

ИНДЕКС УДК:620.22:669.017

## ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СЕРОГО ОЛОВА И ДИОКСИДА ОЛОВА В МАКРО- И НАНОСТРУКТУРАХ.

Эльман Р. Р., Очиров Е.Э.

Научный руководитель: Ерофеева Г.В.

Томский политехнический университет (634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30)

Электронная почта: rrel@tpu.ru

В данной научной статье были подробно рассмотрены свойства серого олова и диоксида олова (оксида олова (IV)) в макро- и наноструктурах. Были приведены поверхности Ферми, а так же зоны Бриллюэна для выбранных веществ. Показаны изменения основных свойств материалов в зависимости от размеров структур, кроме того были рассмотрены методы получения и применения данных веществ. Показаны прямая и обратные решетки материалов. Изучили различные методы исследования наноструктур и области их применения в различных отраслях науки и производства. Пояснили, какую роль играет изучение топологии поверхности Ферми. Была приведена таблица свойств только для диоксида олова, так как свойства серого олова в макро- и наноструктурах практически не отличаются. На свойства диоксида олова влияют размерные квантовые эффекты. Температура плавления наноматериала диоксида олова значительно меньше, чем в макроструктуре, твердость в наноструктуре больше чем в макроструктуре. Плотность и теплоемкость в приведённых структурах отличаются малозначительно. Серое олово фактически не нашло применения, однако недавние исследования показывают, что данный материал будет крайне полезен в будущем. Диоксид олова применяется в качестве чувствительного слоя сенсоров газа и качестве компонентов прозрачной плёнки-проводника в резистивных сенсорных экранах.

**Ключевые слова:** наноматериалы, олово, оксид олова, наноструктура, поверхность Ферми, зона Бриллюэна, свойства материалов.

Eugene Ochirov, Roman Elman.

Scientific supervisor: Erofeeva G.V.

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina street, 30, 634050

E-mail: [rrel@tpu.ru](mailto:rrel@tpu.ru)

This article examined the properties of gray tin and tin dioxide in macro- and nanostructures. Fermi surfaces and Brillouin zones for selected substances are given. Changes in the properties of materials depending on the size of structures are shown, as well as methods for the preparation and use of these substances is considered. We studied various methods for studying nanostructured particles and their field of application in various branches of science and industry. A table of properties only for tin dioxide was carried out, since. There is no difference between properties of gray tin in macro and nanostructures. The properties of tin dioxide are affected by dimensional quantum effects. The melting point of the tin dioxide nanomaterial is considerably lower than in the macrostructure and the hardness in the nanomaterial is greater than in the macrostructure. Density and heat capacity in the above structures have a differ slightly. Gray tin hasn't actually found use, but recent studies show that this material will be extremely useful in the future. Tin dioxide is used as a sensitive layer of gas sensors and as a component of a transparent conductor film in resistive touch screens.

**Keywords:** nanomaterials, tin, tin oxide, nanostructure, Fermi surface, Brillouin zone, properties of materials.

Олово – элемент 14-й группы периодической системы химических элементов. Это пластичный, ковкий и легкоплавкий блестящий металл серебристо-белого цвета. Известны четыре аллотропические модификации олова: ниже +13,2°C устойчиво  $\alpha$ -олово (серое олово) с кубической решёткой типа алмаза, выше +13,2°C устойчиво  $\beta$ -олово (белое олово) с

тетрагональной кристаллической решёткой. При высоких давлениях обнаружены также  $\gamma$ -олово и  $\sigma$ -олово.

В нашей статье в качестве наноматериалов рассмотрен в основном оксид олова (IV) (так как свойства наноматериала и макроматериала серого олова не различаются), которые нашли и могут найти применение в различных отраслях науки и производства.

**Серое олово** (или  **$\alpha$ -олово**) – аллотропная модификация олова, кристаллизующаяся в кубической структуре типа алмаза. При температуре ниже  $13,2^{\circ}\text{C}$  белое олово переходит в серое, происходит увеличение удельного объема на 25,6 %, и металл рассыпается в серый порошок.

Серое олово обладает кубической решёткой типа алмаза, которая представлена на рисунке 1. Параметр решетки составляет  $a=0,6491$  нм, базис:  $[0\ 0\ 0]$  и  $[1/4\ 1/4\ 1/4]$ ;

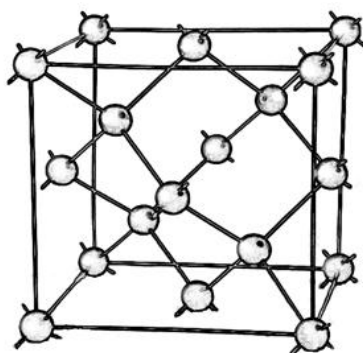


Рис.1 Элементарная кристаллическая ячейка серого олова.

Обратная решетка серого олова показана на рисунке 2.

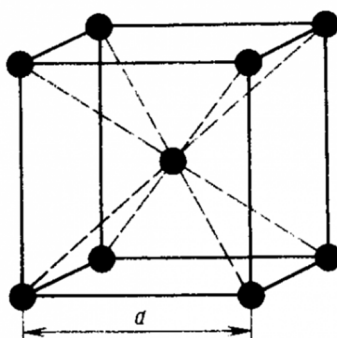


Рис.2 Обратная ячейка серого олова.

Зона Бриллюэна для гранецентрированной кубической алмазоподобной решетки серого олова представлена на рисунке 4. Поверхность ферми для серого олова мало изучена и её крайне трудно найти в литературном обзоре, поэтому в статье приведена поверхность Ферми  $\beta$ -олова (рисунок 5).

