

любом действительном значении t (кроме $t = 0$) и с учетом того, что t (время) всегда положительно, можно сделать вывод о выполнении неравенства $Q_2^{(2)} > Q_2^{(1)}$.

Таким образом, доказано, что подвод тепла от тепловых аккумуляторов в импульсном режиме с энергетической точки зрения более рационально.

ХИМИЧЕСКОЕ НАСЛАИВАНИЕ ПЛЕНОК И ГЕТЕРОСТРУКТУР ZnO/SnS_x ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ-ПРЕКУРСОРОВ

Брилевская Д. С., Галковский Т. В., Богомазова Н. В., к.х.н., доц.

Белорусский государственный технологический университет

Цель работы состояла в проведении экспериментов по изучению особенностей формирования субмикронных пленок и гетероструктур на основе сульфида олова и оксида цинка методом химического наслаивания из растворов катионной и анионной обработки с пониженной концентрацией соответствующих прекурсоров по сравнению с процессами гидрохимического или электрохимического осаждения.

При формировании тонких пленок с помощью химического метода ионного или ионно-коллоидного наслаивания одним из важных этапов разработки технологических режимов выступает анализ ионно-молекулярного состава растворов-прекурсоров, который определяется процессами диссоциации, гидролиза, комплексообразования и другими. В наших исследованиях выбор ресурсосберегающих условий катионного и анионного наслаивания пленок SnS_x и ZnO осуществлялся с учетом литературных данных, а также на основе расчетов ионно-молекулярных равновесий в растворах-прекурсорах с использованием программы Medusa и базы данных Hydra [1].

При формировании слоев на основе сульфида или оксосульфида олова в качестве катионного прекурсора первоначально нами использовался раствор хлорида олова (II) с повышенной концентрацией соли на уровне 0,1 моль/л. Для обеспечения монослойного катионного наслаивания на подложку предпочтительно преобладание простых катионов Sn²⁺ в сравнении с катионами SnOH⁺ и SnCl⁺. В соответствии с рассчитанными диаграммами гидрохимического равновесия в водных растворах SnCl₂ при уменьшении концентрации соли от 0,1 до 0,001 моль/л наиболее широкий диапазон (область pH от 0 до 4) преобладания простых ионов Sn²⁺ по сравнению с гидролизованнными ионами SnOH⁺ и хлоридсодержащими ионами SnCl⁺ наблюдается в 0,01 М растворе SnCl₂. Кроме того, уменьшение концентрации хлорида олова приводит к немоноотонному изменению ширины области устойчивости твердофазного монооксида олова. Наиболее узкий диапазон pH образования SnO (область pH от 4 до 9,5) характерен для 0,01 М раствора. Таким образом, было показано, что наиболее благоприятный ионно-молекулярный состав раствора хлорида олова соответствует концентрации 0,01 моль/л и области значения pH = 2–3.

При наслаивании сульфидных и оксосульфидных пленок в качестве анионного прекурсора использовались растворы тиосульфата натрия, который характеризуется повышенной устойчивостью к процессам гидролитического разложения по сравнению с растворимыми сульфидами. В наших экспериментах концентрация растворов Na₂S₂O₃ варьировалась в диапазоне 0,1–0,3 моль/л. Использование анионных прекурсоров с повышенной концентрацией тиосульфат-ионов по сравнению с концентрацией катионных прекурсоров связано с решением задачи минимизации включения кислорода в состав пленок. Анализ данных расчета гидрохимических равновесий в 0,1–0,3 М растворах Na₂S₂O₃ показывает, что уменьшение концентрации соли незначительно расширяет диапазон устойчивости тиосульфат-ионов в области кислых растворов. Для растворов Na₂S₂O₃ в качестве области устойчивого преобладания негидролизованнных ионов S₂O₃²⁻ определен широкий диапазон pH 6–12.

При формировании слоев ZnO в качестве катионного прекурсора использовался раствор сульфата цинка. В растворе сульфата цинка при различных значениях pH возможно протекание гидролиза катиона Zn^{2+} с образованием частиц $ZnOH^+$, $Zn(OH)_2$, $Zn(OH)^{3-}$, а также образование сульфатных комплексов $Zn(SO_4)_2^{2-}$, $Zn(SO_4)_3^{4-}$, $Zn(SO_4)_4^{6-}$. Для обеспечения катионного наслаивания на подложку в данном растворе при получении оксидных функциональных слоев предпочтительно преобладание простых катионов Zn^{2+} . Анализ ионно-молекулярного состава для раствора сульфата цинка был проведен в узком диапазоне среднекислых растворов (pH 3–5). Анализ диаграмм показал, что при концентрации раствора 0,01 моль/л содержание ионов Zn^{2+} , SO_4^{2-} и частиц $ZnSO_4$ примерно одинаково, что более благоприятно для проведения процессов ионного наслаивания. При формировании слоев ZnO в качестве анионного прекурсора использовался раствор перекиси водорода. Анализ диаграммы ионного равновесия для раствора H_2O_2 показал, что при концентрации H_2O_2 0,05 моль/л в растворе наблюдается широкая область устойчивости молекул H_2O_2 (pH 1-11), что позволяет максимально благоприятно согласовывать между собой кислотность катионного и анионного растворов-прекурсоров при химическом наслаивании.

