СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лунд П. Прецизионные печатные платы. М.: Металлургия, 1983. – 360 с.
- 2. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1984. 312 с.
- 3. Ивенсен В.А. Феноменология спекания. М.: Металлургия, 1985. 247 с.
- Moon I.H., Won D.M. Methods for Analysis of Sintering Kinetics // Sci. of Sintering. -2000. -V. 32. - № 1. -P. 47–59.
- Young W.S, Katler I.B. Initial Sintering with Constant Rates of Heating // J. Amer. Ceram. Soc. – 1970. – V. 53. – P. 659–663.
- Alymov M.I., Maltina E.I., Stepanov Y.N. Model of Initial Stage of Ultrafine Metal Powder Sintering // Nanostructured Mater. – 1994. – V. 4. – № 6. – P. 737–742.
- Алымов М.И., Семичев С.В. Влияние исходного размера частиц и размера перешейка на его рост про спекании сферических частиц // Физика и химия обработки материалов. — 1999. — № 5. — С. 56—60.
- Степанов Ю.Н., Алымов М.И. Расчёт скорости усадки на первой стадии спекания компактов из ультрадисперсных порошков // Физика и химия обработки материалов. – 2001. –№ 6. – С. 76–78.

- Лернер М.И., Давыдович В.И. Образование высокодисперсной фазы при электрическом взрыве проводников // Получение, свойства и применение энергонасыщенных ультрадисперсных порошков металлов и их соединений: Сб. тез. докл. Росс. конф. – Томск, 1993. – С. 23–34.
- Савельев Г.Г., Юрмазова Т.А., Лернер М.И., Степанян Е.В., Теппер Ф., Каледин Л., Гинли Д. Агломерация и агрегация электровзрывных нанопорошков металлов // Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем: Сб. научн. трудов VI Всеросс. (международной) конф. – М., 2003. – С. 265–269.
- Скороход В.В., Солонин С.М. Физико-металлургические основы спекания порошков. — М.: Металлургия, 1984. — 159 с.
- Курзина И.А., Поддубный В.В., Галанов А.И., Галанов С.И. Определение кинетических параметров взаимодействия газов с поверхностью катализаторов // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1999. – Т. 42. – №. 1. – С. 126–129.
- Гегузин Я.Е. Почему и как исчезает пустота. М.: Наука, 1983. — 192 с.
- Третьяков Ю.Д., Лепис Х. Химия и технология твёрдофазных материалов. – М.: МГУ, 1985. – 350 с.

УДК 541.1

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ЧАСТИЦ В ПЛЕНКООБРАЗУЮЩЕМ РАСТВОРЕ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК In₂O₃:Sn и SnO₂:Sb

С.А. Кузнецова*, Т.Д. Малиновская**, В.И. Сачков***

*Томский государственный университет **Сибирский физико-технический институт ***Томский политехнический университет E-mail: malin@elefot.tsu.ru

Из пленкообразующих растворов комплексных соединений In³⁺, Sn⁴⁺ а также Sn⁴⁺, Sb³⁺ с ацетилацетоном способом "dip-coating" получены тонкие пленки In₂O₃:Sn и SnO₂:Sb. Методами ИК-, УФ-спектроскопии и вискозиметрии установлено строение комплексных частиц в ацетилацетоновом растворе. Изучены оптические, электрофизические свойства и морфология оксидных пленок. Показано влияние строения пленкообразующих растворов комплексных соединений на морфологию и свойства пленок In₂O₃:Sn и SnO₂:Sb.

Работы по изучению и внедрению комплексных соединений в технологию тонких оксидных пленок, а также по исследованию процессов, протекающих в пленкообразующих растворах комплексных соединений (ПОРКС), представляют большой практический интерес. Среди перспективных комплексных соединений исследователи выделяют β-дикетонаты [1, 2]. Данная работа посвящена изучению влияния состава и строения ацетилацетонового ПОРКС на морфологию и свойства оксидных пленок In₂O₃:Sn и SnO₂:Sb. Такие пленки обладают электронной проводимостью и характеризуются хорошей прозрачностью при высокой проводимости и находят широкое применение в производстве прозрачных, электропроводящих, теплоотражающих, а также газочувствительных материалов [3].

Экспериментальная часть

Пленки In₂O₃:Sn и SnO₂:Sb получали вытягиванием из пленкообразующего раствора (метод "*dip-coat*- *ing*") индия (III), олова (IV) и сурьмы (III) с ацетилацетоном (Насас). В качестве подложек использовали полированный поликристаллический кварц. Скорость вытягивания составляла 2 мм/с. Термическую обработку образцов, после предварительной сушки, проводили в муфельной печи при температуре 873 К со скоростью нагрева 2 град/мин. Содержание олова и сурьмы в оксидных пленках составляло 13 ат. %.

