

**ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК Sb и V НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ ДИОКСИДА ОЛОВА\***

*Проведены теоретические и экспериментальные исследования влияния легирующих добавок V и Sb на электрофизические свойства керамического материала на основе диоксида олова. Теоретическое моделирование осуществлялось при помощи программного пакета VASP, в рамках формализма функционала плотности (DFT). Синтез керамики на основе диоксида олова проводили по классической технологии при температуре спекания 1300 °С с различной концентрацией легирующих добавок сурьмы (от 1 до 5 %). Материал, полученный с использованием ванадия, обладал низкой электропроводностью.*

*Ключевые слова:* керамика, диоксид олова, электропроводность, вольтамперная характеристика, зонная структура, квантово-химическое моделирование.

Высокопроводящий химически стойкий материал на основе диоксида олова нашел широкое применение во многих отраслях промышленности [1]: первую очередь в электронике, электротехнике, электрохимии, катализе, биотехнологии, металлургии, атомной и химической промышленности и др. [2].

Чистый диоксид олова плохо спекается, что обусловлено доминированием процесса испарения-конденсации над диффузией [3], а также имеет низкую проводимость, связанную с высокой энергией активации (3,54 эВ).

Для улучшения спекаемости материалов на основе диоксида олова использовались стеклообразующие добавки, такие как  $MnO_2$  [4],  $CoO$  [5],  $CuO$  [6] и др. В работе [7] было показано, что керамика, полученная с помощью комбинации оксидов марганца (IV) и меди (II), обладает наилучшими физико-механическими характеристиками. Хорошие электрофизические свойства (особенно при высокой температуре) обеспечивают добавки  $Sb_2O_3$  [8] и  $V_2O_5$  [9]. Атомы трехвалентного Sb в  $Sb_2O_3$  и пятивалентного V в  $V_2O_5$  в условиях высокотемпературного синтеза керамики замещают в кристаллической решетке атомы четырехвалентных Sn и создают достаточную концентрацию носителей электрического заряда [10].

Цель работы: численное моделирование электронной структуры керамик  $SnO_2$ , допированных атомами Sb и V и экспериментальное исследование влияния атомов Sb и V на электрофизические и физико-механические свойства керамики на основе  $SnO_2$ .

**Моделирование электронной структуры** проводилось в рамках формализма функционала плотности (DFT) [11; 12] с использованием программного пакета VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) [13; 14]. Данная программа для abinitio расчетов использует метод псевдопотенциала и разложение волновых функций по базису плоских волн. Для эффективного уменьшения количества базисных функций и увеличения скорости расчетов в программе для всех атомов используются псевдопотенциалы Вандербиля [15]. При проведении оптимизации геометрии координаты

всех атомов в суперячейке варьировались с помощью метода сопряженных градиентов с использованием вычисленных сил, действующих на атомы. Оптимизация геометрии проводилась до тех пор, пока силы, действующие на каждый атом, не становились менее 0,05 эВ/Å.

Исследовался диоксид олова – полупроводник с энергией запрещенной зоны 3,54 эВ [16], со структурной кристаллической решетки рутил (рис. 1).

Рассчитаны зонные структуры для суперячеек  $SbSn_{47}O_{96}$  и  $VSn_{47}O_{96}$  (рис. 2).

При легировании диоксида олова атомами V и Sb существенно уменьшается энергия запрещенной зоны, что и должно приводить к улучшению электрофизических характеристик керамик. Однако отметим, что при одинаковых концентрациях примеси ширина запрещенной зоны больше при допировании керамики  $SnO_2$  атомами ванадия (практически на 12 %). Последнее, когда удельное электросопротивление керамики экспоненциально зависит от температуры, может повлиять на конечный выбор состава керамики для ее практического применения.

Также проведенные расчеты показали, что при легировании сурьмой более существенно искажаются уровни проводимости материала. Возможно, это обусловлено более сильной энергией взаимодействия сурьмы с диоксидом олова.