Нами проводились эксперименты по химическому наслаиванию сульфидных и оксидных пленок при количестве циклов обработки от 20 до 120. Экспериментальные данные по формированию пленок SnS_x , полученные при варьировании концентрации анионных и катионных растворов-прекурсоров, позволяют на данном этапе исследований в качестве наиболее благоприятного режима наслаивания пленки SnS_x предложить 0,01 М раствор хлорида олова и 0,3 М раствор тиосульфата натрия, с использованием которых получены однородные сплошные пленки толщиной около 120 нм с пониженной шероховатостью поверхности при соотношении основных компонентов Sn:S на уровне 1:0,47. Химическое наслаивание указанных пленок происходило при относительной скорости наслаивания около 2,0 нм/цикл, характерной для случая преобладания механизма ионного наслаивания. Указанный режим наслаивания обеспечивает невысокую абсолютную скорость наслаивания на уровне 1 нм/мин, что может быть актуальным для формирования наноразмерных функциональных пленок.

Химическое наслаивание пленок ZnO сопровождалась образованием достаточно однородных плотных пленок повышенной толщины порядка 200 – 300 нм. Сравнительный анализ относительной и абсолютной скорости осаждения пленок различной химической природы показывает, что наиболее высокая скорость осаждения на уровне 15,5 нм/цикл или 18,6 нм/мин зафиксирована для пленок ZnO при пониженном количестве циклов наслаивания, равном 20 (таблица 1). Для получения пленок толщиной 100 – 200 нм целесообразно использовать не более 15 циклов наслаивания. Дальнейшее повышение количества циклов обработки приводит к отслаиванию ранее нанесенных слоев и повышению шероховатости пленки.

Таблица 1 – Скорость осаждения оксидных и сульфидных пленок

Обозначение образца	Толщина пленки, нм	Скорость осаждения	
		относительная, нм/цикл	абсолютная, нм/мин
120 SnS	126	1,0	0,5
60+60 SnS	202	1,7	0,8
60 ZnO	203	3,4	4,6
20ZnO	310	15,5	18,6

При формировании гетероструктур ZnO/SnS_x получены данные о снижении скорости наслаиванию по сравнению с индивидуальными пленками. Наиболее существенное

снижение скорости осаждения (в 3 раза) происходит для пленки ZnO в составе гетероструктур при варианте осаждения слоя ZnO на поверхности SnS_x.

Литература

1. Толстой, В.П. Реакции ионного наслаивания. Применение в нанотехнологии / В. П. Толстой //Успехи химии. –2006. – Т.75, № 2. – С. 183 – 199.

ОТРИМАННЯ ПОРОШКІВ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИМ МЕТОДОМ

Вішталюк О.І.¹, ст. гр. ПЕО-18д, Тюльпінюв Д.О.² провідний інженер, к.т.н., Чумак В.О.¹.

¹ Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля,

² ООО ТОВ „Науково-проектний інститут хімічних технологій (Хіммтехнологія)

Технологіям, що впроваджені в промисловості, властиві численні недоліки: утворення великої кількості сильно забруднених стічних вод; накопичення значної кількості відходів мінеральних солей, а також складність створення уніфікованих виробництв з швидкою зміною асортименту вироблених малотоннажних продуктів, обумовлена різноманітністю необхідних окислювачів або відновлювачів. Ці недоліки призводять до серйозних екологічних наслідків.

Перспективним напрямком зниження негативного впливу хімічної промисловості на навколишнє середовище є розробка виробництв на основі електрохімічних процесів, що дозволяють відмовитися від застосування хімічних окислювачів і відновників, істотно скоротити або повністю виключити утворення відходів мінеральних солей, більш ефективно використовувати вихідну сировину та матеріали, знизити викиди в оточуюче середовище.

Заміна хімічних стадій на електрохімічні в процесах синтезу неорганічних і органічних речовин дозволяє:

– розробляти уніфіковані технологічні схеми виробництва різних речовин (внаслідок універсальності окислювача і відновника – електричний струм);

– селективно здійснювати процес, завдяки можливості встановлення необхідного значення потенціалу електрода;

- знижувати кількість стічних вод і відходів за рахунок створення технологій із замкнутим циклом водокористування і виключення хімічних окислювачів або відновників.

Змінний струм знаходить широке застосування в різних областях виробництва. Використовуючи змінний струм, можна здійснювати різноманітні окислювально-відновні електрохімічні реакції в розчинах з участю або без участі матеріалу електродів. При електролізі на змінному струмі можуть протікати процеси руйнування металів з утворенням нанодисперсних порошків. При цьому неминуче виникає питання про електрохімічну поведінку матеріалу електродів, з точки зору його стійкості при накладенні змінного струму.

Зазначені можливості електрохімічного способу не були в достатній мірі використані для розробки електрохімічних технологій синтезу нанодисперсних порошків оксидів металів.

Виробництво нанодисперсних порошків оксидів металів в даний час здійснюється традиційними методами хімічної технології. Існуючі поширені способи одержання ультрамікродисперсного порошку оксиду нікелю – золь-гель метод, метод «мокрого» спалювання відрізняються невисокою продуктивністю, застосуванням різних токсичних хімічних реагентів, а також великою кількістю викидів в атмосферу забруднюючих речовин, що створюють екологічні проблеми при реалізації промислової отримання порошків оксидів металів. Так при отриманні одного кілограма нанодисперсного порошку оксиду нікелю методом «мокрого» спалювання в атмосферу викидається близько 336 л двоокису азоту. При отриманні одного кілограма оксиду нікелю гомогенним золь-гель