с ионом Cd^{2+} в комплексе $[Cd(Thio)_2Py]^{2+}$ составляет 0,98 ккал/моль. В фазе сульфокатионита прочность соответствующих связей больше, чем в фазе КРФ. При переходе от сульфокатионита к фосфорнокислому катиониту связь Me — Py в смешанных комплексах Py и Thio с противоионом ослабляется в 1,5—2 раза больше, чем связь Me — Thio, что повышает избирательность процесса сорбции.

Фаза набухшего фосфорнокислого ионита, фиксированная группа которого способна к комплексообразованию с противоионом, оказывается, таким образом, подходящей средой для образования достаточно устойчивых не только однолигандных, но и разнолигандных комплексов пиридина и тиомочевины с противоионом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скороход О. Р., Варавва А. Г.— ЖФХ, 1976, т. 50, с. 492.
2. Риман В., Уолтон Г. Ионообменная хроматография в аналитической химии.— М., 1973.
3. Скороход О. Р., Сосновская А. А.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1978, № 2, с. 11.
4. Федорова О. С.— ЖОХ, 1954, т. 24, с. 62.
5. Салдадзе К. М., Копылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы).— М., 1980.
6. Устойчивость смешанных комплексных соединений в растворах / Под ред. Я. Д. Фридмана.— Фрунзе, 1971.
7. Справочник химика.— М.— Л., 1965, т. 3.
8. Шульман В. М., Краморева Т. В.— Изв. Сиб. отд. АН СССР, 1961, № 7, с. 55.
9. Краморева Т. В., Шульман В. М.— Изв. Сиб. отд. АН СССР, 1961, № 8, с. 69.

Поступила в редакцию 22.03.83.

Кафедра аналитической химии

УДК 539.232+546.824 : 548.735

Д. М. ОВЧИННИКОВ, Т. Л. ЛУК

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ГИДРОЛИТИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ ДИОКСИДА ТИТАНА

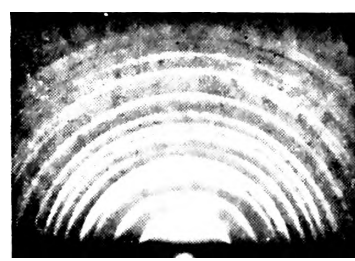
Гидролиз растворов алкоксидов титана — один из наиболее простых способов получения тонких пленок диоксида титана, применяющихся в оптике, электронике и других областях современной техники [1—3]. Однако, несмотря на обширную литературу, посвященную получению пленок этим методом, сведений о процессах, которые протекают при кристаллизации пленок, образующихся при гидролизе алкоксидов титана, и о фазовом составе пленок при различных условиях их термообработки, недостаточно. Отмечается, что в пленках, полученных гидролизом растворов тетраэтоксититана, при повышенных температурах происходит кристаллизация [4]; первые следы дифракционных колец появляются при 350 °C; при 900 °C в пленках присутствует лишь анатаз [5].

Целью данной работы явилось определение условий кристаллизации пленок, полученных гидролизом растворов алкоксидов титана, а также изучение влияния состава пленкообразующего раствора на фазовые и структурные превращения в пленках при прокаливании.

Исходными реактивами служили индивидуальные тетраэтоксититан (ТЭОТ) и тетрабутоксититан (ТБОТ) марки «ч» и 48 %-ный раствор полибутоксититана (ПБОТ) в бутаноле, содержащий, по данным анализа, 24,7 % TiO_2, что соответствует эмпирической формуле $TiO_{1.425}(OC_4H_9)_{1.15}$ для ПБОТ. Исследовались семь серий пленок, различающихся составом исходных растворов: 5 %-ные растворы ТЭОТ, ТБОТ, ПБОТ в абсолютном этаноле с добавками HCl (5 капель концентрированной соляной кислоты на 100 мл раствора) и без добавок (шесть серий) и 5 %-ный раствор ПБОТ в трет-бутаноле. Выбор этих растворов обусловлен прак-

тическим интересом [6], к тому же влияние условий приготовления пленок (природа исходного алкоксида, растворитель, добавки) остается малоизученным. Пленки толщиной 500—2000 Å получали по методике [6] путем нанесения растворов на вращающуюся подложку (пластина из полированного кремния).

