

УДК 541.1:548:532.781

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЛЕГИРОВАНИЯ ОЛОВОМ ОКСИДА ИНДИЯ, ПОЛУЧАЕМОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Т.Д. Малиновская\*, Е.П. Найден\*, В.И. Сачков\*\*

\*Сибирский физико-технический институт

\*\*Томский политехнический университет

E-mail: malin@elefot.tsu.ru

Проведены термодинамические оценки нуклеации в процессе гелеобразования при совместном осаждении гидрооксидов индия и олова. Исследования методами рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной и оже-спектроскопии показали наличие неизотропного распределения олова по диаметру частиц получаемого нанодисперсного индийоловооксидного материала, что обуславливает немонотонный характер изменения физико-химических и электрофизических свойств. Проведенные теоретические оценки хорошо согласуются с полученными экспериментальными данными. На основании проведенных исследований предложена модель, объясняющая низкие по отношению к теоретически возможным, значения достигаемых концентраций свободных носителей заряда.

Одним из перспективных способов получения поликристаллических материалов на основе оксида индия, легированного оловом (ИТО), является золь-гель метод.

В работе представлены результаты теоретического и экспериментального исследования влияния концентрации олова при совместном осаждении гидрооксидов индия и олова из хлоридных растворов щелочным реагентом на размер частиц, распределение в них олова и параметры кристаллической решетки нанодисперсного ИТО материала, формирующегося при термической обработке продуктов соосаждения.

### Экспериментальная часть

Золь-гель синтез индийоловооксидных материалов осуществляли следующим образом. Смешанные хлоридные или нитратные растворы солей индия и олова получали растворением оксида индия в 7М соляной или азотной кислоте с последующим добавлением заданного количества  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Соотношение исходных веществ соответствовало содержанию олова в конечных продуктах от 1 до 10 ат. %. Осаждение гидрооксидов индия и олова осуществляли водным раствором аммиака (6М) при 25 °С до установления заданного значения pH.

Для анализа полученных материалов использованы методы рентгеновской дифракции (РФА), метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и электронной оже-спектроскопии (ЭОС). Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Дрон-3М с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Размеры кристаллитов оценивались по величине уширения дифракционных пиков с использованием формулы Шерера [1], а также методом температурной десорбции аргона [2]. Ошибка в размере кристаллитов составляла не более 10 нм и 15 нм, соответственно. Исследование образцов методом РФЭС и ЭОС проводились на электронном спектрометре VG ESCALAB фирмы VG Scientific (Великобритания). Эмиссия электронов из образца производилась с помощью мягкого рентгеновского излучения  $\text{AlK}_\alpha$ , так, что средняя длина свободного пробега электронов составляла 0,2...0,3 нм

в зависимости от анализируемой линии. Таким образом, изучаемая толщина поверхности образцов составляла 3 λ, или 60...90 Å. Количественный химический состав анализируемого слоя рассчитывался из соотношения интенсивностей остовых линий входящих элементов с учетом эмпирических факторов атомных чувствительностей. Методика определения концентрационного профиля состояла в том, что производилось травление поверхности материала аргоном с помощью ионной пушки. После определенной дозы воздействия, когда «срезается» часть слоев, выполнялось измерение методом РФЭС, после чего проводился повторный процесс ионного травления с последующим анализом.

Концентрацию свободных носителей заряда ( $N_e$ ) в синтезируемых материалах определяли по величине длины волны плазменного резонанса из ИК-спектров диффузного отражения [3].

Термодинамический расчет процесса нуклеации проведен по методике, предложенной в [4].