**Экспериментальное исследование физико-механических и электрофизических свойств керамик на основе  $SnO_2$ , допированных атомами сурьмы и ванадия.** Образцы изготавливались по классической керамической технологии. Исходная шихта смеси порошка  $SnO_2$  с порошком  $Sb_2O_3$  или  $V_2O_5$  приготавливалась в водном растворе солей Cu и Mn ( $CuNO_3 \cdot 3H_2O$  и  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ ). Проводился предварительный обжиг образцов при температуре 1100 °С с дальнейшим измельчением. После формировалось готовое изделие при использовании в качестве связки 5%-го раствора поливинилового спирта. Обжиг изделия проходил при температуре 1300 и 1400 °С в течение 2 ч.

\*Работа выполнена в рамках реализации федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. и при поддержке гранта РФФИ № 12-03-31323.

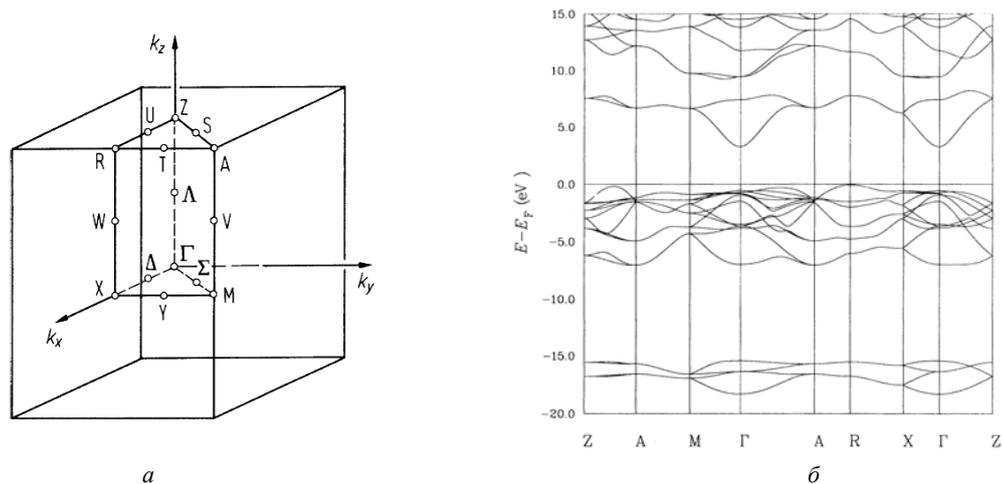


Рис. 1. Результаты расчетов:  
 а – зона Бриллюэна для структуры рутила [17]; б – зонная структура SnO<sub>2</sub> [18]

