

Сведения о ходе выполнения проекта
«Нанодисперсные полупроводниковые широкозонные оксидные материалы с заданными оптическими, электрофизическими и физико-химическими свойствами»

Руководитель проекта д-р хим. наук, профессор Малиновская Т.Д.

В ходе выполнения проекта по Соглашению о предоставлении субсидии от «04» июня 2014 года № 14.578.21.0026 с Минобрнауки России в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2012–2014 годы» на этапе №2 в период с 01.01.2015 по 30.06.2015 выполнялись следующие работы:

- Синтез лабораторных образцов нанодисперсных оксидных систем типа Sn-Sb-O.
- Синтез лабораторных образцов нанодисперсных оксидных систем типа Sn-Bi-O.
- Синтез лабораторных образцов нанодисперсных оксидных систем типа In-Sn-O.
- Проведение испытаний макета лабораторной установки для синтеза нанодисперсных полупроводниковых широкозонных оксидных материалов с заданными оптическими, электрофизическими и физико-химическими свойствами по разработанной методике.
- Разработка лабораторной методики синтеза образцов нанодисперсных оксидных систем типа Sn-Sb-O.
- Разработка лабораторной методики синтеза образцов нанодисперсных оксидных систем типа Sn-Bi-O
- Разработка лабораторной методики синтеза образцов нанодисперсных оксидных систем типа In-Sn-O.
- Материально-техническое обеспечение работ по п.2.1, 2.2 и 2.3 Плана-графика.

При этом получены следующие результаты:

В ходе выполнения работ 1 этапа Плана-графика исполнения обязательств получено, что наиболее подходящим для синтеза наноразмерного ИТО, АТО и ВТО материалов является золь-гель метод, основанный на гидролизе различных In, As, Sb, Sn, Bi соединений. Этот метод дает возможность регулирования размера ИТО, АТО и ВТО наночастиц и их распределением по размерам тщательным подбором условий гидролиза (рН, температуры, концентрации исходных соединений, соотношения реагентов и последовательности их добавления), а также введением в зону гидролиза дезагрегирующих агентов.

В ходе выполнения работ 2 этапа Плана-графика исполнения обязательств получено:

1) установлены закономерности формирования соединений и твердых растворов из гидратированных фаз в системах Sn-Sb-O, Sn-Bi-O, In-Sn-O. Определены области значений рН растворов наиболее полного совместного осаждения компонентов и определены температурные интервалы формирования оксидных материалов. Выявлены отличия в термических свойствах совместно осажденных гидроксидов и механических смесей реагентов. Установлено влияние порядка приливания реагентов на физико-химические свойства синтезируемых материалов (фазовый состав, структуру, дисперсность, наличие посторонних примесей). При использовании прямого гидролитического синтеза термическая обработка продуктов соосаждения приводит к удалению встроенных из матричного раствора в структуру исходного геля продуктов неполного гидролиза. При обратном гидролитическом осаждении образуются продукты свободные от присутствия примесей. Например, способ обратного порядка совместного осаждения Sn (II) и Sb (III) из хлоридных растворов исключает образование побочных токсичных соединений сурьмы.

Указанные особенности синтеза приводят к формированию в термообработанных выше 600 °С продуктах прямого соосаждения более мелких кристаллитов, чем в продуктах обратного соосаждения, а также различию в

размерах кристаллитов индийоловооксидных материалов, полученных из хлоридных и нитратных растворов;

2) показано, что, независимо от природы используемых реагентов, в процессе твердофазных реакций в оловосурьмяной оксидной системе с концентрацией сурьмы 5-20 ат.% материалы кристаллизуются в тетрагональной сингонии с дефектной структурой рутила с образованием твердых растворов, в висмутоловянной оксидной системе с содержанием висмута 5-85 ат.% твердых растворов не образуется. При атомном отношении $\text{Bi}:\text{Sn}=1$ образуется только станнат висмута состава $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора. При изменении соотношения металлов $\text{Bi}:\text{Sn}$ образуются двухфазные смеси указанного станната висмута и соответствующего оксида. Монофазный станнат висмута $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ образуется по гидролитическому способу совместным осаждением Sn (IV) и Bi (III) из нитратных растворов. При твердофазном синтезе индийоловооксидных материалов образуется структура In_2O_3 кубической модификации с увеличенными по сравнению со стандартными значениями межплоскостными расстояниями, либо двухфазная смесь этой фазы и SnO_2 тетрагональной модификации. Увеличение содержания олова в хлоридных растворах с pH 6–9 до 2 ат.%, а в нитратных растворах до 12 ат.%, при высокотемпературном отжиге (температура порядка 1000 °C) приводит к появлению в индийоловооксидных материалах фазы SnO_2 . При этом средний размер кристаллитов In_2O_3 на порядок больше аналогичной величины для SnO_2 . Использование в качестве исходных компонентов, содержащих нитрат-ионы, приводит к появлению гексагональной фазы In_2O_3 и фазы $\text{In}_4\text{Sn}_2\text{O}_{12}$.

Полученные в ходе выполнения работ 2 этапа Плана-графика исполнения обязательств результаты полностью соответствуют требованиям к проекту.