

Laboratory synthesis scheme of technetium hexafluoride from element fluorine and technetium is described. It is shown, that the technetium hexafluoride was prepared in closed volume at fluorine excess and temperature 400 °C for three hours. The product yield is 66,5 % of theoretical because of technetium pentafluoride formation.

УДК 546.682.81.832.54-131

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА ИНДИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ОЛОВОМ

Ю.П. Егоров¹, Т.Д. Малиновская¹, Е.П. Найден¹,
В.И. Сачков², Е.И. Сачкова²

¹Сибирский физико-технический институт,
²Томский политехнический университет

В работе представлены сравнительные исследования процессов фазообразования и электронных свойств индийоловооксидных материалов, получаемых в различных условиях твердофазного синтеза. Показано, что наиболее оптимальным способом получения материалов с высоким значением концентрации свободных носителей является гидролитический способ с использованием солянокислых растворов.

Поликристаллический оксид индия, легированный оловом, широко применяется в качестве газочувствительного материала сенсорной электроники, катализатора органического синтеза, проводящего материала в виде керамики или толсто пленочных электродов. Для его получения используется метод твердофазного синтеза при повышенных температурах из реакционных смесей, полученных либо механическим смешением ингредиентов, либо гидролитическим способом [1].

В настоящей работе представлены результаты изучения фазообразования и изменения концентрации свободных электронов (Ne) в индийоловооксидной системе в процессе термообработки соосажденных гидроксидов индия и олова из азотно- и солянокислых растворов щелочным реагентом при pH = 7, а также смеси нитратов индия и олова (табл. 1).

Таблица 1

Составы исходных веществ и продуктов гидролитического осаждения In-Sn-O системы

Исходные вещества	Продукты гидролитического осаждения
Sn+In ₂ O ₃ +9MnHNO ₃ NH ₄ OH (3-6M)	Продукт I In(OH) ₃ /NO ₃ ⁻ [{SnO ₂ } Sn(OH) ₄]
Sn + In ₂ O ₃ +9MnCl NH ₄ OH (3-6M)	Продукт II In(OH) ₃ /Cl ⁻ +Sn ₃ O ₂ (OH) ₂
Sn(NO ₃) ₂ +In(NO ₃) ₃	-
Примечание: концентрация Sn ⁴⁺ составляла от 0,01 до 14 ат. %	

Концентрацию свободных электронов в синтезируемых поликристаллических материалах определяли по величине длины волны плазменного резонанса из ИК-спектров диффузного отражения этих материалов [2]. Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на дифрактометре Дрон-3М с использованием $\text{CuK } \alpha$ излучения.

Как показали рентгенофазовые исследования, основой получаемых индийоловооксидных материалов в результате термической обработки исходных продуктов, представленных в табл. 1, служит кристаллический оксид индия с объемно-центрированной кубической решеткой и измененными в сторону увеличения межплоскостными расстояниями (рис. 1, 2). Это увеличение может быть объяснено встраиванием в решетку In_2O_3 междоузельного кислорода для компенсации электрического заряда, обусловленного заменой части ионов In (III) ионами Sn (IV) согласно уравнению