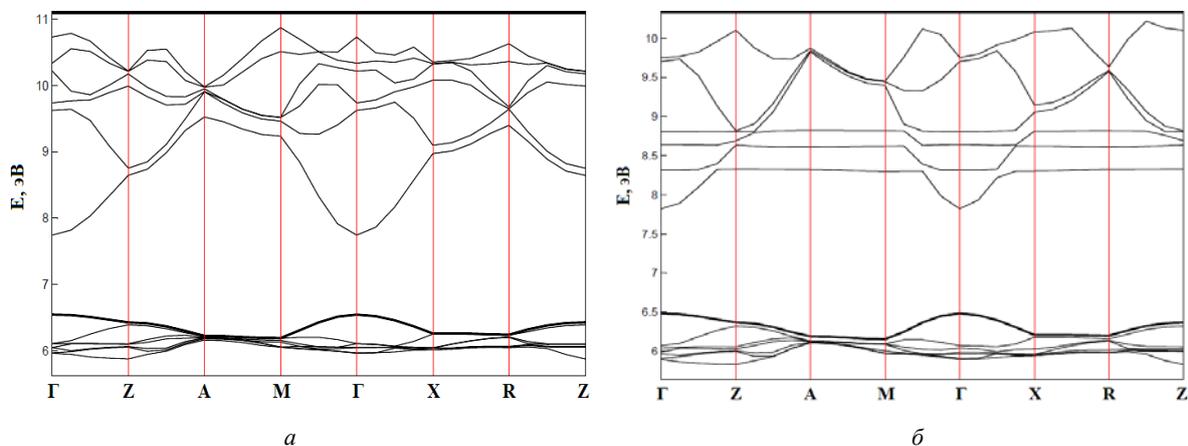


Рис. 2. Рассчитанные зонные структуры для суперячеек:  
 а – SbSn<sub>47</sub>O<sub>96</sub> ( $E_{\text{fermi}} = 7.14$  эВ)  $E_{\text{gap}}(\text{SbSn}_{47}\text{O}_{96}) = 1,19$  эВ; б – VSn<sub>47</sub>O<sub>96</sub> ( $E_{\text{fermi}} = 7.15$  эВ)  $E_{\text{gap}}(\text{VSn}_{47}\text{O}_{96}) = 1,33$  эВ

Для физико-механических испытаний образцы керамик изготавливались в виде цилиндров диаметром 15 мм и высотой 10 мм соответственно. Для электрофизических измерений образцы имели прямоугольную форму 5×4×50 мм. Плотность образцов измерялась по методике гидростатического взвешивания в спирте, открытая пористость соответствовала ГОСТ 2409–95. Удельное электросопротивление (УЭС) в диапазоне температур 20–1000 °С измерялось четырехзондовым методом [18]. Механические свойства определялись с помощью прибора Instron 3369. Кристаллическая структура синтезированных керамик контролировалась рентгеноструктурным анализом на приборе XRD 6000. Фотографии поверхности изломов получали с помощью растрового электронного микроскопа JEOL (Japan) JSM-7001F.

Результаты исследований физико-механических свойств керамик на основе SnO<sub>2</sub>, легированных оксидами Sb, V и Cu, представлены в табл. 1

Данные табл. 1 показывают, что добавки в шихту синтезированного материала оксидов сурьмы, марганца и меди обеспечивают керамике достаточно низ-

кую пористость и высокую прочность. Наоборот, оксид ванадия отрицательно влияет на основные физико-механические характеристики диоксида олова, что связано с плохой растворимостью материала. Оксид сурьмы практически не влияет на физико-механические свойства.

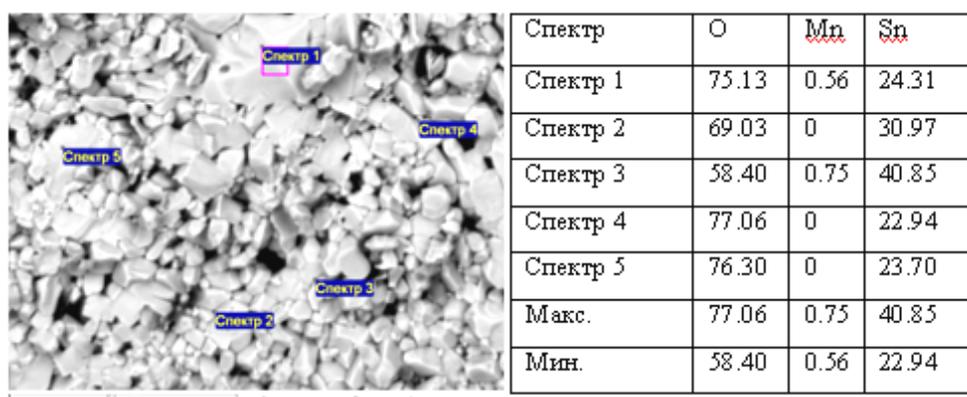
Предположительно происходит полное растворение сурьмы в кристаллической решетке диоксида олова, и влияние на спекаемость отсутствует. Последнее подтверждается данными микрорентгеноспектрального анализа (рис. 3).