ПОРКС готовили путем растворения хлоридов In³⁺ и Sn⁴⁺ (ПОРКС-1), а также Sn⁴⁺ и Sb³⁺ (ПОРКС-2) в Насас. Концентрация солей InCl₃, SnCl₄ составляла 0,12 моль/л. Процесс растворения проводили при 333 К в термостате с обратным холодильником до глубокого потемнения растворов. В этих условиях Насас по отношению к катионам ведет себя не только как растворитель, но и как лиганд.

Состав ПОРКС исследовали методами ИК-, УФ-спектроскопии. ИК-спектры снимали на спектрофотометре ИКС-29 в области волновых чисел от 400 до 4200 см⁻¹, УФ-спектры – на спектрофотометре СФ-20 в области длин волн 220...340 нм относительно Насас. Пленкообразующую способность оценивали по значению вязкости. Вязкость определяли при 298 К на вискозиметре ВПЖ-2 с диаметром капилляров 1,31 и 0,99 мм.

Состав пленок определяли методом рентгено-фазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_{α}-излучение, Ni-фильтр). Пленки представляют собой твердые растворы на основе оксидов индия или олова соответственно, и являются полупроводниками *n*-типа. Поверхностное сопротивление оценивали с помощью вольтметра ВК7-9; прозрачность пленок – спектрофотометром ИКС-3. Исследование морфологии поверхности и толщины проводили методом трехмерной бесконтактной профилометрии на приборе MICRO MEASURE 3D-station.

Результаты и их обсуждение

С целью изучения составов ПОРКС-1, 2, в работе исследованы ИК-спектры ацетилацетоновых растворов Sn⁴⁺ и Sb³⁺. Зарегистрирован набор основных колебаний характеристических групп (табл. 1). В ацетилацетоновом растворе Sb3+ отсутствовала диффузионная полоса поглощения -- ОН группы енольной формы (3200...2500 см⁻¹) [4], Насас и присутствовала полоса поглощения (С=О+С=С) хелата при 1481 см⁻¹. В ИК-спектре раствора Sn⁴⁺ обнаружено колебание диффузионной полосы поглощения -- ОН группы (2680 см-1) и не обнаружено поглощение (C=O+C=C) групп хелатной структуры. Сгласно ИК-спектрам этих двух растворов в ацетилацетоновом растворе Sn⁴⁺ присутствуют комплексные частицы [Sn(Hacac)_n]⁴⁺, где Насас связан с ионом олова (IV) кетонной и недиссоциированной енольной формами, а в ацетилацетоновом растворе Sb³⁺ комплексную частицу можно представить как $[Sb(acac)_m(Hacac)_n]^{2+}$. Строение комплексных частиц представлено на рис. 1. Анализ ИК-спектров ПОРКС-1, 2 (табл. 1) указывает на наличие колебания C=O группы (1725...1683 см⁻¹) кетонной формы, С=О групп (1548...1520 см-1) енольной недиссоциированной формы [5, 6]. В ИК-спектре ПОРКС-2, где присутствуют ионы Sn^{4+} совместно с Sb^{3+} , наблюдается полоса колебаний С=О групп енольной формы диссоциированного ацетилацетона хелатной структуры (1450 см⁻¹), связанного с ионом Sb³⁺ в комплексной частице. Следовательно, в ПОРКС-2 помимо комплексного иона [Sn(Hacac)_n]⁴⁺ присутствует комплексный ион [Sb(acac)_m(Hacac)_n]²⁺ (рис. 1). ПОРКС-1 представляет собой раствор комплексных частиц $[Sn(Hacac)_n]^{4+}$ и $[In(Hacac)_n]_{3+}$ (рис. 1).

На такое строение комплексных частиц в ПОРКС указывают и их спектры поглощения в УФ-области. Из них видно (рис. 2), что ПОРКС-1 (кривая 1) в УФ-области имеет один широкий максимум поглощения в области длин волн от 270 до 275 нм. Согласно литературным данным [5], эта полоса поглощения вызвана π - π * переходом Насас и характеризует его кето-енольное равновесие, где енольная форма недиссоциированна (рис. 1, *a*, *б*). В спектре поглощения ПОРКС-2 помимо полосы поглощения с максимумом в области длин волн 200...275 нм обнаружена полоса с максимумом на 290 нм, обусловленная π - π * переходом диссоциированной енольной формы ацетилацетона (асас⁻) [7] (рис. 1, *c*).