Из справочных данных известно, что  $\text{PP}(\text{In}(\text{OH})_3) = 10^{-31}$ ;  $\text{PP}(\text{Sn}(\text{OH})_4) = 10^{-56}$ , где ПР – произведение растворимости. В соответствии с термодинамической теорией нуклеации размер критического зародыша  $r_k$  определяется по формуле (1)

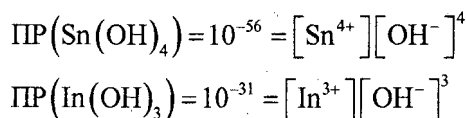
$$r_k = \frac{2\sigma}{RT \ln \left( \frac{C}{C_0} \right)}, \quad (1)$$

а работа образования такого зародыша  $i$ -ого компонента, в сферическом приближении может быть вычислена по формуле (2)

$$A_3 = \Delta G_k = \frac{\frac{16}{3} \pi \sigma^3 M^2}{\left( dRT \ln \frac{C}{C_0} \right)^2}, \quad (2)$$

где  $\sigma$  – удельная свободная энергия поверхности раздела твердой и жидкой фаз;  $M$  – молекулярная масса  $i$ -ого компонента;  $d$  – молекулярный размер;  $C$  и  $C_0$  – концентрация растворенного вещества начальная и остаточная, соответственно. Поверхнос-

тные натяжения кристаллических фаз по эмпирическим правилам пропорциональны их теплотам плавления:  $\sigma = \alpha N^{\frac{1}{2}} V^{-\frac{2}{3}} L$ , где  $\alpha=0,33...0,5$ ;  $N$  – число центров кристаллизации;  $V$  – молекулярный объем;  $L$  – теплота плавления. Полагая на основании экспериментальных данных, что осаждение компонентов происходит полностью, будем считать остаточную концентрацию компонентов в растворах после осаждения равную равновесной концентрации соответствующих ионов. Тогда, согласно закону действующих масс, при условии



и, например,  $\text{pH}=9$ ,  $[\text{OH}^-]=10^{-5}$  можно определить остаточную концентрацию  $\text{Sn}^{4+}$  и  $\text{In}^{3+}$  в растворе. Получим:  $C_0(\text{Sn}^{4+})=10^{-36}$ ;  $C_0(\text{In}^{3+})=10^{-16}$ .

При рассмотрении процессов нуклеации в многокомпонентных системах целесообразно рассматривать отношение радиусов критических зародышей обеих фаз –  $R^*$ .

Отношение поверхностного натяжения жидкой и твердой фаз  $\sigma/\sigma_i = 1,1...1,2$ .

Основываясь на литературных данных [5] можно принять

$$\varphi = \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)^2 \left(\frac{L_1}{L_2}\right)^2 = 1...1,25. \quad (3)$$

Тогда на основании (3) можно определить

$$\frac{\sigma_{\text{Sn}(\text{OH})_4}}{\sigma_{\text{In}(\text{OH})_3}} = \sqrt[3]{\frac{1,125}{\left(\frac{47,688}{83,736}\right)^2}} \cong 1,51. \quad (4)$$

С учетом (3) и (4) для  $R^*$  получим:

$$\begin{aligned} R^* &= \frac{r_{K(\text{Sn})}}{r_{K(\text{In})}} = \frac{\sigma_{(\text{Sn})}}{\sigma_{(\text{In})}} \frac{\ln \frac{[\text{In}^{3+}]}{10^{-16}}}{\ln \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{10^{-36}}} = \\ &= 1,51 \frac{\ln [\text{In}^{3+}] + 38,84}{\ln [\text{Sn}^{4+}] + 82,89}. \quad (5) \end{aligned}$$

Размер критического зародыша характеризует термодинамическую вероятность зарождения фазы в системе. Поскольку работа образования критического зародыша  $\sim r_K^2$ , а сама величина  $r_K$  косвенно определяет и кинетические параметры процесса нуклеации, то отношение критических радиусов зародышей оловосодержащей и индийсодержащей фаз характеризует в целом вероятность образования критического зародыша оловосодержащей фазы отнесенную к вероятности образования критического зародыша индийсодержащей фазы.

