

Яценко А. И., Баришутин С. Н.

ДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Работа выполнена под руководством к. т. н., доц. Баришутина С. Н.

ТГТУ, Кафедра «Материалы и Технология»

В настоящее время быстрое развитие науки, позволяет внедрять в производство (промышленность) новые методы измерения и контроля. Эти методы основаны на открытых в последнее время физико-химических законах, позволяющих более точно определять исследуемые характеристики веществ.

Важным элементом при разработке новых методов измерения являются первичные преобразователи, базирующиеся на новых материалах. Создание таких материалов требует точного контроля их состава и внутренней структуры. Контроль и соблюдение состава материала, позволяет добиться необходимых для измерения свойств.

Из всего многообразия методов контроля необходимо найти такой, который как можно с меньшими затратами и с наибольшей точностью будет определять этот состав.

В нашем случае был выбран материал, состоящий из оксида марганца с включением некоторых лигандов. В качестве лиганда может выступать любой из следующего ряда *Li, Be, Na, Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Pb, Bi*.

Изменение количества лиганда можно варьировать свойствами конечного материала.

Контролирование катионного состава компонентов осуществляют по химическим методикам количественного определения состава образцов. Методики основаны на титровании определяемых элементов с визуальной и амперометрической индикацией точки эквивалентности.

Для каждого элемента подбирают титрующий раствор, который добавляют в раствор исследуемого компонента. Если компонент не растворим в воде, то его переводят в растворимое состояние путем реакции с кислотой или щелочью. Затем по известному количеству прореагировавшего титранта определяется количество элемента в компоненте. Подбор титрующего раствора ведут так, чтобы реакция титрования была строго стехиометричной, протекала быстро и количественно, а также должен существовать способ фиксации точки эквивалентности.

Экспериментально конец титрования устанавливают по изменению цвета индикатора или какого-либо физико-химического свойства раствора.

Таким образом, была разработана методика разновалентного марганца, никеля, меди, железа в исходных порошках химическим методом.

В методике используются приведенные ниже реактивы: соляная кислота, концентрированная, 1:1; пероксид водорода, 3%-ный водный раствор; трилон Б, 0,05М стандартный раствор; аммоний хлорид, 30 % - ный раствор; диметилглиоксим, 1 % - ный аммиачный раствор; цинк сульфат, 0,05 М раствор; буферный раствор: растворяется 15,4 г хлорида аммония в 350 мл 25 % - ого раствора аммиака и после отстаивания фильтруется; смесь кислот: к 200 мл дистиллированной воды тонкой струйкой приливают при помешивании 40 мл серной кислоты удельного веса 1,84, после охлаждения раствора к нему приливают 45 мл ортофосфорной кислоты удельного веса 1,7 и 95 мл азотной кислоты удельного веса 1,4 тщательно перемешивается и остужается; серноватокислый натрий (тиосульфат), 0,01 М стандартный раствор: 2,5 г реактива растворяют в 100 мл предварительно прокипяченной и охлажденной воды, содержащей не более 0,1 г карбоната натрия, раствор переливается в мерную колбу емкостью 1000 мл, доливается водой до метки, тщательно перемешивается и оставляется в течении 8-10 дней; промывная жидкость: 1 М раствор серной кислоты, содержащей 1 % сульфата аммония; сульфат церия (IV), 0,005 М раствор в 0,5 М серной кислоте; ацетатный буфер: 500 г ацетата натрия растворяется в небольшом количестве дистиллированной воды с добавлением 20 мл ледяной уксусной кислоты и добавляется до 1000 мл водой; фенилантраниловая кислота, 0,03%-ный раствор: растворяется 0,03 г индикатора в 10 мл воды, содержащей 0,3 г карбоната натрия, и разбавляется до 10 мл водой; индикатор устойчив более месяца; кристаллический фиолетовый, 0,05 % - ный раствор.

Методика определения разновалентного марганца основана на титровании ионов двух- и трехвалентного марганца стандартным раствором перманганата калия с амперометрической индикацией.