Изучение фазового состава пленок и структурных превращений, происходящих в них при прокаливании, проводилось методом электронографии на отражение (электронограф ЭР-100, рабочее напряжение 75 кВ). Пленки подвергались термообработке в интервале температур 100—1000 °С. Исходные и прогретые при 100 °С пленки являются аморфными независимо от состава пленкообразующего раствора. На начальных стадиях кристаллизации (400 °С, 18 ч, 500°, 1 ч) дифракционная картина свидетельствует о наличии кристаллической и аморфной фаз в системе: на электронограмме на очень сильном фоне выделяется рефлекс, соответствующий $d \sim 3{,}5$ Å. Дифракционная линия состоит из отдельных точек; в условиях сильного фона можно сделать вывод о большом размере кристаллических фрагментов и небольшом их количестве в исследуемой пленке. Это можно объяснить присутствием в аморфной пленке кристаллических продуктов неполного разложения алкоксидов, что согласуется с предположением о наличии в гидролитических пленках органических продуктов при температурах прогрева до 500 °С [6]. На возможность образования кристаллических продуктов такого характера указано в работе [7], где пленки получались разложением ТБОТ в тлеющем разряде. Набор линий, характерный для анатаза, зафиксирован на электронограммах при дальнейшем прогреве пленок всех семи серий при 500 °С (3 ч). Структура анатаза сохраняется и в пленках, прогретых при 700 °С, при этом повышается четкость дифракционной картины, что связано с полным превращением TiO_2 из аморфного в анатаз и укрупнением кристаллов.



Электронограмма, полученная дифракцией на отражение от пленок диоксида титана (анатаз, начальная стадия кристаллизации)

Для образцов серий 1—6 из этанольных растворов при анализе электронограмм обнаружена текстура, т. е. наличие агрегатов большого количества закономерно ориентированных кристаллов (см. рисунок). Согласно [8], полученная электронограмма свидетельствует о наличии в пленках игольчатой текстуры. Геометрия электронограммы может быть объяснена при анализе обратной решетки кристалла анатаза, если рассмотреть трансформацию обратной решетки при моделировании электронограммы путем вращения решетки вокруг осей текстуры. В случае игольчатой текстуры обратная решетка подвергается вращению в двух направлениях, что эквивалентно вращению микрочастицы (иголки) вокруг своей оси с последующим поворотом микрочастицы вокруг оси, перпендикулярной к первой оси. При съемках на отражение дифракционные полуокружности вырождаются в дуги, и лишь линии, находящиеся в плоскости, перпендикулярной к первой оси текстуры, дают полуокружности. При таких условиях съемки в соответствии с геометрией рассеяния реализуется перпендикулярное подложке сечение обратной решетки кристалла (нулевой угол падения электронного луча). Интенсивность рефлексов на дифрактограмме, согласно приведенной модели, постоянна на всем протяжении дифракционного рефлекса. Прогрев пленок при 800 °С приводит на первой стадии к выделению на рефлексах дифракционных нитей с большей интенсивностью. Это свидетельствует о перестройке мик-

рокристаллов и переходе игольчатой текстуры в пластинчатую, т. е. первоначально происходит коалесценция микрокристаллов анатаза с сохранением преимущественной ориентации. Затем происходит превращение анатаза в рутил. Возникающий из текстурированных микрокристаллов анатаза рутил обладает игольчатой текстурой (наличие на электронограммах особенностей, описанных при анализе текстуры анатаза). При дальнейшем прогреве происходит укрупнение микрокристаллов с разрушением текстуры. Температуры и время прогрева, необходимые для начала перехода анатаза в рутил, возрастают с увеличением способности алкоксидов к гидролизу (в ряду ПБОТ, ТБОТ, ТЭОТ — 800°, 1 ч, 900°, 3 ч, 1000°, 1 ч, соответственно) при использовании этанольных растворов без добавок HCl. Для пленок, полученных в присутствии добавок HCl, температура перехода анатаз — рутил увеличивается в случае этанольных растворов ТБОТ и ПБОТ, но не ТЭОТ (см. таблицу), причем влияние добавок HCl более выражено в случае ПБОТ, т. е. степень влияния добавок HCl на температуру перехода анатаз — рутил уменьшается с увеличением склонности алкоксидов к гидролизу в ряду ПБОТ, ТБОТ, ТЭОТ.

Условия начала формирования рутила в гидролитических пленках диоксида титана

Номер серии	Состав пленкообразующего раствора			Условия начала перехода анатаза в рутил	
	алкоксид титана	растворитель	добавки	t, °C	t, ч
1	ТЭОТ	этанол	—	1000	1
2	ТЭОТ	этанол	HCl	1000	1
3	ТБОТ	этанол	—	900	3
4	ТБОТ	этанол	HCl	1000	1
5	ПБОТ	этанол	—	900	1
6	ПБОТ	этанол	HCl	1000	3
7	ПБОТ	трет-бутанол	—	800	1

В пленках серии 7, полученных из трет-бутанольных растворов ПБОТ и прогретых при 500—700 °C, микрокристаллы анатаза располагаются беспорядочно. При этом в отличие от пленок, полученных из этанольных растворов, уже после одночасового прогрева пленок при 800 °C на дифрактограммах наряду с линиями анатаза зафиксированы линии рутила. Такая смесь сохраняется и при длительном (24 ч) прогреве. Вероятно, текстура кристаллических пленок TiO_2 определяется надмолекулярной структурой первичной пленки Ti-содержащего полимера, зависящей от условий ее формирования и, в частности, от растворителя.