Тогда, если принять начальную концентрацию индия в растворе постоянной, например  $[\text{In}]=0,1$  моль/л и  $\text{pH}=9$ , можно рассчитать отношение радиусов критических зародышей обеих фаз в зависимости от начальной концентрации олова в растворе по следующей формуле:

$$\begin{aligned} R^* &= \frac{r_{K(\text{Sn})}}{r_{K(\text{In})}} = 1,51 \frac{\ln [\text{In}^{3+}] + 36,84}{\ln [\text{Sn}^{4+}] + 82,89} = \\ &= \frac{52,15}{82,89 + \ln [\text{Sn}^{4+}]}. \quad (6) \end{aligned}$$

Если концентрация олова выражена в атомных процентах по отношению к суммарному содержа-

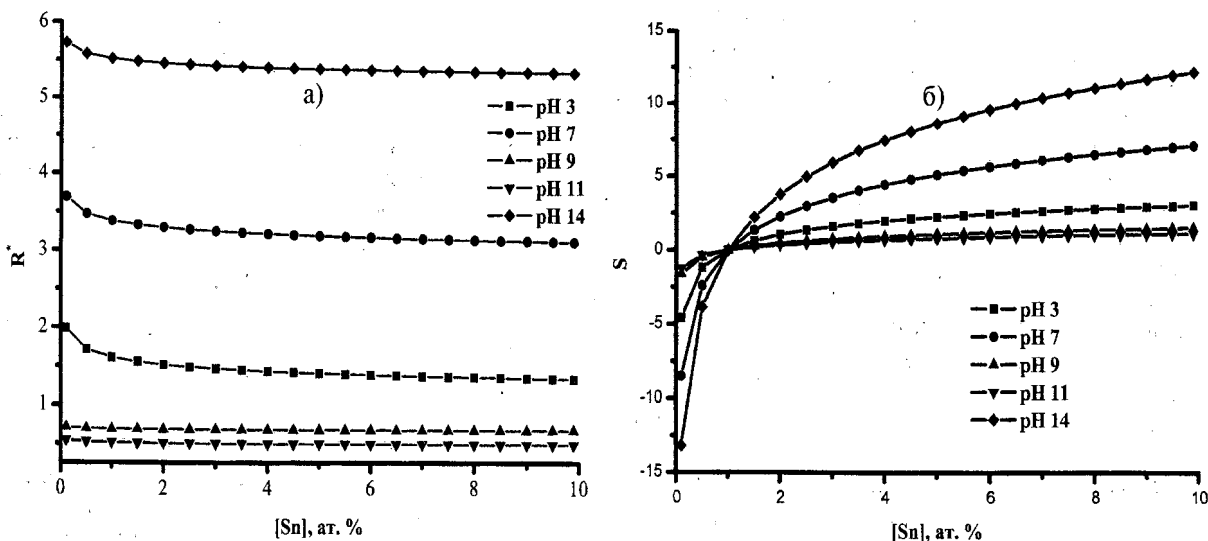


Рис. 1. Зависимость  $R^*$  (а) и величины  $S$  (б) от концентрации олова

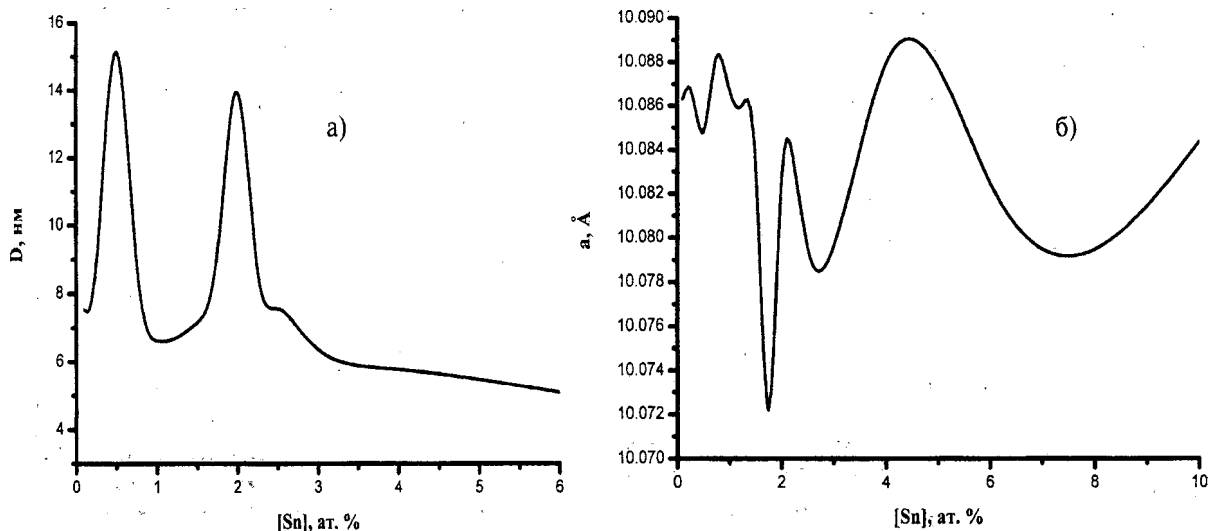


Рис. 2. Зависимость размера частиц геля (а) и параметров кристаллической решетки оксида индия (б) от концентрации олова

нию в системе олова и индия; то получаем следующее выражение (7) для  $R^*$  в зависимости от концентрации олова, выраженной в атомных процентах ( $X_{Sn}$ ),

$$R^* = \frac{r_{K(Sn)}}{r_{K(In)}} = \frac{52,15}{75,98 + \ln X_{Sn}} \quad (7)$$

На основании полученных зависимостей произведен расчет в области концентраций олова от 0 до 10 ат. % для различных pH осаждения. Полученные зависимости представлены на рис. 1, а.

Поскольку вероятность присоединения частиц, находящихся в растворе, к растущему зародышу подчиняется статистике Больцмана и пропорциональна геометрическому размеру растущего зародыша [6], то для определения термодинамической вероятности роста зародыша соответствующей фазы следует рассматривать величину  $S$ , где

$$S = \frac{r_{Sn}}{r_{In}} \ln X_{Sn},$$

а  $X_{Sn}$  – атомная доля Sn в растворе. Данные, полученные при расчете  $S$  для системы In–Sn–OH в процессе зарождения твердой фазы в зависимости от исходной концентрации олова в растворе, представлены на рис. 1, б.