В отличие от сурьмы, ванадий плохо растворяется в кристаллической структуре диоксида олова. Данный результат подтверждает высокое удельное электрическое сопротивление (табл. 1) материала, полученного с добавками оксида ванадия, и результаты микрорентгеноспектрального анализа (рис. 4).

В случае использования комбинации добавок MnO<sub>2</sub>-CuO происходит образования CuMnO<sub>x</sub> фазы (преимущественно CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cu<sub>1,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>), которая выступает в качестве стеклофазы, образующейся на поверхности зерен и способствует спеканию [19].

Физико-механические свойства керамик на основе диоксида олова

№	Состав шихты	Температура обжига, °С	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Открытая пористость, %	Прочность, МПа	УЭС мОм · м, T = 1000 °С
1	SnO <sub>2</sub> – 95 %, Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1 %, MnO <sub>2</sub> – 2 %, CuO – 2 %	1300	6121	1,77	432	0,28
2	SnO <sub>2</sub> – 94 %, Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 2 %, MnO <sub>2</sub> – 2 %, CuO – 2 %	1300	6315	2,15	413	0,27
3	SnO <sub>2</sub> – 93 %, Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 3 %, MnO <sub>2</sub> – 2 %, CuO – 2 %	1300	6215	2,42	399	0,24
4	9SnO <sub>2</sub> – 2 %, Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 4 %, MnO <sub>2</sub> – 2 %, CuO – 2 %	1300	6127	2,88	424	0,23
5	SnO <sub>2</sub> – 91 %, Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 5 %, MnO <sub>2</sub> – 2 %, CuO – 2 %	1300	6206	4,84	401	0,2
6	SnO <sub>2</sub> – 94 %, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – 2 %, CuO – 2 %	1300	4621	28,4	51,9	–
7	SnO <sub>2</sub> – 94 %, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – 2 %, MnO <sub>2</sub> – 2 %	1300	5389	16,4	192,7	–
8	SnO <sub>2</sub> – 94 %, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – 2 %, AgO – 2 %	1300	5008	23,03	58,1	3,9

Рис. 3. Излом керамики состава SnO<sub>2</sub> – 94 %, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2 %, CuO – 2 %, MnO<sub>2</sub> – 2 % и результаты микрорентгеноспектрального анализаРис. 4. Излом керамики состава SnO<sub>2</sub> – 96 %, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 2 %, AgO – 2 % и результаты микрорентгеноспектрального анализа

**Электрофизические свойства керамик на основе диоксида олова.** Удельное электрическое сопротивление керамики, допированной сурьмой (при 1000 °С), слабо уменьшается с увеличением ее концентрации и лежит в пределах 0,2–0,28 мОм · м (см. табл. 1). Наоборот, удельное электросопротивление керамики, полученной с использованием добавки V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, показало, что при температурах 1000 °С электрическое сопротивление остается высоким (табл. 1, пп. 6–7). Данный результат может быть объяснен либо высокой пористостью синтезированной керамики, либо

отсутствием замещения атомов олова в структуре диоксида олова атомами ванадия при заданных режимах синтеза.

Для полупроводниковых материалов характерна экспоненциальная зависимость электрического сопротивления от температуры [20] описываемая выражением:

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp(E_a / 2kT),$$

где  $\rho_0$  – начальное электрическое сопротивление, Ом · м;  $E_a$  – ширина запрещенной зоны, Дж;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура (рис. 5).

Все зависимости удельного электросопротивления от температуры имеют классический экспоненциальный характер, а зависимости в координатах  $-\ln \rho/\rho_0 - 2q/kT$  – практически линейный характер. Последнее позволяет рассчитать энергию термической активации керамик (табл. 2).

Увеличения массовой концентрации оксида сурьмы приводит к снижению ширины запрещенной зоны с 1,33 до 0,75 эВ.