В отличие от пленок исходные и прогретые при 40—120 °C порошкообразные продукты гидролиза алкоксидов титана водой являются слабокристаллическими [6]. В работе [9] отмечается, что кристаллизация аморфных порошкообразных продуктов гидролиза алкоксидов титана при обработке их в автоклаве происходит лишь в присутствии воды. Можно предположить, что исходные пленки в отличие от порошков являются аморфными ввиду того, что гидролиз в случае пленок протекает в присутствии значительно меньших количеств воды (пленки формируются на воздухе при относительной влажности около 40 %). Для проверки этого предположения пленки обрабатывались в парах воды либо в кипящей дистиллированной воде в течение 5 мин — 3 ч (при более длительной обработке пленки разрушались). Обработке подвергались как исходные, так и предварительно прогретые в течение 1 ч при 100 °C пленки, полученные из 5 %-ных растворов ТЭОТ, ТБОТ и ПБОТ в трет-бутаноле.

Пленки, обработанные в парах воды, были аморфными. При обработке в кипящей воде кристаллизация в пленках начиналась уже через 15 мин (пленки из ТБОТ и ПБОТ) — 30 мин (пленки из ТЭОТ). При дальнейшем кипячении происходит существенное упорядочение структуры пленки, и, если для начальной стадии кристаллизации характерны размытые широкие кольца на электронограммах, что свидетельствует о несовершенстве кристаллической структуры, то обработка в кипящей воде в течение 3 ч приводит к формированию анатаза с достаточно высокой степенью совершенства кристаллов. В пленках, обработанных в течение 1 ч в кипящей воде, зафиксировано образование игольчатых текстур. В случае ТЭОТ и ТБОТ возникшая текстура исчезает при увеличении времени обработки, что свидетельствует о существенной перестройке в расположении микрочастиц TiO_2. При обработке в кипящей воде предварительно прогретых пленок текстура отсутствует, что, вероятно, связано с различиями в процессах, происходящих при обработке в кипящей воде исходной пленки Ti-содержащего полимера и предварительно прогретой пленки, в которой процессы гидролиза и полимеризации к моменту начала обработки прошли значительно глубже, чем в исходной.

На основании полученных данных можно высказать предположение о том, что в присутствии воды в первоначально образовавшейся пленке происходит полный гидролиз с формированием достаточно упорядоченного диоксида титана, тогда как при термической обработке пленки, представляющей собой полимерный продукт неполного гидролиза алкоксида титана, в результате термодеструкции полимера образуется рыхлая неупорядоченная структура диоксида титана, вследствие чего температура формирования кристаллической фазы в таких пленках существенно выше, чем в случае пленок, обработанных в воде при температуре кипения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крылова Т. Н. Интерференционные покрытия.— Л., 1973.
2. Тонкие неорганические пленки в микроэлектронике.— Л., 1972.
3. Свиридов В. В., Браницкий Г. А., Соколов В. Г. А. с. 636579, G 03c (СССР). Фотографический материал.— Опубл. в БИ, 1978, № 49.
4. Добычин Д. П., Погодаев А. К — Опт.-мех. пром., 1959, № 12, с. 25.
5. Крылова Т. Н., Багдыкьянц Г. О.— Опт. и спектр., 1960, т. 9, № 5, с. 644.
6. Лук Т. Л., Овчинников Д. М., Горошко Н. Н., Соколов В. Г. Гидролитические пленки диоксида титана.— Рукопись деп. в ВИНИТИ. № 2520-81. Деп. от 28.05.81.
7. Андрианов К. А., Львов С. В., Спектор В. Н., Камарицкий Б. А.— ЖПХ, 1975, т. 48, № 11, с. 2371.
8. Вайнштейн Б. К. Структурная электронография.— М., 1956, с. 54.
9. Vicarini M. A., Nicolaon G. A., Teichner S. J.— Bull. de la Société chimique de France, 1970, № 5, с. 1651.

Поступила в редакцию
22.03.83.

Кафедра неорганической химии

УДК 547.288.2+547.711

Г. И. ПОЛОЗОВ, И. Г. ТИЩЕНКО

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ДИГАЛОКАРБЕНОВ И ФЕНИЛАЗИДА К ЭПОКСИЕНАМИНАМ

Взаимодействие енаминов с карбенами [1—4] приводит к образованию аминоциклопропанов — интересных интермедиатов в синтезе алкилированных карбонильных соединений [5], высших гомологов непредельных циклических α-галокетонов [6], А-гомостероидов [7].

В настоящем сообщении приводятся новые данные по присоединению дихлор- и дибромкарбенов, а также фенилазида, к некоторым алициклическим эпоксиенаминам, синтезированными нами ранее [8]. Показано, что дихлоркарбен, полученный по методу Макоши [9], и дибромкарбен, генерированный в условиях межфазного катализа согласно [10], в растворе бензола присоединяются по двойной связи эпоксиенаминов I а-г с