Из приведенных зависимостей видно, что до концентрации олова менее 1 ат. % образование зародышей гидроксида олова является термодинамически маловероятным и не должно происходить, а встраивание олова в решетку гидроксида индия происходит только посредством его захвата формирующейся кристаллической структурой гидроксида индия. Очевидно, что при величине  $S=1$  процесс роста зародышей формирующихся фаз гидроксида как In так и Sn будет происходить равновероятно. Зависимость  $(S-1)=f([Sn])$ ; показывает, что при концентрации олова более 4 ат. % (pH=9) образование зародышевых структур оловосодержащей фазы

начинает преобладать. Значительная зависимость термодинамических параметров нуклеации в исследованной системе при формировании зародышей кристаллической фазы и изменении pH осаждения, очевидно, может приводить к неизотропному распределению олова по диаметру частиц геля.

#### Экспериментальные результаты и обсуждение

Исследование размера частиц геля от концентрации легирующей примеси, проведенное методом термодесорбции аргона, показало, что зависимость имеет немонотонный характер (рис. 2, а). Немонотонный характер изменения размера частиц геля от  $C_{Sn}$  может быть объяснен на основании модельных представлений о формировании кластерных структур [7]. Согласно данным представлениям, для кластерных структур наблюдаются осцилляции поверхностной энергии, что обуславливает немонотонный характер зависимости средней энергии связи поверхностного атома частицы от числа атомов, составляющих кластер. Немонотонная зависимость устойчивости кластерных структур от числа частиц их составляющих, приводит к немонотонному характеру зависимости размера частиц от концентрации легирующей примеси.