В качестве индикаторного электрода применялся вращающийся платиновый микроэлектрод. В качестве электрода сравнения применяли каломельный электрод с насыщенным раствором хлорида калия (НКЭ).

Для амперометрического титрования отбирается аликвотная часть (2-5) от приготовленного раствора, помещается в стакан емкостью 50 мл, затем добавляется фоновый электролит до 25 мл. Стакан с содержимым устанавливается на столик прибора. Затем опускается платиновый электрод, агар-агаровый ключ, включается мотор, вращающийся электрод и титруется стандартным раствором титранта из микробюретки при наложении соответствующей внешней э.д.с..

Титрование железа и марганца проводилось на волне окисления железа (II), при потенциале 1В., никеля по волне окисления трилона Б, а меди без наложения э.д.с. или при 0,4. После разложения навески обычными методами все железо находится в виде трехвалентного, а марганец в виде двухвалентного.

Количественное определение железа проводилось титрованием стандартным раствором сульфата церия (IV) после восстановления железа (III) металлическим висмутом.

Точка эквивалентности находилась графически.

Марганец количественно определяется титрованием солью Мора после перевода марганца (II) в перманганат-ион. При этом определению марганца не мешают никель, железо и медь. Эквивалентный объем находится аналогично определению железа-графически. Содержание марганца вычисляется по формуле

$$\% Mn = \frac{T_{\text{солиМора}/Mn} \cdot 100 \cdot 250 \cdot V_{\text{солиМора}}}{m \cdot V_a} \quad (1)$$

где $T_{\text{солиМора}/Mn}$ – титр раствора соли Мора по марганцу, г. марганца в 1 мл раствора;

$V_{\text{солиМора}}$ – объем соли Мора, пошедший на титрование, мл;

250 – общий объем раствора, мл ;

V_a – объем аликвоты, мл;

100 – пересчет в проценты;

m – масса навески, г.

Амперометрическое титрование никеля проводится стандартным раствором трилона Б на фоне ацетатного буфера по волне окисления титранта. Эквивалентный объем определяется графически. Содержание никеля рассчитывается по формуле

$$\% Ni = \frac{T_{\text{трБ}/Ni} \cdot 100 \cdot 250 \cdot V_{\text{трБ}}}{m \cdot V_a} \quad (2)$$

где $T_{\text{трБ}/Ni}$ - титр трилона Б по никелю, г никеля в 1 мл раствора, мл;

V_a – объем аликвоты, мл;

250 – общий объем раствора, мл;

100 – пересчет в проценты;

m- масса навески, г.

Титрование меди проводится иодометрически с амперометрической индикацией точки эквивалентности с графическим определением эквивалентного объема тиосульфата, пошедшего на титрование иода, выделившегося после добавления иодида калия к аликвоте испытуемого раство-

ра. Содержание меди и железа определяли аналогично.

Проверка величины атомного процента компонентов проводилась расчетом на основании данных химического анализа по следующей формуле

$$\frac{A}{a} + \frac{B}{b} + \frac{C}{c} = 100\% \quad (4)$$

или

$$\frac{A}{a} + \frac{B}{b} + \frac{C}{c} + \frac{D}{d} = 100\% \quad (5)$$

где А – весовой процент меди;
В – весовой процент никеля;
С – весовой процент марганца;
D – весовой процент железа;
а – атомная масса меди (63.54);
b – атомная масса никеля (58.71);
с – атомная масса марганца (54.94);
d – атомная масса железа (55,85).

Проведенный анализ оксидного полупроводника показал, что точность разработанного метода по сравнению с общим химическим анализом выше на 10-15 %, а скорость проведения исследования в 2-2,5 раза выше.

Список литературы

1. Аналитическая химия. Бусев А. И., Иванов В. М. М., «Наука», 1973, стр. 264.
2. Аналитическая химия марганца. Лаврухина А. К., Юкина Л. В. М., «Наука», 1974, стр. 220.
3. Амперометрическое титрования. Сонгина О. А., Захаров В. А. М., «Химия», 1979, стр. 304.