элемента поверхности образца. Если одновременно подать на коллектор небольшой отрицательный потенциал, то детектор будет регистрировать только отраженные электроны, которые дают теневое изображение рельефа. При положительном потенциале коллектора он будет собирать и отраженные, и вторичные электроны. Сбор только одних вторичных электронов можно обеспечить, размещая детектор вне области прямого движения электронов к нему.

Характерной чертой топографического контраста является повышенная яркость изображений острых выступов образца, обусловленная более высоким выходом электронов с таких элементов рельефа. Эмиссия вторичных электронов со стенок трещин и впадин на поверхности образца в условиях бестеневого изображения и большой глубины резкости РЭМ предоставляет возможность изучения структуры указанных образований. Для выявления в образце областей с различным составом предпочтительнее регистрировать отраженные электроны, поскольку коэффициент отражения сильнее зависит от среднего атомного номера материала мишени, чем коэффициент вторичной электронной эмиссии. С целью исключения влияния рельефа при изучении композиционного контраста в отраженных электронах необходимо использовать образцы с полированной поверхностью.

Разделение информации о топографии поверхности и составе объекта может быть достигнуто следующим способом. Симметрично от-

носителем точки падения на образец пучка электронов устанавливаются два детектора, сигналы которых вычитаются или суммируются. Неоднородность рельефа однородного по составу участка поверхности приводит к увеличению числа отраженных электронов в одном направлении и уменьшению в другом. Поэтому контраст изображения, полученного с использованием разности сигналов двух детекторов, оказывается усиленным, а контраст изображения, сформированного суммарным сигналом, исчезает. При отсутствии особенностей рельефа, но наличии неоднородностей состава, сложение и вычитание сигналов приводит к противоположным результатам.

#### 4.4. Исследование электрофизических свойств пленок

##### *Методы препарирования синтезированных материалов для электрофизических исследований*

В зависимости от способа и условий синтеза материалы могут быть получены в виде кристаллов, пленок, порошков. Для таких образцов можно определить электрофизические характеристики и их температурные зависимости: объемное удельное сопротивление ( $\rho_v$ ), поверхностное удельное сопротивление ( $\rho_s$ ), диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon$ ), угол диэлектрических потерь ( $\text{tg}\theta$ ) [1, 21–23].

Для измерения удельного сопротивления ( $\rho$ , Ом·м) на кристаллических пластинах (материалы подложек, например кремния) обычно используют четырехзондовый метод. На плоской поверхности пластины устанавливают четыре точечных зонда (рис. 4.7). Измерительные зонды, как правило, изготавливают из вольфрамовой проволоки диаметром 0,5 мм, которую тщательно затачивают на концах (возможна электрохимическая заточка) и помещают в специальный диэлектрический держатель, обеспечивающий строго заданное расстояние между электродами. Каждый зонд подпружинен по вертикали с таким расчетом, чтобы отношение по 0,05 мм вызывало нагрузку на каждом контакте в 30 г. Через наружные зонды от стабилизированного источника пропускают ток, а внутренние зонды служат для измерения напряжения. Измерительные зонды располагают достаточно

далеко от границ образца, чтобы границы не влияли на электрическое поле вблизи контактов.

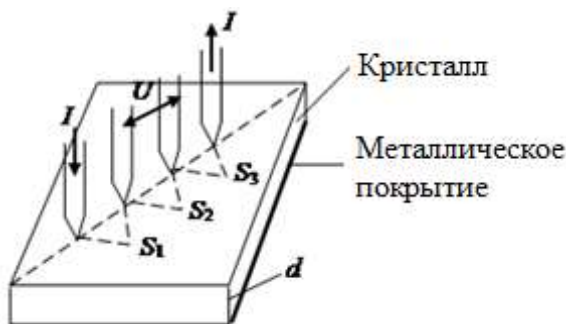


Рис. 4.7. Схема ячейки четырехзондового метода измерения сопротивления

Если зонды расположены на прямой линии, то удельное сопротивление материала определяется выражением:

$$\rho = \frac{U}{I} \left[ \frac{2\pi}{\frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_3} - \frac{1}{s_1 + S_2} - \frac{1}{S_3 - S_2}} \right] \cdot \frac{1}{R(d/S)},$$

где  $I$  – ток, проходящий через зонды, А;  $U$  – разность потенциалов между зондами, В;  $S_1, S_2, S_3$  – расстояния между зондами, см;  $d$  – толщина пластины, см;  $R(d/S)$  – поправка на конечную толщину пластины).