Изучение фазо- и структурообразования в системе In–Sn–O методом рентгеновской дифракции показало, что при термообработке соосажденных гидроксидов индия и олова в области температур 210...320 °C образуется оксид индия  $In_2O_3$ , легированный оловом, кубической модификации, с измененными по сравнению со стандартным значением межплоскостными расстояниями (рис. 2, б). В зависимости от содержания олова при различных температурах в системе In–Sn–O наряду с  $In_2O_3$  кубической модификации наблюдаются гексагональная фаза  $In_2O_3$ ,  $SnO_2$  – тетрагональной модификации (рис. 3). В отличие от золь-гель метода при использовании термолиза нитратных солей индия и олова зарегистрировано соединение  $In_4Sn_3O_{12}$  (рис. 3, з).

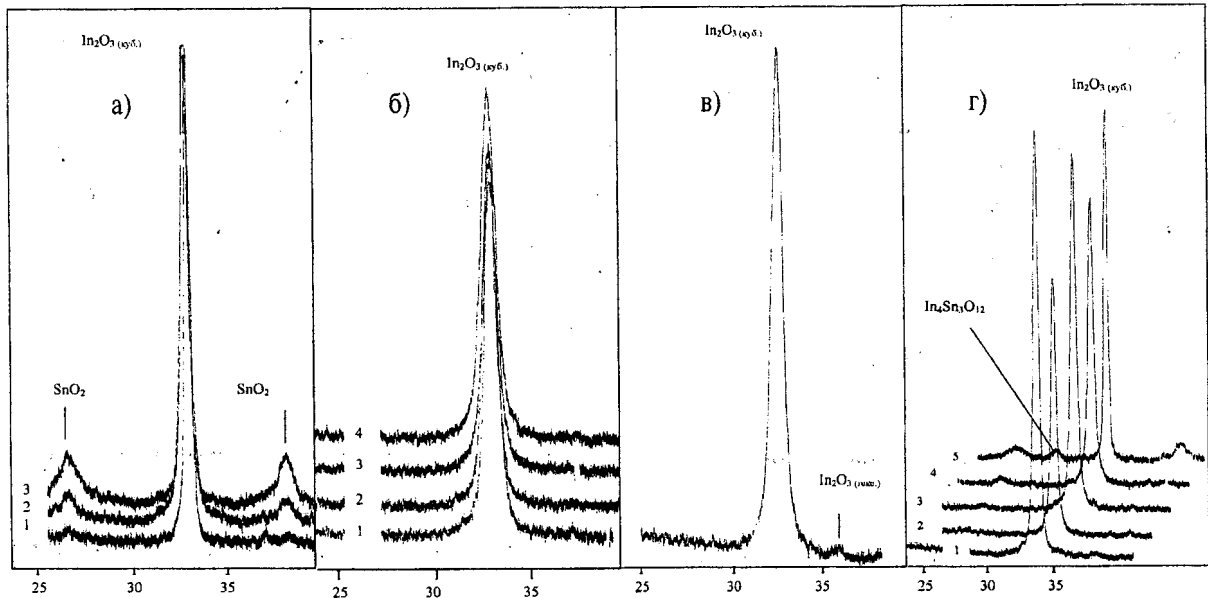


Рис. 3. Фрагменты рентгенограмм ИТО материалов с различным содержанием олова, 1) 1; 2) 2; 3) 6; 4) 10; 5 – 14 ат. %, полученных из а) хлоридных растворов, б) нитратных растворов, в) кривая б 4, снятая с увеличением, г) нитратных солей термолитическим способом

Значительное уширение пиков, характерное для рефлексов фазы  $\text{SnO}_2$ , свидетельствует о том, что средний размер кристаллитов этой фазы меньше аналогичного для оксида индия. Причем такая разница в размерах частиц сохраняется для всех исследованных ИТО материалов. В образцах, полученных при  $\text{pH}=7$ , фаза  $\text{SnO}_2$  заметна уже при 2 ат. % Sn, однако, при высоких значениях pH, например 10,5 фазу  $\text{SnO}_2$  рентгенографически не удалось обнаружить вплоть до 10 ат. % Sn. Появление фазы  $\text{SnO}_2$  связано с описанными в теоретической части термодинамическими особенностями формирования геля и пределом растворимости олова в кристаллической решетке оксида индия. Образование гексагональной фазы оксида индия может быть объяснено наноструктурными эффектами, наблюдаемыми в дисперсном ИТО материале. В работе [8] указывается на возможность реализации в нанокристаллических системах релаксационных процессов, способствующих снижению поверхностной энергии за счет перестройки кристаллической структуры в более плотные модификации, например, гранецентрированную кубическую решетку или гексагональную плотную упаковку.

