

Сведения о выполненных работах на этапе № 5 и по проекту в целом  
«Нанодисперсные полупроводниковые широкозонные оксидные материалы с заданными оптическими, электрофизическими и физико-химическими свойствами»

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

**Цель проекта**

Целью настоящего проекта является разработка физико-химических основ технологии получения нанодисперсных полупроводниковых широкозонных оксидных материалов с заданными характеристиками для оптики, микроэлектроники и катализа.

**Основные результаты проекта**

В ходе выполнения работ *1 этапа* Плана-графика исполнения обязательств получено, что наиболее подходящим для синтеза наноразмерного ITO, ATO и BTO материалов является золь-гель метод, основанный на гидролизе различных In, As, Sb, Sn, Bi соединений. Этот метод дает возможность регулирования размера ITO, ATO и BTO 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:

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 (К) и Sb (Ш) 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 висмутоловянской оксидной системе с содержанием висмута 5-85 ат. % твердых растворов не образуется. При атомном отношении Bi:Sn = 1 образуется только станнат висмута состава  $Bi_2Sn_2O_7$  со структурой пирохлора. При изменении соотношения металлов Bi:Sn образуются

двухфазные смеси указанного станеата висмута и соответствующего оксида. Монофазный станнат висмута  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  образуется по гидролитическому способу совместным осаждением  $\text{Sn(IV)}$  и  $\text{Bi(III)}$  из нитратных растворов. При твердофазном синтезе индийоловооксидных материалов образуется структура  $\text{In}_2\text{O}_3$  кубической модификации с увеличенными по сравнению со стандартными значениями межплоскостными расстояниями, либо двухфазная смесь этой фазы и  $\text{SnO}_2$  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  $\text{SnO}_2$ . При этом средний размер кристаллитов  $\text{In}_2\text{O}_3$  на порядок больше аналогичной величины для  $\text{SnO}_2$ . Использование в качестве исходных компонентов, содержащих нитрат-ионы, приводит к появлению гексагональной фазы  $\text{In}_2\text{O}_3$  и фазы  $\text{SnO}_2$ . Полученные в ходе выполнения работ 2 этапа Плана - графика исполнения обязательств результаты полностью соответствуют требованиям к проекту.

В ходе выполнения работ **3 этапа** Плана-графика исполнения обязательств получено:

В индийоловосодержащих оксидных материалах, полученных из хлоридных и нитратных растворов и отожженных при температурах 240 °C и выше, образуется дефектная структура  $\text{In}_2\text{O}_3$  кубической модификации с увеличенными по сравнению со стандартными значениями межплоскостными расстояниями, либо двухфазная смесь этой фазы и оксида олова тетрагональной модификации. При этом рефлексы фазы  $\text{In}_2\text{O}_3$  отчетливы, а  $\text{SnO}_2$  - размыты, что свидетельствует о том, что средний размер кристаллитов фазы  $\text{SnO}_2$  значительно меньше аналогичного для оксида индия. Такая разница в размерах частиц сохраняется для всех исследованных ПО материалов. На рентгенограммах продуктов, полученных прямым способом соосаждения из хлоридных растворов, рефлексы фазы  $\text{SnO}_2$  появляются при температурах выше 600 °C. При использовании обратного гидролитического способа следы фазы  $\text{SnO}_2$  в термообработанных продуктах соосаждения из хлоридных растворов наблюдаются уже при 600 °C, что связано с формированием при термообработке выше 600 °C продуктов обратного гидролитического осаждения более крупных кристаллитов, чем в случае применения прямого осаждения. При этом, чем выше температура, тем крупнее размер кристаллитов.

Основными промежуточными продуктами термического разложения  $\text{InO}_3$ -ионов, стабилизированными в образующейся структуре оксида индия, являются радикалы  $\text{NO}_2$ . Присутствие  $\text{NO}_2$  придает некоторую аморфность структуре  $\text{In}_2\text{O}_3$  - куб и замедляет рост кристаллов  $\text{In}_2\text{O}_3$ . С увеличением температуры обработки ИТО материала и времени выдержки при данной температуре следовые количества гексагональной модификации оксида индия исчезают, что может объясняться увеличением размера кристаллитов и перестройкой гексагональной кристаллической структуры  $\text{In}_2\text{O}_3$  в кубическую. Появление наноразмерных эффектов, связанных со значительным вкладом поверхности в свойства ИТО материалов, было замечено и при изучении зависимости их физико-химических свойств от концентрации введенной легирующей примеси - олова.

В ходе выполнения работ **4 этапа** Плана-графика исполнения обязательств получено:

Экспериментально и теоретически плазменный резонанс исследовался в нанодисперсных оксидных материалах. При изучении отражения оптического

излучения от дисперсных сред, частицы которых обладают плазменным резонансом, нами было обнаружено существенное отличие закономерностей отражения от таких сред в сравнении с отражением от массивных образцов или пленок. Это отличие связано, прежде всего, с многократным рассеянием света в них. Эти среды представляют собой совокупность мелких частиц, разделенных между собой связующим веществом, в частном случае это может быть и воздух. При падении оптического излучения на такую дисперсную систему лучи света, частично отражаясь от первой частицы, проходят через нее, падают на следующую частицу, претерпевают второе отражение, далее попадают на третью частицу и т.д. Таким образом, отраженное излучение состоит из однократно, двукратно и т.д. отраженных лучей. На реальные спектры диффузного отражения, особенно на спектры измельченных материалов, имеющих различный гранулометрический состав, существенное влияние оказывают размер частиц (аналогично влияет и их распределение и форма), поэтому погрешность спектра неравномерна во всем диапазоне длин волн и форма корреляционной кривой существенно отличается от идеальной.