	Растворы и их характеристи-					
Характеристи-	ческие колебания, см					
ческая группа	Sn ⁴⁺	Ch3+	ПОРК	ПОР		
		20	C-1	KC-2		
(ОН) диффузн. енол	2680	-	2580	2675		
	1725	1715	1725	1747,		
(C=O) Keloh				1683		
(С=О) + (С=С) енол	1540	1534	1548	1520		
(С=О) + (С=С) хелат	-	1481	-	1493		
	1364	1365	1362	1400		
(C-OH) + (CH ₃)	1310	1310	1315	1362		
	1254	1257	1256	1251		
	1173	1170	-	1174		
$(C - OH) \pm (C - C)$	1018	1019	-	-		
	970	976	967	-		
	933	934	932	925		
π(CH)	807	806	797	792		
Поформац, колица +	666	673	664	-		
деформац. кольца + (Мо-О)	564	563	-	575		
(ivie=O)	553	546	549	549		

Таблица 1. Основные характеристические колебания ПОРКС-1, 2, а также растворов хлоридов Sn⁴⁺ и Sb³⁺ в ацетилацетоне

На практике критерием пленкообразующей способности ПОРКС, а также их устойчивости служит вязкость растворов. Значения кинематической вязкости (η) ПОРКС-1, 2 подтверждают их пленкообразующую способность (η =1,19...1,27 мм²/с) [8]. При этом в стабильной области пленкообразования вязрастворов практически кость одинакова $(\eta = 1,230 \pm 0,004 \text{ мм}^2/\text{c})$, но характер ее изменения во времени отличается. Как видно из рис. 3 в ПОРКС-1 на вторые сутки вязкость незначительно уменьшается и стабилизируется к пятым суткам. В ПОРКС-2 вязкость, проходя через максимум (кривая 2, рис. 3), стабилизируется на 8-е сутки. Так как при



Рис. 1. Структура комплексных частиц в ПОРКС

сравнении ИК-спектров ПОРКС-1, 2, снятых в первый день их приготовления и через 20 дней, никаких изменений не наблюдается, то изменение вязкости может быть связано только с перестройкой растворителя и комплексных частиц [9], а также образованием полимерных ассоциатов -Me-Hacac-Me-Hacac-, -Me-Hacac-Me-acac-, где Me=In³⁺, Sn⁴⁺, Sb³⁺ вследствие способности ацетилацетона выступать в качестве мостикового лиганда [10]. Уменьшение η [9] возможно происходит за счет разрушения структуры растворителя в результате воздействия на Насас электрического поля ионов Meⁿ⁺, Cl⁻.



Ориентация молекул Насас в поле ионов приводит к росту вязкости. Снижение вязкости в ПОРКС-2 может быть связано с разрушением ассоциатов за счет образования взаимно ориентированных координационно-насыщенных молекул [11] ацетилацетонатов сурьмы хелатного строения с координационным числом 6. Отличие строения комплексных частиц в ПОРКС сказывается на свойствах и морфологии пленок.

В табл. 2 приведены основные физические свойства пленок из которых следует, что поверхностное сопротивление R тонкопленочных покрытий In₂O₃:Sn меньше, а прозрачность T и толщина dбольше соответствующих значений для SnO₂:Sb. Бо-

Таблица 2. Физические свойства полученных пленок

лее толстые пленки In_2O_3 :Sn (*d*=400...600 нм) характеризуются укрупнением размера поверхностных неоднородностей *h* до 520 нм (табл. 2) и меньшей пористостью (рис. 4). Согласно рентгено-дифрактометрическим данным эти неоднородности состоят из кристаллитов со средним размером 25±5 нм.



Рис. 4. Морфология поверхности пленок. 1) SnO₂:Sb; 2) In₂O₃:Sn

Пленки SnO₂:Sb характеризуются большей пористостью и неравномерностью по толщине, рис. 4, (d=120...510 нм) при среднем размере неоднородностей 125 нм и размере кристаллитов 10 ± 5 нм.

Данные факты, вероятно, связаны с различным строением комплексных ионов ПОРКС. Формирование оксидной пленки происходит за счет термической деструкции высушенного ПОРКС на подложке при 873 К. В комплексной частице $[Sb(acac)_n(Hacac)_m]^{2+}$ (ПОРКС-2) в отличие от комплексных частиц $[Sn(Hacac)_n]^{4+}$ и $[In(Hacac)_n]^{3+}$ между Sb^{3+} и диссоциированным ацетилацетоном связь образуется по обменному механизму, пос-

