

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ СИСТЕМЫ CdO-SnO<sub>2</sub>****Борисова Г.В., Сидорак А.В.****научный руководитель аспирант Сидорак А.В.*****Сибирский Федеральный Университет***

Прозрачные проводящие оксиды (ТСО) являются перспективными материалами для оптоэлектронных устройств, например, LCD дисплеев, органических светоизлучающих диодов, солнечных батарей, и фотоприемников. Все ТСО – полупроводники с большой шириной запрещенной зоны, обеспечивают спектральные чувствительные характеристики с хорошей передачей в видимой области спектра. Оксиды индия-олова (ИТО) являются материалами с высокой проводимостью и пропусканием света. Однако, существует большой интерес к использованию альтернативных, более дешевых материалов покрытия, таких как Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> (СТО) [1]. Двойные оксиды, такие как ZnO, CdO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обладают характерными свойствами и в настоящее время широко используются в качестве прозрачных проводящих оксидов и газовых сенсоров, а также представляют интерес как оксидная фаза в электроконтактных материалах. Одним из преимуществ использования двойных оксидов является то, что контролировать их состав легче, чем у тройных соединений и многокомпонентных оксидов. Оксид кадмия, как полупроводник n-типа, представляет интерес для низковольтных и коротковолновых электрооптических устройств. [2]. Несмотря на достоинства оксида кадмия, его основным недостатком является угроза, которую кадмий представляет для окружающей среды, поэтому в последние десятилетия на замену оксида кадмия используют диоксид олова. Замена токсичного оксида кадмия в составе электроконтактных материалов на двойные оксидные фазы системы CdO-SnO<sub>2</sub>, позволит существенно снизить экологическую опасность электроконтактной продукции, не ухудшая ее характеристик.

При получении оксидной керамики для создания однородной порошковой смеси-шихты использовали метод совместного осаждения солей. Он основан на осаждении малорастворимых соединений в виде гидроксидов или солей металлов из водных растворов солей раствором осадителя. Метод соосаждения, в отличие от метода механического смешивания порошков, позволяет получить шихту с большей степенью однородности. Для совместного осаждения были выбраны следующие соли кадмия, олова и меди: Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O и SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O. Во избежание присутствия в растворе посторонних катионов металлов, в качестве осадителя использовали карбонат аммония – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Концентрация растворов солей металлов составляла 0,5М, а концентрация раствора осадителя 1М. При взаимодействии данных солей с карбонатом аммония образуются нерастворимые осадки, которые при нагревании разлагаются на оксиды кадмия (II), олова (IV) и меди, а также на летучие соединения. Известно, что компакты на основе оксида олова в чистом виде не спекаются. Учитывая эту особенность, с целью улучшения спекания, в систему вводили оксид меди, в небольших количествах (порядка 0,1% по отношению к массе навески).

Соосаждение проводили следующим образом: навески выбранных солей растворяли в воде, затем смешивали растворы солей металлов, после чего при интенсивном перемешивании медленно приливали осадитель с 10% избытком. Полученный осадок отфильтровывали и сушили в сушильном шкафу в течение 24 ч при температуре 373К. Высушенные порошки отжигали в муфельной печи при

температуре 1023К, время отжига составляло 6 часов. В результате отжига происходит разложение термически нестабильных соединений на смесь простых оксидов.

Полученный прекурсор смешивали с 1 мл 3% спиртового раствора поливинилбутираля (ПВБ). ПВБ добавляли в качестве связки-пластификатора, с целью улучшения прессуемости, увеличения прочности прессовки и предотвращения сегрегации (т.е. неоднородности химического состава) перед прессованием. ПВБ в процессе спекания разлагается при температуре 433К на газообразные компоненты, что гораздо ниже температуры спекания используемых оксидов, и таким образом, не влияет на свойства керамического материала.

Следующим этапом процесса изготовления керамического материала после подготовки прекурсора является формование образцов. Формование образцов осуществляли методом одностороннего одноосного прессования в стальной пресс-форме при давлении 200МПа. После этого заготовки подвергали термической обработке в две стадии. На первой стадии образцы выдерживали в течение часа при температуре 673К (при этой температуре проходит полное удаление связки), а затем нагревали в течение 3 ч, и выдерживали в течение 5 ч при максимальной температуре - 1023К. После термообработки компактов получали пористый материал, пористость составила 40-60%. Получены образцы следующих составов:  $x\text{CdO}-(1-x)\text{SnO}_2$ , где  $x$  – от 0,1 до 0,9.

Элементный состав полученных образцов был подтвержден рентгенофлуоресцентным анализом, данные которого представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Элементный состав образцов оксидной керамики системы CdO-SnO<sub>2</sub>

	Состав по заданию, %		Практический состав, %	
	CdO	SnO <sub>2</sub>	CdO	SnO <sub>2</sub>
Образец 1	10	90	10,6	89,4
Образец 2	50	50	47,8	52,2
Образец 3	60	40	62,8	37,2
Образец 4	80	20	84,6	25,9
Образец 5	90	10	87,7	12,3

Измерение проводимости керамик проводили на установке для измерения электропроводности двухзондовым методом. Измерения проводили в три цикла нагрев-охлаждение, первый нагрев осуществляли для того, чтобы с поверхности керамики удалились адсорбированные газы. Температурный диапазон составлял 323 – 673К, он выбран исходя из того, что планируется применение данного материала в электроконтактах в качестве оксидной фазы. Причем, рабочая температура локальных участков электроконтакта может достигать указанных значений.