При повышении концентрации оксида сурьмы до 5 % происходит качественное изменение характера кри-

вой ВАХ. Возможно, это связано с неполным и хаотичным растворением атомов сурьмы в кристаллической решетке диоксида олова.

Теоретические исследования показали, что при одинаковых концентрациях примеси V или Sn ширина запрещенной зоны больше при допировании SnO<sub>2</sub> атомами ванадия на 0,14 эВ. Различие между рассчитанным значением энергии активации диоксида олова, легированного сурьмой, и экспериментальными исследованиями составляет 19 %, что в случае керамики является удовлетворительным.

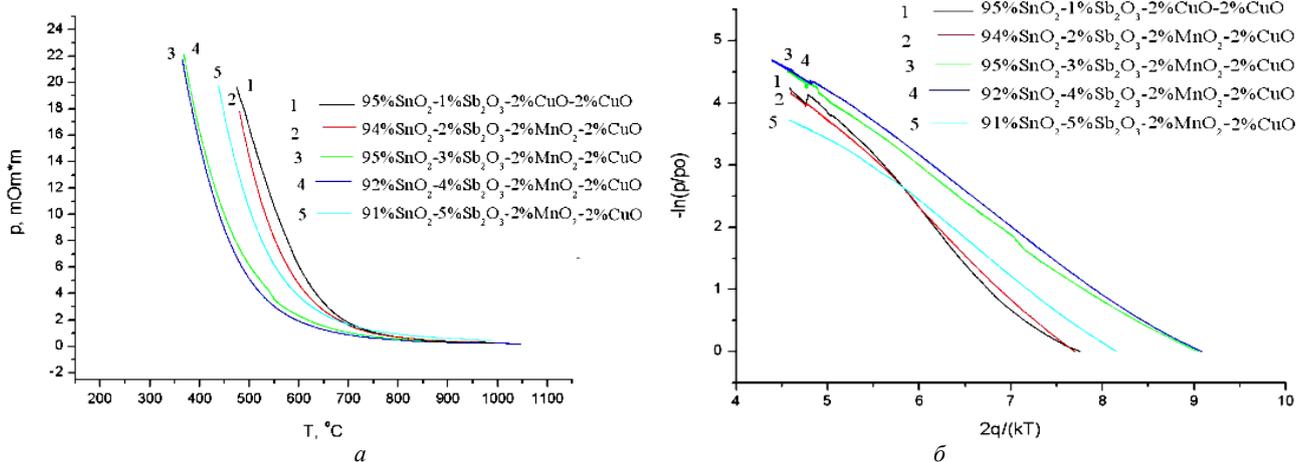


Рис. 5. Зависимости удельного электрического сопротивления керамик от температуры и при различной концентрации оксида сурьмы (а), а также те же зависимости только в логарифмических координатах (б)

Таблица 2

Энергия активации керамических материалов

Состав	SnO <sub>2</sub> – 95 %, Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1 %, MnO <sub>2</sub> – 2 %, CuO – 2 %	SnO <sub>2</sub> – 94 %, Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 2 %, MnO <sub>2</sub> – 2 %, CuO – 2 %	SnO <sub>2</sub> – 93 %, Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 3 %, MnO <sub>2</sub> – 2 %, CuO – 2 %	SnO <sub>2</sub> – 92 %, Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 4 %, MnO <sub>2</sub> – 2 %, CuO – 2 %	SnO <sub>2</sub> – 91 %, Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 5 %, MnO <sub>2</sub> – 2 %, CuO – 2 %
$E_{активации}, eV$	1,33	1,33	1,0	1,0	0,75