Подтверждением такому объяснению может служить то, что 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.

При легировании оксида индия оловом в условиях золь-гель синтеза в получаемых материалах наблюдается немонокотное изменение параметра кристаллической решетки оксида индия в области концентраций от 0 до 10 ат. % олова (рис. 2, б). Изме-

нение параметра кристаллической решетки оксида индия превышает рамки допустимых отклонений от классического правила Вегарда, объясняемых для подобных систем сложным механизмом легирования в твердых растворах замещения – внедрения – вычитания. По-видимому, такой вид зависимостей параметра кристаллической решетки от концентрации легирующей примеси объясняется значительным вкладом, вносимым дефектной структурой поверхности кристаллитов. Кроме того, поскольку значения параметров кристаллической решетки, получаемые из данных РФА, представляют собой среднестатистические данные, усредненные в ходе анализа для средне-размерного кристаллита, то получаемая картина также представляет собой среднестатистическое значение параметра кристаллической решетки оксида индия в наноразмерных кристаллитах, усредненная как по размерам кристаллита, так и по изменению кристаллической решетки внутри кристаллита от внутренней области к поверхностным слоям. О возможном наличии таких изменений кристаллической решетки в поверхностном слое по сравнению с решеткой в объеме указывалось в работах Ленарда-Джонса [9] и более детально было исследовано в работе Г.А. Гольдера [10]. Учитывая тот факт, что средний размер кристаллитов в получаемом золь-гель методом материале находится в области наноразмеров, такое изменение параметра кристаллической структуры может распространяться на весь объем кристаллита и, как следствие, приводить к значительному отклонению параметра кристаллической решетки оксида индия. Наличие искажений в кристаллической структуре  $\text{In}_2\text{O}_3$ , легированного оловом, полученного золь-гель методом, может также приводить к возникновению в кристаллитах восходящей диффузии легирующего компонента, о возможности появления