При расчетах электропроводности использовали уравнение Оделевского [3], в котором учитывается вклад пористой структуры образцов в электропроводность:

$$\sigma_0 = 1/\rho,$$

$$\sigma = \sigma_0(1-1,5\theta),$$

где  $\sigma_0$  - электропроводность без учета пористости ( $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ ),  $\sigma$  – электропроводность с учетом пористости -  $\theta$  ( $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ ), при  $0 < \theta < 0,67$ .

На рисунке 1 показана зависимость логарифма удельной электропроводности от концентрации CdO при различных температурах. Как видно из рисунка, электропроводность образцов с небольшим содержанием оксида кадмия увеличивается с ростом температуры. Для составов с большим содержанием оксида кадмия кривая зависимости электропроводности от состава имеет более сложный вид. Электропроводность образца 4 (состав 80CdO-20SnO<sub>2</sub>) изменяется не слишком сильно, а электропроводность образца 5 для всех температур практически одинакова.

Значение электропроводности всех образцов меняется в диапазоне от  $1,56 \cdot 10^{-5}$  до  $5,47 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ . Минимальную электропроводность имеет образец, с наименьшим содержанием CdO, при 323К – ее значение составляет  $1,56 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ .

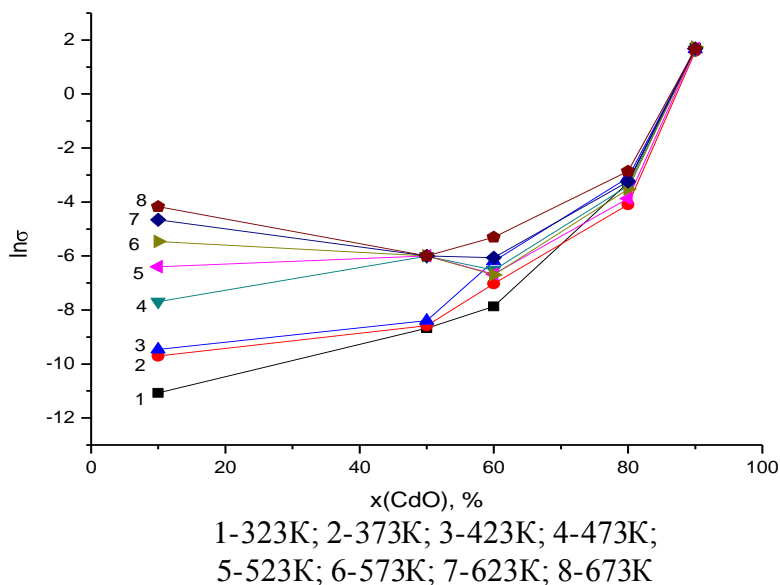


Рисунок 1 – зависимость удельной электропроводности керамических образцов системы CdO-SnO<sub>2</sub> от концентрации CdO для температур 323, 373, 423, 473, 523, 573, 623, 673 К

Такое поведение кривых зависимости удельной электропроводности от состава образцов может быть обусловлено такими факторами, как: методы получения прекурсора, условий спекания и отжига, фазовый состав, а также добавки, которые могут как отрицательно, так и положительно влиять на электропроводность керамики. В данном случае, по-видимому, существенное влияние на электропроводность оказывает многофазность данной системы, так как при термической обработке соосажденных смесей образуются фазы CdO, CdSnO<sub>3</sub>, Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> и SnO<sub>2</sub>.

Как было изучено нами ранее [4], при высоких концентрациях оксида кадмия единственными фазами в образцах являются мета- и ортостаннат кадмия, а при концентрациях оксида кадмия более 66,6% также присутствует фаза CdO. По-видимому, высокая электропроводность для состава с концентрацией оксида кадмия в 90% обуславливается высоким содержанием относительно хорошо проводящей фазы оксида кадмия (по литературным данным, электропроводность CdO –  $10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$  [5]).

Таким образом, изучение керамики системы CdO-SnO<sub>2</sub> позволило выявить нелинейную зависимость электропроводности от состава образцов. Наилучшей электропроводностью при низкой температуре обладает керамика с наибольшей концентрацией оксида кадмия, состава 90CdO-10SnO<sub>2</sub>, ее значение составляет  $5,47 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ .

Список литературы:

1. Pan, W. The Preparation and Properties of New Silver-Metal Oxide Graded Composite Electrical Contact Materials/ W. Pan, J. Gong, // Journal Key Engineering Materials. – 2007. - №2. – P. 280-283.
2. Yang, H. Preparation of CdO nanoparticles by mechanochemical reaction/ H. Yang, G. Qiu, X. Zhang, A. Tang, W. Yang// Journal of Nanoparticle Research. – 2004. - №6. – P. 539–542.
3. Иванов, В.В. Физико-химические основы технологии и материаловедение порошковых электроконтактных композитов / В.В. Иванов. - Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2002. - 234 с.
4. Sidorak A., Ivanov V., Shubin A. Cadmium Stannates synthesis via thermal treatment of coprecipitated salts// Materials Sciences and Applications, 2011, v. 2, pp 1219-1224;
5. Ocampo, M., Fernandez, A. M., Sebastian, P. J., "Transparent conducting CdO films formed by chemical bath deposition," Semicond. Sci. Technol. , № 8, 1993. - pp. 750-751.