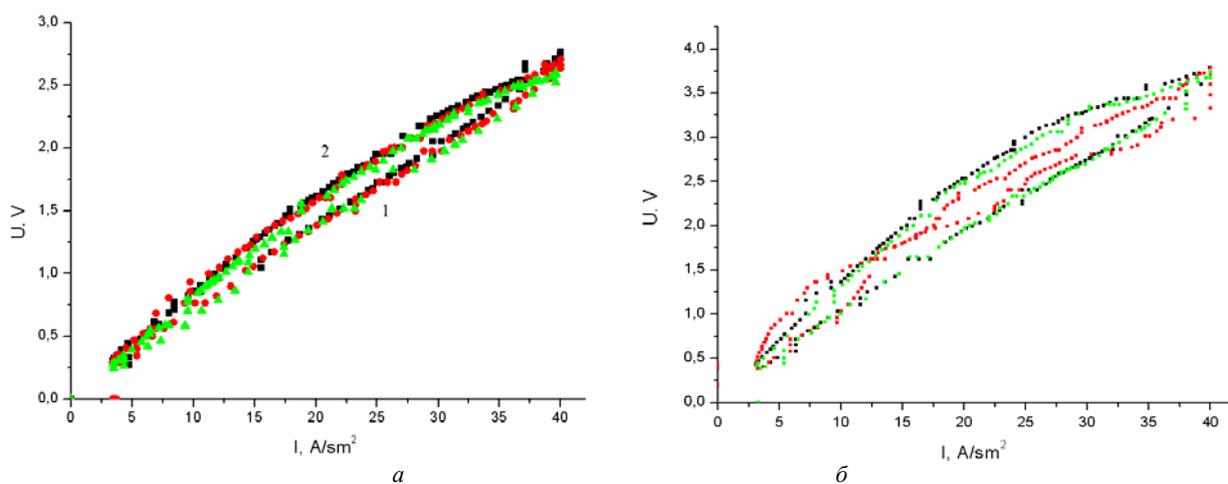


Рис. 6. Вольтамперные характеристики материала ( $T = 1000$  °C): а – SnO<sub>2</sub> – 94 %, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2 %, CuO – 2 %, MnO<sub>2</sub> – 2 %; б – SnO<sub>2</sub> – 91 %, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5 %, CuO – 2 %, MnO<sub>2</sub> – 2 %; 1 – повышение силы тока; 2 – понижение силы тока

Материал, полученный с добавками V по классической керамической технологии, обладает низкой электропроводностью, возможно это связано с плохой растворимостью ванадия в диоксиде олова и требует изменения методики синтеза.

При экспериментальных исследованиях выяснили, что увеличение концентрации оксида сурьмы приводит к снижению ширины запрещенной зоны с 1,33 до 0,75 eV.