Если  $S = S_1 = S_2 = S_3$ , то зависимость поправки  $R(d/S)$  имеет вид, показанный на рис. 4.8. Таким образом, при толщине пластин  $d > S$ , где  $S$  – расстояние между зондами, поправка  $R(d/S)$  близка к единице и ее можно не учитывать, а выражение для  $\rho$  можно записать

$$\rho = \frac{U}{I} \cdot 2\pi S.$$

При выводе этих выражений было принято, что диаметр точечного контакта  $r$  для каждого зонда мал по сравнению с расстоянием  $S$  между ними. Если  $r/S \leq 0,05$ , то удельное сопротивление  $\rho$  может быть измерено с погрешностью менее 2%.

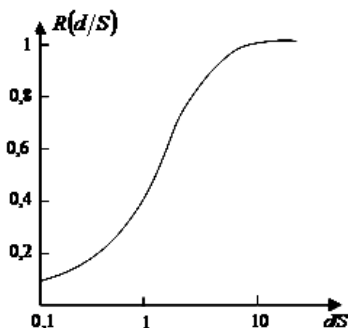


Рис. 4.8. Значение поправки  $R(d/S)$  при измерении удельного сопротивления тонких пленок

Электрическая схема установки для измерения удельного сопротивления четырехзондовым методом сравнительно проста. Как указывалось выше, ток пропускают через наружные зонды, а падение напряжения измеряют между внутренними зондами. Для измерения падения напряжения желательно пользоваться прибором с высоким входным сопротивлением, чтобы избежать влияния переходных сопротивлений зондов. С этой точки зрения весьма удобен цифровой измеритель LCR E7-21, при использовании которого расчетная формула упрощается:

$$\rho = R \cdot 2\pi S \text{ Ом} \cdot \text{см},$$

где  $R$  – сопротивление, Ом.

*Примечание.* При использовании термостойкой четырехзондовой головки возможно изучение температурной зависимости удельного сопротивления  $\rho(T)$ , типа проводимости и глубины залегания примесных центров. Измерение диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\theta$  проводится по следующей методике: на поверхность образца при помощи трафарета (рис. 4.9) каким-либо способом (напылением в вакууме, электропроводящими пастами и т.д.) наносятся контактные площадки строго заданной площади, тем самым создаются конденсаторные структуры, позволяющие легко определить диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$ , тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\theta$ , а также их температурные  $\epsilon(T)$ ,  $\text{tg}\theta(T)$  и частотные зависимости  $\epsilon(\omega)$ ,  $\text{tg}\theta(\omega)$ .





Рис. 4.9. Схема формирования контактных площадок с помощью трафарета

Диэлектрическую проницаемость легко определить по известной формуле:

$$C = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \frac{S}{d},$$

где  $S$  – площадь верхней контактной площадки;  $d$  – толщина пластины кристалла;  $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$  Ф/м – диэлектрическая проницаемость вакуума. Измерение сформированных емкостей рекомендуется проводить двухэлектродным методом вольтфарадометром Р385, мостом переменного тока Р571, цифровым измерителем LCR E7-21.

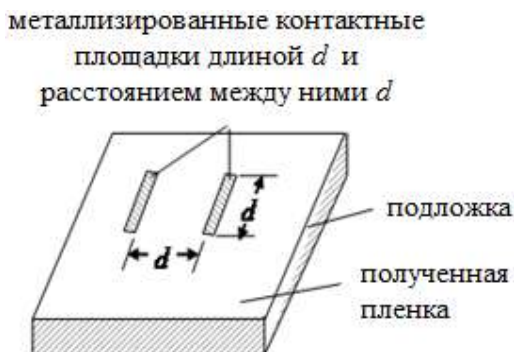
Препарирование пленочных синтезированных материалов имеет свои особенности по целому ряду причин. Свойства пленок из одного и того же материала, полученные разными способами (вакуумным, термическим, магнетронным, из пленкообразующих растворов (ПОР), эпитаксиальным), могут существенно отличаться по своим электрофизическим и структурным свойствам. Кроме того, необходимо учитывать влияние толщины синтезируемого пленочного материала на его свойства. Электрофизические свойства тонких пленок могут значительно отличаться от свойств объемных образцов исходных материалов, поскольку структура пленок претерпевает значительные изменения при изменении ее толщины.