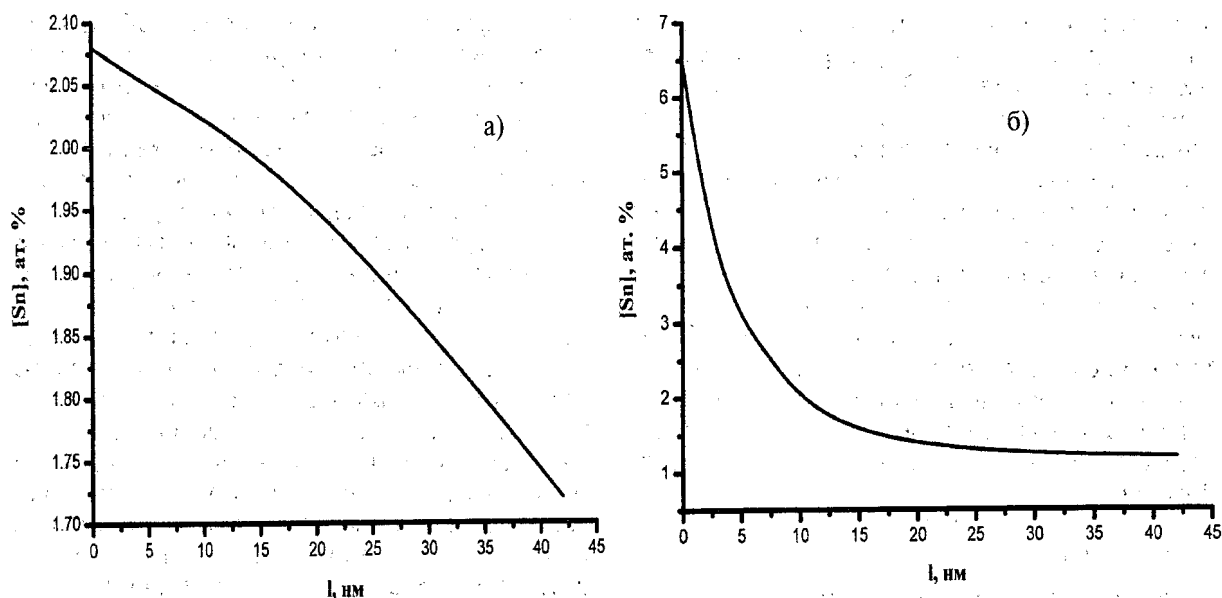


Рис. 4. Концентрационные профили олова в частицах легированного  $\text{In}_2\text{O}_3$ , полученного при температуре 300 °C (а) и 1000 °C (б)

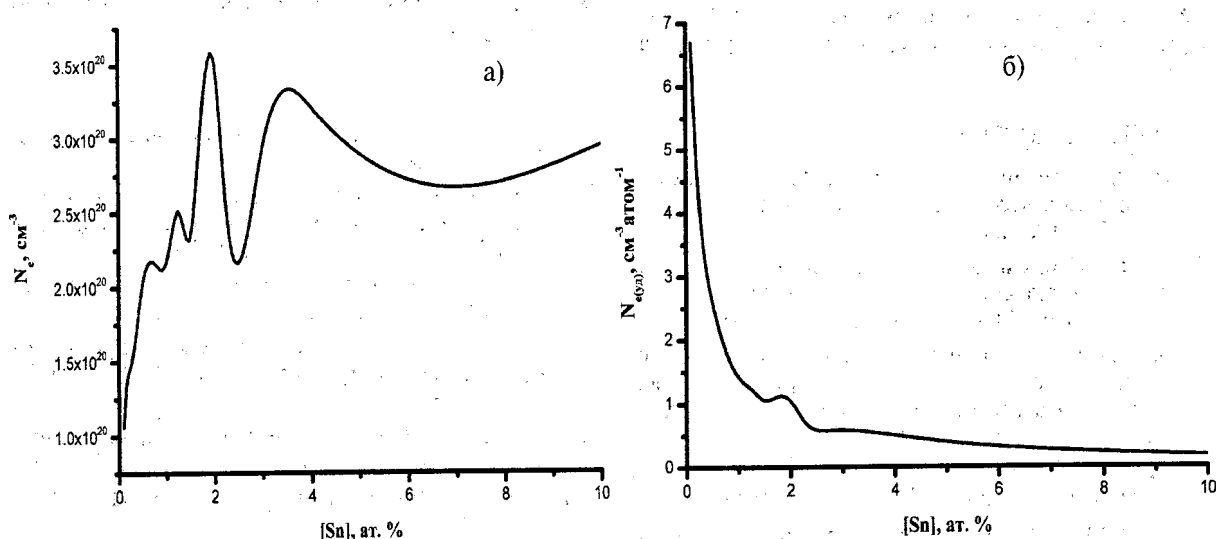


Рис. 5. Зависимость общей (а) и удельной (б) концентрации свободных носителей заряда от содержания олова в ИТО материале, полученном из хлоридных растворов солей и температуре 1000 °C

которой в напряженных структурах указывалось в работах С.Т. Колобеевского [11]. Исследование распределения олова по диаметру частиц получаемого ИТО материала методом РФЭС показало его неизотропный характер (рис. 4). Концентрация олова в поверхностных слоях превышает его объемную концентрацию в 5...7 раз. Перераспределение олова происходит уже на стадии гелеобразования, что подтверждается РФЭС исследованиями (рис. 4, а). С повышением температуры термообработки сегрегация усиливается за счет процессов диффузии и приводит к расслоению фазы твердого раствора в поверхностных слоях частиц, с образованием непроводящей фазы  $\text{SnO}_2$ . Все это вносит искажения в кристаллическую структуру получаемого материала и обуславливает изменение его физико-химических и электрофизических свойств.