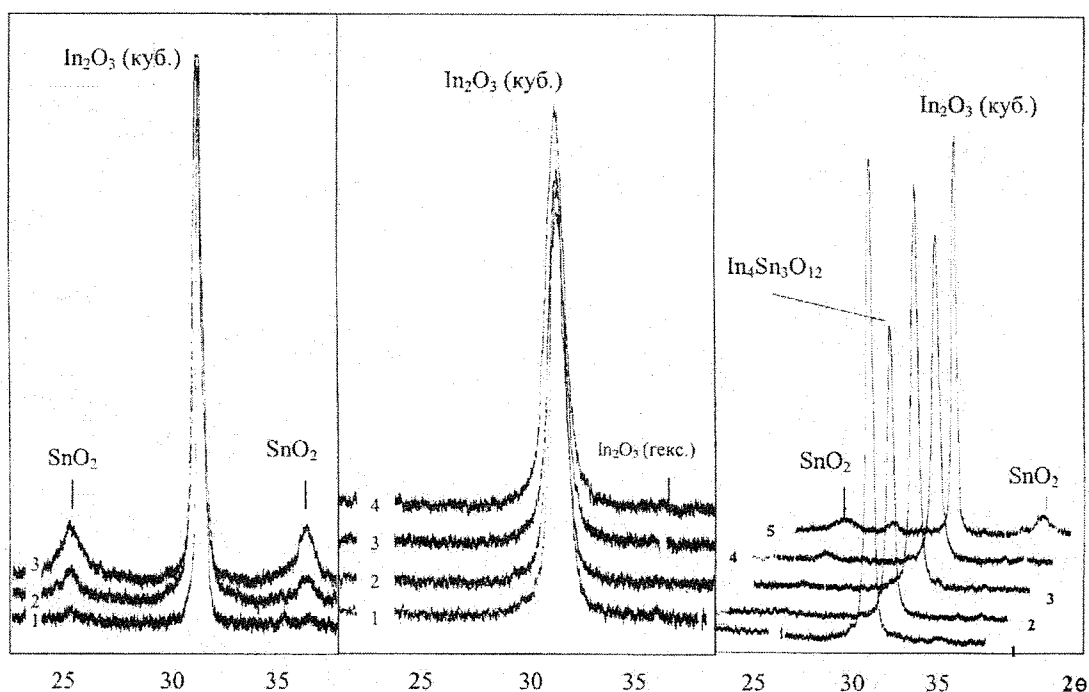
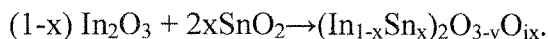


Рис. 1. Рентгенограммы ИТО-материалов с различным содержанием олова, 1 – 1; 2 – 2; 3 – 6; 4 – 10; 5 – 14 ат. %: а – ИТО- материалы, полученные из солянокислых растворов «прямым» гидролитическим способом. Прокаленные при 900°C ; б – ИТО- материалы, полученные из азотнокислых растворов «прямым» гидролитическим способом. Прокаленные при 900°C ; в – ИТО- материалы, полученные термолизом солей. Прокаленные при 1100°C .

Наблюдается также различная степень изменения параметров решетки оксида индия, получаемого из различных исходных продуктов. Вероятно, это обстоятельство связано с различной, в зависимости от начальных условий, степенью дисперсности легированного оксида индия и, как следствие, разной степенью сегрегации SnO_x на поверхности зерен [1]. РФА показал, что именно из азотнокислых растворов высаживаются наиболее мелкодисперсные продукты (рис. 1) и меньшая степень изменения параметра решетки получаемых из них материалов может быть связана с более низким количеством олова, введенного в кристаллиты порошка In_2O_3 (рис. 2).

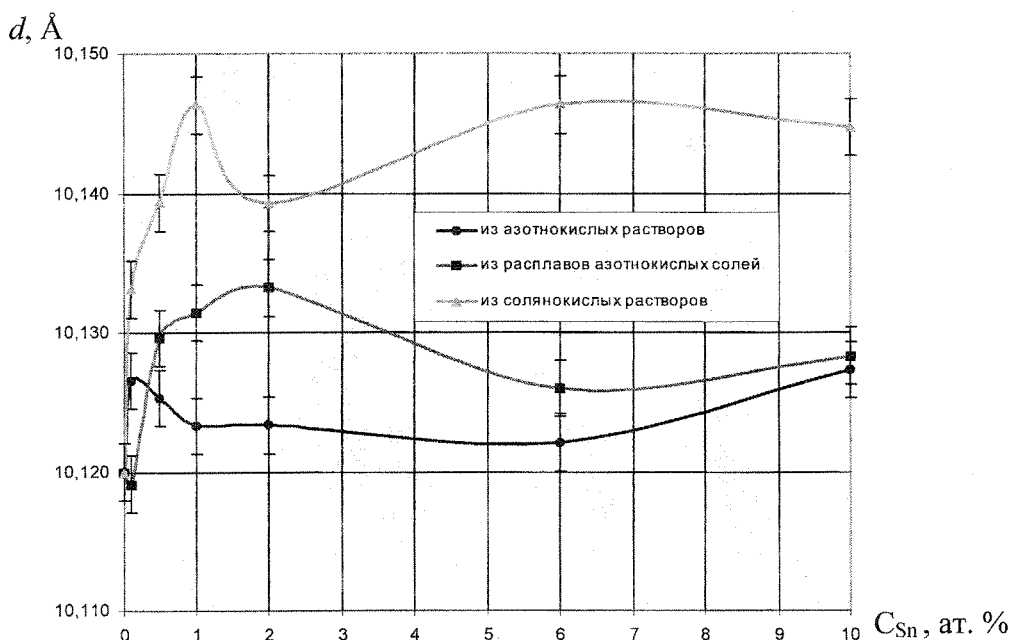


Рис. 2. Зависимость межплоскостных расстояний ($d, \text{Å}$) в In_2O_3 от содержания Sn.