Кол-во слоев	In ₂ O ₃ :Sn			SnO ₂ :Sb				
	<i>R</i> , кОм	T, %	<i>d</i> , нм	<i>h</i> нм	<i>R</i> , кОм	T, %	<i>d</i> , нм	<i>h</i> нм
1	8090	95	66100	205	90005000	92	4070	42
2	1,51,6	-	90150	-	250190	-	45140	-
3	0,70,8	94	130200	420	9080	87	70140	88
4	0,50,6	-	190270	-	4540	-	80340	-
5	0,40,5	-	260400	-	2010	-	100420	-
6	0,30,4	90	400600	520	1510	82	120150	125

кольку такая связь более прочная и требует большего времени и энергетических затрат для разрушения $[Sb(acac)_n(Hacac)_m]^{2+}$. Возможно, поскольку при формировании оксидного каркаса SnO_2 :Sb затруднено удаление остатков продуктов разложения, что увеличивает пористость пленки. Кроме того, координационно-насыщенный ацетилацетонатный комплекс сурьмы (III) характеризуется высокой летучестью, что может приводить к уменьшению толщины слоя и, соответственно, снижению концентрации носителей заряда за счет снижения общего содержания сурьмы в материале.

Заключение

В результате проведенной работы впервые из пленкообразующих ацетилацетоновых растворов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Сайфулин Р.С. Физико-химия неорганических полимеров и композиционных материалов. – М.: Химия, 1990. – 290 с.
- Циганова С.И., Дягилева Л.М. Реакционная способность βдикетонатов металлов в реакции термораспада // Успехи химии. – 1996. – Т. 65. – № 4. – С. 334–349.
- Qiag Wei Haixing, Zheng Yohonh Huang. Direct pattering ITO transparent conductire coating // Solar Energy Materials. 2 Solar Gells. - 2001. - V. 68. - P. 383-390.
- 4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 541.
- Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – С. 287–297.
- Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР спектроскопии в органической химии. — М.: Высшая школа, 1971. — 241 с.

на основе комплексных соединений индия (III), олова (IV), и сурьмы (III) с ацетилацетоном способом "*dip-coating*" получены тонкие пленки In₂O₃:Sn и SnO₂:Sb, с концентрацией легирующего компонента 13 ат. %. Полученные материалы характеризуются прозрачностью не ниже 82 %, толщиной от 40 до 600 нм и сопротивлением 0,3...9000 кОм в зависимости от условий получения. На основании исследований морфологии и физических свойств пленок показано, что они зависят от структуры и свойств ПОРКС. Установлено, что при одинаковых значениях вязкости ПОРКС-1 и ПОРКС-2 и термической обработке пленок, морфология, толщина, а, следовательно, и свойства тонкопленочных материалов In₂O₃:Sn и SnO₂:Sb определяются строением комплексных ионов в исходных пленкообразующих растворах.

- Нейланд О.Е., Страдынь Я.П. и др. Строение и таутомерные превращения дикарбонильных соединений. — Рига: Зинатне, 1991. — С. 171—174.
- Суйковская Н.В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок. – Л.: Химия, 1971. – 199 с.
- Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. — 592 с.
- Пешкова В.М., Мельчакова Н.В. β-дикетонаты. М.: Мир, 1976. – 592 с.
- Дюков В.В., Кузнецова С.А., Борило Л.П., Козик В.В. Изучение пленкообразующей способности ацетилацетонатов Sn(II), Zr(IV), Hf(IV) // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74, вып. 10. – С. 1578–1591.

УДК 669.28:54

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПАРАМОЛИБДАТА АММОНИЯ ВОДОРОДОМ ИЗ ФТОРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЁРА

Т.И. Гузеева, В.А. Красильников, Г.Г. Андреев, А.С. Левшанов, Ф.А. Ворошилов, Ф.В. Макаров

Томский политехнический университет E-mail: guzeeva@phtd.tpu.edu.ru

Представлены результаты исследований по восстановлению парамолибдата аммония водородом, образующимся в катодном пространстве электролизера по производству фтора. Приведены данные дериватографического анализа процессов разложения и восстановления парамолибдата аммония. Рентгенофазовым и ИК-спектрометрическим методом установлен состав промежуточных и конечных продуктов восстановления.

Введение

Применение тугоплавких металлов: вольфрама, молибдена, рения и их сплавов в атомной и ракетной технике, электронике, химической промышленности и других областях науки и техники требуют усовершенствования технологии.

Восстановление аммонийных солей тугоплавких металлов водородом является основным методом

промышленного получения порошков молибдена, вольфрама и рения [1]. Существующая технология тугоплавких металлов, как правило, включает длительные и трудоемкие стадии очистки аммонийных солей Мо, W и Re от калия и других примесей, которые оказывает сильное влияние на качество изделий из них.

Одним из возможных путей совершенствования технологии тугоплавких металлов является исполь-