Полученные зависимости концентрации свободных носителей заряда от количества введенной легирующей примеси имеют немонотонный характер (рис. 5, а). Такой характер концентрационных зависимостей  $N_e$  объясняется сложным механизмом формирования твердого раствора в системе In-Sn-O, а также влиянием дисперсного фактора. Зависимость  $N_e$ , приходящихся на один атом олова, введенного в кристаллическую решетку оксида индия (удельная), представлена на рис. 5, б. Ее вид свидетельствует о том, что эффективность легирования уменьшается с увеличением концентрации олова, причем, кажущееся повышенное легирование в области малых концентраций олова (<1 ат. %) не соответствует модельным представлениям предложенным в [12]. Такое увеличение легирования при малых концентрациях легирующей примеси может

свидетельствовать о значительном влиянии дефектности кристаллической структуры легированного оксида индия, а также о возможности формирования в кристаллитах материала слоистых мезоструктур. Возможность формирования таких структур может быть объяснена наноструктурными особенностями строения кристаллитов индийоловооксидных материалов, получаемых золь-гель методом, обуславливающих наличие повышенного концентрирования олова в приповерхностных слоях кристаллической структуры, о чем указывалось выше. Нивелирование данного эффекта при увеличении концентрации легирующей примеси может быть объяснено расслоением фазы твердого раствора в приповерхностных слоях с образованием непроводящей фазы  $\text{SnO}_2$ .

#### Заключение

В результате проведенной работы установлен немонотонный характер изменения физико-химических свойств дисперсного оксида индия, легированного оловом в зависимости от концентрации введенной легирующей примеси. Наличие осцилляций на концентрационных зависимостях физико-хими-

ческих характеристик ИТО материалов объясняется проявлением наноструктурных эффектов, связанных со значительным вкладом поверхности в свойства ИТО материала. Зависимость дисперсности исследованного материала от концентрации легирующей примеси объясняется на основании представлений о формировании кластерных структур на стадии гелеобразования. Неизотропное распределение легирующего компонента — олова может происходить на стадии гелеобразования и значительно усиливаться сегрегационными процессами при высокотемпературном отжиге материала. Предложена модель образования слоистой структуры в частицах оксида индия, легированного оловом, которая обуславливает снижение эффективности легирования оксида индия оловом и не позволяют достичь теоретически возможной концентрации свободных носителей заряда. Результаты теоретических оценок качественно согласуются с данными, полученными экспериментально, что позволяет сделать заключение об адекватности выдвинутых модельных представлений о физико-химических процессах, происходящих в системе  $\text{In-Sn-O}$  при ее получении золь-гель методом.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. — Л.: ГИТТЛ, 1952. — 588 с.
2. Дзиско В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза оксидных катализаторов. — Новосибирск: Наука. — 1978. — 384 с.
3. Васильев В.А. Извлечение информации о полупроводниках и полупроводниковых структурах из спектров оптического отражения // *Материалы электронной техники*. — 2002. — № 4. — С. 73–77.
4. Кидяров Б.И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы. — Новосибирск: Наука, 1979. — 136 с.
5. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. — М.: Мир, 1970. — 312 с.
6. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. — М.: Мир, 1974. — 540 с.
7. Смирнов Б.Н. Кластеры с плотной упаковкой и заполненными оболочками // *Успехи физических наук*. — 1993. — Т. 163. — № 10. — С. 29–56.
8. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. — М.: Физматлит, 2001. — 223 с.
9. Lenard-Jones J. Расширение решетки в поверхностном слое кристалла // *Proc. Roy. Soc.* — 1925. — V. A107. — P. 157–163.
10. Гольдер Г.А. Энергия и устойчивость кристаллической решетки. Дис. ... д.ф.-м.н. — М.: МАТИ, 1946.
11. Жданов В.Г. Физика твердого тела. — М.: Наука, 1956. — С. 419–420.
12. Kostlin H., Jost R., Lems W.  $\text{SnO}_2$ -doping mechanism of indiumtin oxide. // *Phys. Stat. Sol., A*. — 1975. — V. 29. — P. 87–93.