Различная степень легирования In_2O_3 оловом приводит к изменению концентрации свободных электронов в синтезируемых материалах.

Как видно из результатов наших измерений, представленных в таблицах 2 и 3, образцы, полученные из азотнокислых растворов, обладают наименьшим значением свободных электронов

Таблица 2

Значение концентрации свободных электронов ($N_e \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) поликристаллического оксида индия, легированного оловом, полученного в различных условиях при $T = 900^\circ\text{C}$ и $\text{pH} = 7$

Реагенты	C_{Sn} , ат. %							
	0,1	0,5	1	2	4	6	10	14
InCl_3 SnCl_4 $\text{pH} = 7$ NH_4OH	2,6	2,6	2,3	2,2	2,1	2,1	2,1	2,0
$\text{In}(\text{NO}_3)_3$ $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ $\text{pH} = 7$ NH_4OH	1,5	1,7	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
$\text{In}(\text{NO}_3)_3$ $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$	0,5	0,9	1,1	1,2	1,2	1,3	1,3	1,4

Интерес представляет тот факт, что увеличение содержания олова в исходных растворах не приводит к ожидаемому росту концентрации свободных электронов в синтезируемых материалах, как следовало бы из соотношения $N_e = 3 \cdot 10^{20} \cdot C_{\text{Sn}}$, получаемого из тех соображений, что один атом Sn поставляет один электрон [3]. Разные авторы предлагают различные модели, объясняющие это явление [2-4]. Но все они обосновывают это образованием при высоких уровнях легирования Sn ловушек для электронов. В частности, Frank и Kostlin [2] предполагают, что их роль могут играть нейтральные кластеры $(\text{SnO}_2)_2$ типа флюорита. Некоторые авторы [4] причину

уменьшения концентрации свободных электронов видят в образовании непроводящих фаз, например $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$.

Таблица 3

Значение концентрации свободных электронов ($N_e \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) поликристаллического оксида индия, легированного оловом, полученного методом осаждения из солянокислых растворов с $\text{pH} = 7$ и отожженных до различных температур со скоростью 1 град/мин

C_{Sn} ат. %	Температура обработки, °C				
	300	500	700	900	1000
0,1	2,3	1,6	1,6	2,6	2,6
0,1*	1,7	1,5	1,6	2,3	2,6
2,0	1,1	1,2	1,7	2,3	2,4
10,0	0,7	0,9	2,1	2,1	2,1
10,0*	0,8	1	2,1	2,1	2,1

Примечание: образцы * выдерживались при данной температуре 60 мин

В нашем случае такие непроводящие фазы были зарегистрированы РФА для индийоловооксидных материалов, полученных из нитрат содержащих продуктов (рис. 1, b, c). Для этих образцов наблюдалась самая низкая концентрация свободных электронов (таблица 2).

Таким образом, изучение физико-химических свойств поликристаллического оксида индия, легированного оловом показало, что в зависимости от условий получения и химического состава исходных продуктов, а также содержания в них олова, при различных температурах синтеза в индийоловооксидной системе наряду с твердыми растворами олова в оксиде индия кубической модификации наблюдается появление SnO_2 тетрагональной модификации и гексагональной фазы In_2O_3 . Применение гидролитического метода и использование в качестве исходных солянокислых растворов позволяет достичь наиболее высоких значений концентрации электронов в конечных продуктах синтеза. Предполагается, что это обусловлено, как минимум, двумя причинами:

- большой дисперсностью материалов, полученных из продуктов, содержащих нитрат-ион, и, как следствие, большей сегрегацией SnO_x на поверхности кристаллитов In_2O_3 и меньшим уровнем легирования конечных материалов оловом;
- наличием непроводящих фаз In_2O_3 гекс. и $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ в материалах, полученных из продуктов с нитрат-ионами.