В ходе выполнения работ **5 этапа** Плана-графика исполнения обязательств получено:

На основании проведенных оригинальных экспериментальных исследований развиты научные представления и выявлены закономерности о физико-химических процессах фазо- и структурообразования в дисперсных материалах, принадлежащих к системам Sn-Sb-O, Sn-Bi-O, In-Sn-O. При этом впервые установлен немонотонный характер изменения физико-химических свойств нанокристаллического оксида индия, легированного оловом, и оксида олова, легированного сурьмой, в зависимости от концентрации легирующей примеси. Предложена модель образования слоистой структуры в частицах оксида индия, легированного оловом, которая обуславливает снижение эффективности легирования оксида индия оловом. Результаты теоретических оценок качественно согласуются с данными, полученными экспериментально, что позволяет сделать заключение об адекватности выдвинутых модельных представлений о физико-химических процессах, происходящих в системах In-Sn-O и Sn-Sb-O.

Исследованы электронные и спектральные свойства дисперсных ИТО, АТО и ВТО материалов. Установлены технологические факторы наибольшего влияния на электронные и оптические свойства материалов.

На основании данных по концентрациям свободных носителей заряда в материалах определены общие закономерности вырождения полупроводников, обусловленные физико-химическими особенностями формирования полупроводниковых фаз в системах. При этом показано, что:

- глубокое вырождение полупроводника может быть достигнуто только в системах, для которых характерно образование твердых растворов замещения, причем, глубина вырождения определяется пределом взаимной растворимости компонентов;

- для системы Bi-Sn-O, в которой не установлено образование твердых растворов замещения, вырождение полупроводника связано с вакансионным типом проводимости, обусловленным дефектностью его кристаллической структуры;

- при большей теоретической эффективности легирования в ИТО материалах ( $N_{e \text{ теор.}} = 3 \cdot 10^{20} C_{\text{Sn}}$ ) по сравнению с АТО ( $N_{e \text{ теор.}} = 1,4 \cdot 10^{20} C_{\text{Sb}}$ ), в ИТО материале невозможно достижение концентрации свободных носителей заряда, вносимых

легирующей примесью, выше, чем в АТО ввиду меньшей растворимости олова в решетке  $\text{In}_2\text{O}_3$  по сравнению с растворимостью сурьмы в решетке  $\text{SnO}_2$ ;

Исследования показали, что в системе:

-  $\text{In-Sn-O}$  при температуре  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  в области концентраций олова от 0 до  $(0,75 \pm 0,01)$  ат. % происходит формирование твердого раствора замещения, а в области концентраций олова от  $(0,75 \pm 0,01)$  до  $(4 \pm 2)$  ат. %, по-видимому, происходит формирование твердых растворов внедрения (вычитания), при концентрации олова более  $(4 \pm 2)$  ат. % в системе  $\text{In-Sn-O}$  образуется сложная многофазная система, содержащая фазы твердых растворов замещения, внедрения (вычитания) и  $\text{SnO}_2$ ;

-  $\text{Sn-Sb-O}$  при температуре  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  в области концентраций сурьмы от 0 до  $(4,5 \pm 0,5)$  ат. % происходит формирование твердого раствора замещения. Образование фазы оксида сурьмы в АТО материалах, содержащих до 20 ат. %  $\text{Sb}$ , рентгенографически не обнаружено, что может быть связано с ее летучестью;

-  $\text{Bi-Sn-O}$  обнаружено образование соединения  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ , обладающего дырочной проводимостью с концентрацией свободных носителей заряда  $\approx 10^{18}\text{ см}^{-3}$  и характеризующегося плазменным поглощением в области длин волн 14–15 мкм;

- твердые растворы сурьмы в диоксиде олова имеют максимальные значения концентрации свободных носителей заряда  $\sim 5,7 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$ . С повышением температуры прокаливания происходит нарастание концентрации свободных электронов. При использовании  $\text{Sn}$  (II) и  $\text{Sb}$  (III) в качестве исходных реагентов, получаемых как способом механического смешения, так и гидролитическим способом, максимальная  $N_e$  достигается в области температур 550-670 К, где происходит окисление  $\text{Sn}^{+2}$ , сопровождающиеся высоким тепловым эффектом. В случае исходных реагентов  $\text{Sn}$  (IV) и  $\text{Sb}$  (III) при температурах 470-770 К,  $N_e$  имеет низкие значения ( $\sim 10^{17}$ - $10^{18}$ ), что связано с замедленным процессом кристаллизации  $\text{SnO}_2$ . При температурах  $> 870\text{ К}$  формирование дефектной структуры диоксида олова сопровождается повышением значений  $N_e$ . Однако, максимальная концентрация  $\sim 5,7 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$  и стабильность значения достигаются лишь при температурах 1200-1470 К;

- при температурах до  $600\text{ }^\circ\text{C}$  определяющий вклад в концентрацию свободных носителей заряда вносит кислородная дефектность кристаллической структуры оксида индия, легированного оловом, а при более высоких температурах определяющим фактором является концентрация олова, эффективность легирования оксида индия оловом значительно снижается при увеличении концентрации олова  $> 1$  ат. %.

На основании полученных результатов установлены оптимальные условия синтеза АТО и ИТО материалов, с точки зрения экологической безопасности и термодинамической стабильности материала, а также с целью достижения заданной концентрации свободных носителей заряда в них, а именно: рекомендуется использовать обратное гидролитическое соосаждение гидроксидов из хлоридных растворов солей с последующей термической обработкой полученного геля при температурах до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Высокая степень экологической безопасности в данном случае обеспечивается низким содержанием продуктов неполного гидролиза в исходном геле, получаемом обратным гидролитическим способом. Контролирование условий проведения процесса позволяет получать материал со средним размером кристаллитов от 20 до 100 нм.