Поэтому перед проведением электрофизических исследований пленок необходимо четко знать толщину пленочного материала и ее изменение по поверхности подложки. Наибольшее распространение в промышленных и лабораторных условиях получили оптические методы измерения толщины пленок (см. выше). Кроме этого, если из-

вестно значение диэлектрической проницаемости, можно использовать емкостной метод. Для этого формируют емкостную структуру, изображенную на рис. 4.10, где в качестве прокладки конденсатора выступает синтезируемая пленка. Определяют толщину  $d$  по формуле:

$$C = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \frac{S}{d},$$

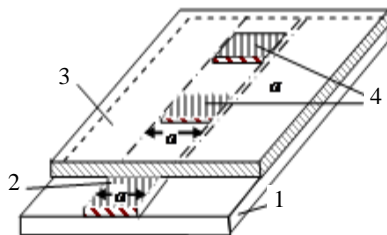
где  $C$  – емкость сформированной структуры;  $S$  – площадь обкладок конденсатора;  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума;  $\varepsilon$  – удельная диэлектрическая проницаемость синтезированной пленки.



**Рис. 4.10.** Схема формирования металлизированных площадок для определения удельного сопротивления пленок

Кроме того, топология структуры, изображенная на рис. 4.11, позволяет изучать практически все электрофизические параметры синтезированных пленок, как полупроводниковых, так и диэлектрических.

Подобные структуры формируются следующим образом: на подложку 1 каким-либо способом (например, вакуумным термическим напылением) по всей ее длине наносится металлическая, хорошо проводящая полоска 2 шириной  $d$ . На подготовленную таким образом подложку наносят исследуемую пленку 3 так, чтобы оставить часть металлизации не покрытой ею. При помощи трафарета поверх синтезированной пленки точно над металлизацией формируются контактные площадки 4. Например, квадратной формы  $a \times a$  с расстоянием между ними, равным стороне площадки.



**Рис. 4.11.** Топология приготовления тонкопленочной структуры для измерения удельного сопротивления: 1 – подложка; 2 – металлическое покрытие; 3 – нанесенная пленка; 4 – контактные площадки

Важным при проведении электрофизических исследований является формирование электрических контактов, которые обычно приходится обеспечивать с помощью электродов (хотя есть и бесконтактные методы исследований). К материалам электродов предъявляются следующие требования: высокая проводимость; надежный электрический контакт по всей поверхности соприкосновения с исследуемым пленочным материалом; отсутствие препятствий протекающему току при контакте с исследуемым материалом (*омический контакт*); электроды не могут вызывать механических, структурных и химических изменений испытуемого образца, изменять свою форму и размеры в процессе измерений, должны обладать близким к исследуемому материалу температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) и сохранять свои свойства при изменении условий эксперимента.

Методов изготовления контактов разработано достаточно много, основные из них:

- *прижимные контакты*, применяющиеся при экспресс-исследованиях, а также при измерениях зондовыми методами. В качестве прижимных материалов контактов могут быть использованы Hg и GaIn сплавы, не разрушающие исследуемую поверхность пленки. В качестве прижимных упруго-пружинистых контактов для кристаллических материалов используют W, Ni-фосфатированную бронзу. Для увеличения их проводимости они могут быть покрыты Pt, Au, Ag, Cu;

- *тонкопленочные контакты* чаще всего используются при исследовании синтезированных тонких пленок. Формирование тонкопленочных контактов можно проводить несколькими методами: гальванопластикой, вакуумным напылением;

– контакты, полученные *пастовым методом* с использованием контактола на базе Pd, Au, Ga, Zn; паста наносится через трафареты, а затем вжигается.

Сформированные контактные площадки значительно облегчают использование прижимных электродов, а также *гибких* (проволочных) электродов при применении специальных методов пайки, сварки и термокомпрессии. Но при этом необходимо учитывать, что при соприкосновении двух различных материалов между ними возникает контактная разность потенциалов. Этот эффект открыл в 1797 г. итальянский физик А. Вольта. Согласно квантовой теории основной причиной появления разности потенциалов является различная энергия Ферми у контактируемых материалов. В качестве примера, иллюстрирующего потенциальный рельеф в контакте, можно привести энергетическую схему на контакте электронного полупроводника и металла (рис. 4.12). Из рис. 4.12 следует, что если работа выхода металла  $\phi_m$  меньше работы выхода полупроводника  $\phi_{п/п}$ , то электроны будут переходить из металла в полупроводник без преодоления потенциального барьера (*омический контакт*). Таким образом, признаком *омического контакта*, кроме его невыпрямляющих свойств и, соответственно, линейной вольт-амперной характеристики (ВАХ), является и ничтожно малое падение напряжения на контакте. Основным условием получения омического контакта является выбор металла с работой выхода, меньшей величины сродства к электрону исследуемого образца.