#### Библиографические ссылки

1. Contribution to the Study of SnO<sub>2</sub>-Based Ceramics. Part II. Effect of Various Oxide Additives on the Sintering Capacity and Electrical Conductivity of SnO<sub>2</sub> / St. Zuca, M. Terzi, M. Zaharescu, K. Matiasovski // J. of Materials Sci. 1991. Vol. 26. P. 1673–1676.
2. Influence of the Additives and Processing Conditions on the Characteristics of Dense SnO<sub>2</sub>-Based Ceramics / D. Ninistro, G. Fabbri, G. C. Celotti, A. Btllosi // J. of Materials Sci. 2003. Vol. 38. P. 2727–2742.
3. Effect of Cobalt (II) Oxide and Manganese e(IV) Oxide on Sintering of Tin(IV) Oxide / J. A. Cerri, E. R. Leite, D. Gouvea, E. Longo // J. of the American Ceramic Society. 1996. Vol. 79 (3). P. 799.
4. SnO<sub>2</sub>-Modified MnO<sub>2</sub> Electrode Materials for Electrochemical Capacitor // Y. Chen, P. He, P. Huang et al. // ECS Transactions. 2010. Vol. 28 (8). P. 107–115.
5. Microstructural Evolution During Sintering of CoO Doped SnO<sub>2</sub> Ceramics / J. A. Varela, J. A. Cerri, E. R. Leite et al. // Ceramics Intern. 1999. Vol. 25. P. 253–256.
6. Исследование физико-механических и электрофизических свойств электропроводящих огнеупорных керамик на основе SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO / С. С. Добросмыслов, В. И. Кирко, Г. Е. Нагибин и др. // Огнеупоры и техническая керамика. 2010. № 6. С. 7–10.
7. Особенности физико-механических и высокотемпературных электрофизических свойств керамических полупроводниковых материалов на основе SnO<sub>2</sub> с добавками MnO<sub>2</sub> и CuO / С. С. Добросмыслов, В. И. Кирко, Г. Е. Нагибин и др. // Вестник СибГАУ. 2012. Вып. 1 (41). С. 118–122.
8. Influence of the Concentration of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the Electrical Properties of SnO<sub>2</sub> Varistors / J. R. Ciorcero, S. A. Pianaro, G. Vacci et al. // J. of Materials Sci.: Materials Electron. 2011. Vol. 22. P. 679–683.
9. Mahipal R. B., Mastikhi V. M. Study of Tin Dioxide and Antimony Tetroxide Supported Vanadium Oxide Catalysts by Solid-State 51V and <sup>1</sup>H NMR Technique // Solid State Nuclear Magnetic Resonance. 1992. Vol. 1. P. 245–249.
10. Галлахов Ф. Я., Шервинская А. К., Петрова М. А. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов / Ин-т химии силикатов. Л. : Наука, 1987. Т. 3.
11. Kresse G., Joubert D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 59. P. 1758.
12. Car-Parrinello Molecular Dynamics with Vanderbilt Ultrasoft Pseudopotentials / K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car et al. // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 47. P. 10142.
13. Kresse G., Furthmüller J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54. P. 11169.
14. Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of Ab Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis set // Comput. Materials Sci. 1996. № 6. P. 15.
15. Ultrasoft PSEUDOPOTENTIALS applied to Magnetic Fe, Co, and Ni: From Atoms to Solids / E. G. Moroni, G. Kresse, J. Hafner, J. Furthmüller // Phys. Rev. 1997. Vol. 56. P. 15629.
16. Химическая энциклопедия : в 5 т / И. Л. Кнунянц, Н. С. Зефирова, Н. Н. Кулов и др. М. : Сов. энцикл., 1992. Т. 3.
17. Mishra K. C., Johnson K. H., Schmidt P. C. Electronic Structure of Antimony-Doped tin Oxide // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 51. P. 13972.
18. Dharmasema, K. P., Wadley H. H. G. Electrical Conductivity of Open-Cell Metal Foams // J. of Materials Research. 2002. Vol. 17. № 3. P. 625.
19. Structural Transformation of an Alumina-Supported MnO<sub>2</sub>-CuO Oxidation Catalyst by Hydrothermal Impact of Sub- and Supercritical Water / A. Martin, U. Armbruster, M. Schneider et al. // J. of Materials Chem. 2002. Vol. 12. P. 639–645.
20. Тырышкин И. С. Основы полупроводниковой электроники : учеб. пособие / Новосиб. гос. техн. ун-т. Новосибирск, 2009.

S. S. Dobrosmyslov, V. I. Kirko, G. E. Nagibin, Z. I. Popov

#### EFFECT OF ALLOYING ELEMENTS SB AND V ON THE ELECTRONIC STRUCTURE OF TIN DIOXIDE

*The authors present theoretical and experimental studies of effect of alloying elements V and Sb on electrical properties of ceramic material based on tin dioxide. Theoretical modeling was carried out with the use of software package VASP, within the frame of formalism of density functional (DFT). Synthesis of ceramic based on tin dioxide was performed by traditional technology, under sintering temperature of 1300 °C, with different concentrations of dope additives of antimony (from 1% to 5 %). Material obtained with the use of vanadium, had low conductivity. Studies of*