Литература

1. Behr G., Werner J., Oswald S., Krabbes G., et al. // In_2O_3 : Differences in the Chemical and Physical Behavior of Single Crystals, Ceramics and Fine Powder// – Solid State Ionics. 1997. V. 101-103 (Pt. 2). P. 1183-1187.
2. Kostlin H., Jost R., Lems W. // Optical and electrical properties of doped In_2O_3 films// Phys. Stat. Sol. (A). 1975. V. 29. № 8. P. 87-93.
3. Bel Hadj Tahar L.R., Ban T., Ohya Y., Takahashi Y. // Optical, Structural and Electrical Properties of Indium Oxide Thin Films Prepared by Sol-Gel Method // J. Appl. Phys. 1997. V. 83. № 4. P. 2139-2141.
4. Nadaud N., Lequeux N., Nanot M. // Structural studies of tin-doped indium oxide (ITO) and $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ // J. of Solid State Chemistry. 1998. V. 135. P. 140-148.

SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF POLYCRYSTALLINE TIN DOPED INDIUM OXIDE

Yu.P. Egorov, T.D. Malinovskaya, E.N. Nayden, V.I. Sachkov*, E.I. Sachkova*

Siberian physico-technical institute

*Tomsk polytechnic university

In work are presented a comparative researches of phases-formation and electron properties of ITO materials received in various solid-phase synthesis conditions. Is shown, that optimal by a way of materials reception with high free carriers concentration, is hydrolytic way with hydrochloric solutions using.

УДК 541.14

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ФОТОЛИЗА КОМПЛЕКСНОГО ТИОСУЛЬФАТА СВИНЦА С ДОБАВКОЙ И БЕЗ ДОБАВКИ ТИОМОЧЕВИНЫ

Н.Б. Егоров, Л.П. Ерёмин, В.Ф. Усов

Томский политехнический университет

На основании данных рентгенофазового анализа, ИК-, УФ-спектроскопии установлено, что прямое почернение в светочувствительной системе на основе комплексного тиосульфата свинца обусловлено образованием фотолитического сульфида свинца.

Поиск и попытки создания аналогичных галогеносеребряному способов получения фотографического изображения с использованием неорганических соединений привели к созданию большого числа светочувствительных систем. Многочисленные исследования в этой области проводились и проводятся с использованием соединений тяжелых металлов и касаются прежде всего влияния света на их простые соединения. Меньше внимания уделялось исследованию сложных соединений. Если фотолиз простых соединений, например галогенидов тяжелых металлов, приводит к образованию металла и галогена, то фотолиз сложных соединений сопровождается образованием большего числа продуктов фотолиза. Интересным, с этой точки зрения, представляется комплексный тиосульфат свинца, предложенный в качестве светочувствительной основы фотографического материала [1].

Состав последнего отвечает формуле $\text{Na}_{2(x-1)}[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_x]$, где количество лигандов x колеблется от двух до четырех в зависимости от концентрации раствора и от мольного соотношения ионов свинца и тиосульфат-ионов при синтезе соединения.

Облучение водных растворов комплексного тиосульфата свинца ультрафиолетовым светом приводит к образованию осадка темного цвета. Материал обладает относительно высокой светочувствительностью во влажном состоянии, что позволяет получить фотографическое изображение прямого почернения а реальном масштабе времени. Добавка тиомочевины повышает квантовый выход разложения светочувствительного соединения в 1,5 раза.

С целью выяснения природы видимого изображения, влияния на него добавки тиомочевины выполнен рентгенофазовый анализ (РФА) и ИК-спектроскопия осадков, получаемых при фотолизе водных растворов комплексного тиосульфата свинца. Методом спектрофотометрии идентифицирован продукт, экстрагируемый из осадка n -гексаном.

Растворы комплексного тиосульфата свинца получали смешением 1М растворов нитрата свинца и тиосульфата натрия в объемном соотношении 1:4. Тиомочевину $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ вводили добавлением ее 1М раствора в мольном соотношении 1:3 к ионам свинца. Для облучения растворы помещали в чашки Петри толщиной слоя около 1см и облучали в течение одного часа. В качестве источника излучения использовали ртутную лампу БУВ, в которой около 85% мощности излучения приходится на линию 254 нм. Интенсивность потока лампы, определенная с помощью ферроокса-