В табл. 4.2 приведены работы выхода наиболее широко используемых материалов для металлических контактов и контактных площадок.

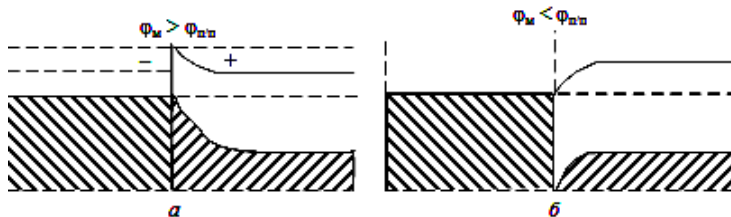


Рис. 4.12. Схемы расположения энергетических уровней в области контакта металл–электронный полупроводник

Таблица 4.2

**Работа выхода металлов, эВ**

Mg	Al	Fe	Ni	Cu	Ag	Sn	W	Pt	Au	Pb	Ba	In	Co
3,6	4,1	4,4	5,1	4,5	4,4	4,4	4,5	5,4	5,2	4,0	2,4	3,9	4,9

Необходимо напомнить, что работой выхода называется энергия, необходимая для перехода электрона, находящегося внутри материала, в вакуум. Контакты, сформированные из металлов с большой работой выхода (Au, Ag, Pt), образуют более высокий потенциальный барьер, чем контакты из металлов с малой работой выхода (Mg, K, In). Однако благородные (инертные) металлы, подобные золоту, позволяют получить воспроизводимые результаты, а активные металлы, такие, например, как Al, вносят большой разброс при проведении исследований и, кроме того, имеют тенденцию к окислению. В этом случае могут формироваться многослойные контакты. Например, формируется компактная площадка из активного металла с малой работой выхода (Al, In) с последующей его пассивацией (анодированием, покрытием инертным металлом – Pt, Au, Ni), что позволяет получать надежные омические контакты и воспроизводимость электрофизических характеристик синтезируемых материалов.

### Литература к главе 4

1. Кузнецова С.А., Козик В.В., Борило Л.П., Иванов В.К. Синтез тонкопленочных материалов и изучение их свойств : учеб.-метод. пособие. Томск : Изд. Дом ТГУ, 2015. 56 с.
2. Алексеев С.А., Прокопенко В.Т., Скалецкий Е.К. и др. Введение в прикладную эллипсометрию. СПб. : ГУ ИТМО, 2005. 200 с.
3. Горшков М.М. Эллипсометрия. М. : Сов. радио, 1974. 200 с.
4. Ржанов А.В. Эллипсометрия – метод исследования поверхности. Новосибирск : Наука, 1983. 180 с.
5. Shvets V.A., Rykhliiski S.V. et al. In situ ellipsometry for control of  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  nanolayer structures and inhomogeneous layers during MBE growth // Thin Solid Films. 2004. № 455–456. P. 688–694.
6. Zhao J., Zhang X., Yonzon C.R., Haes A.J., Van Duyne R.P. Localized surface plasmon resonance biosensors // Nanomedicine. 2006. Vol. 1 (2). P. 219.
7. Громов В.К. Введение в эллипсометрию : учеб. пособие. Л. : ЛГУ, 1986. 192 с.

8. Скалецкая И.Е. Введение в прикладную эллипсометрию : учеб. пособие по курсу «Оптические измерения». СПб. : СПбГУИТМО, 2007. Ч. 2 : Свойства решений ОУЭ для однородных слоёв. 172 с.
9. Аззам Р., Башира Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М. : Мир, 1981. 583 с.
10. Рыхлицкий С.В., Швец В.А., Спесивцев Е.В., Михайлов Н.Н. Эллипсометрия физико-химических процессов на межфазных границах // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8, № 4. С. 327–333.
11. Рыхлицкий С.В. Эллипсометрия – прецизионный метод исследования физико-химических поверхностных явлений // Журнал структурной химии. 1992. Т. 33, № 1. С. 173–174.
12. Физика твердого тела а: лабораторный практикум / под ред. А.Ф. Хохлова. Н. Новгород : Изд-во ННГУ, 2000. Т. 2. 484 с.
13. Нагибина И.М. Интерференция и дифракция света. Л. : Машиностроение, 1985. 332 с.
14. Верецагин В.И., Козик В.В., Сырямкин В.И. и др. Полифункциональные неорганические материалы на основе природных и искусственных соединений. Томск : Изд-во Том. ун-та, 2002. 359 с.
15. Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий. М. : Химия, 1977. 332 с.
16. Технология тонких пленок : справочник / под ред. Л. Мейсела, Р. Гленга ; пер. с англ. под ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолко. М. : Сов. радио, 1977.
17. Криштал М.М., Ясников И.С., Полунин В.И. и др. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения. М. : Техносфера, 2009. 208 с.
18. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д. и др. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ : в 2 кн. / пер. с англ. М. : Мир, 1984. Кн. 1. 348 с.
19. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д. и др. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ : в 2 кн. / пер. с англ. М. : Мир, 1984. Кн. 2. 348 с.
20. Брандон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. М. : Техносфера, 2006. 384 с.
21. Павлов Л.П. Методы определения основных параметров полупроводниковых материалов. М. : Высшая школа, 1975. 206 с.
22. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. М. : Высшая школа, 1986. 367 с.
23. Сидорин Ю.Ю. Электрофизические методы исследования в химии твердого тела : учеб. пособие. Кемерово : Книжное изд-во, 1989. 103 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Список используемых сокращений.....	3
Введение .....	4
1. Особенности тонкопленочного состояния как одного из наноразмерных состояний вещества .....	7
Литература к главе 1 .....	19
2. Состав, строение и свойства пленок на основе оксида церия(IV) и оксидных систем $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ .....	21
2.1. Структура $\text{CeO}_2$ , $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ .....	21
2.2. Нестехиометрия и дефектность пленок на основе $\text{CeO}_2$ , $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ .....	29
2.3. Морфология поверхности пленок на основе $\text{CeO}_2$ , $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ .....	36
2.4. Свойства пленок на основе $\text{CeO}_2$ , $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ ....	47
2.4.1. Оптические свойства пленок $\text{CeO}_2$ , $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ .....	47
2.4.2. Каталитические свойства пленок на основе $\text{CeO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ .....	55
2.4.3. Сорбционные свойства пленок на основе $\text{CeO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ .....	62
Литература к главе 2 .....	68
3. Методы получения оксида церия(IV) и оксидных систем $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ в тонкопленочном состоянии .....	80
3.1. Физические методы получения пленок на основе $\text{CeO}_2$ .....	80
3.2. Химические методы получения пленок на основе $\text{CeO}_2$ .....	101
3.3. Комбинированные методы получения пленок на основе $\text{CeO}_2$ .....	127
3.4. Методы получения оксидных систем $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{--SnO}_2$ в тонкопленочном состоянии .....	141
Литература к главе 3 .....	160

4. Методы исследования физико-химических свойств оксидных систем в тонкопленочном состоянии .....	170
4.1. Исследование оптических свойств пленок .....	170
4.2. Исследование адгезии и пористости пленок.....	183
4.3. Исследование микроструктуры методом растровой электронной микроскопии .....	185
4.4. Исследование электрофизических свойств пленок.....	189
Литература к главе 4 .....	196



*Научное издание*

КУЗНЕЦОВА Светлана Анатольевна  
ХАЛИПОВА Ольга Сергеевна  
КОЗИК Владимир Васильевич

**ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ:  
ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ**

Редактор Е.Г. Шумская  
Оригинал-макет Е.Г. Шумской  
Дизайн обложки Л.Д. Кривцовой

Подписано к печати 29.12.2016 г. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.

Бумага для офисной техники. Гарнитура Times.

Усл. печ. л. 11,6.

Тираж 250 экз. Заказ № 2136.

Отпечатано на оборудовании  
Издательского Дома  
Томского государственного университета  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36  
Тел. 8+(382-2)–53-15-28  
Сайт: <http://publish.tsu.ru>  
E-mail: [rio.tsu@mail.ru](mailto:rio.tsu@mail.ru)

ISBN 978-5-94621-591-6



9 785946 215916