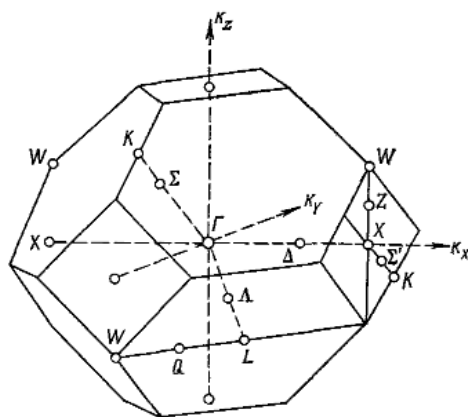


Рис.4 Зона Бриллюэна  $\alpha$ -олова.

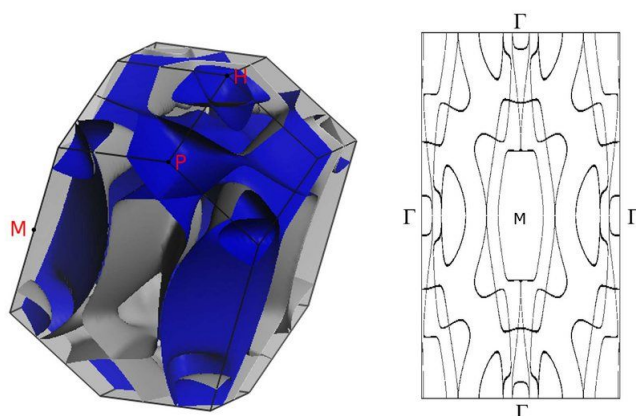


Рис.5. Поверхность Ферми для олова.

Знание формы поверхности Ферми играет важную роль во всей физике металлов и вырожденных полупроводников, так как благодаря вырожденности электронного газа транспортные свойства его, такие как проводимость, магнетосопротивление зависят только от электронов вблизи поверхности Ферми [3]. Топология поверхности Ферми является важным фактором в формировании физических свойств металлов и сплавов. При этом легирование, размеры вещества и давление существенным образом меняют топологию поверхности Ферми, приводя к различного рода особенностям электронной структуры, например электронным топологическим переходам, что в свою очередь отражается в поведении физических свойств металлов [2].

При понижении температуры ниже  $13,2^{\circ}\text{C}$  наблюдается фазовый переход из белого олова в серое, при этом наблюдается уменьшение плотности примерно на 20% и поэтому металл рассыпается в серебристый порошок. Этот процесс называется «оловянной чумой». Это название пришло из старины, когда во время сильных холодов оловянные пряжки, кружки, пуговицы и ложки рассыпались. Наличие примесей может снизить скорость

превращения, а в некоторых случаях даже предотвратить переход из  $\beta$ -фазы в  $\alpha$ -фазу (например, добавка висмута).

### **Применение альфа-олова**

Изначально серое олово не нашло практического применения. Но его исследования имели большое научное значение, так как впервые продемонстрировали связь электрических свойств полупроводников с их химической природой – положением в периодической системе, кристаллической структурой и типом связи. Впервые оказалось возможным делать прогнозы в отношении электрических свойств еще неизученных веществ. Это, несомненно, имело большое значение для дальнейшего развития как химии, так и физики полупроводников.

Кроме того, недавно исследования показали, что серое олово демонстрирует новую электронную фазу, когда ее кристаллическая структура напряжена. Серое олово на данный момент является единственным простым элементом, включенным в 3D-материалы, известные как TDS (topological Dirac semimetal) или топологические дираковские полуметаллы. До сих пор этот класс состоял только из двух других материалов TDS, открытых в 2013 году. TDS обладает электронными свойствами, подобные графену в трех измерениях. В графене и подобных ему материалах электронная зонная структура содержит конусообразные области, вокруг которых электронные состояния ведут себя как эффективно безмассовые. Эти состояния, называемые фермионами Дирака, как правило, ограничены двумя измерениями, будь это графен или поверхность топологического изолятора. Но в TDS фермионы Дирака могут двигаться во всех трех измерениях. Эта свобода открывает целый ряд интересных свойств, таких как гигантское линейное магнитосопротивление и уникальная структура квантовых осцилляций сопротивления [7].

Благодаря своей высокой несущей способности и магнитосопротивлению, альфа-олово можно использовать для создания сверхбыстрых и ультракомпактных электронных устройств, таких как устройства хранения и жесткие диски. Кроме того, это открытие может стать основой для дальнейших исследований, связанных с оптическими свойствами и сверхпроводимостью.

**Оксид олова (IV)** – бинарное неорганическое соединение, оксид металла олова с формулой  $\text{SnO}_2$ . Белые кристаллы, нерастворимые в воде. Является широкозонным полупроводником *n*-типа (при 300К ширина запрещенной зоны 3,6 эВ, подвижность электронов  $7 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ , концентрация носителей  $3,5\cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , удельное электрическое сопротивление  $3,4\cdot 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ). Легирование элементами V группы увеличивает проводимость на 3-5 порядков.

Кристаллическая решетка тетрагональная, типа рутила (рисунок 6). Параметры решетки:  $a = 0.4738 \text{ нм}$ ,  $c = 0.3188 \text{ нм}$ , с базисом Sn: (0,0,0); O: (0.304,0.304,0)

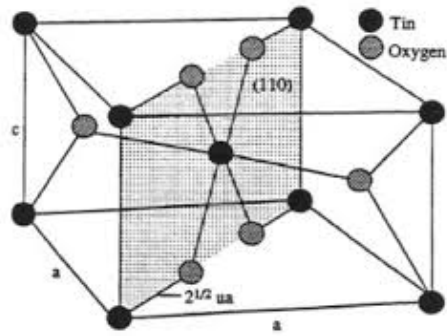


Рис.6. Кристаллическая решетка диоксида олова.

Зона Бриллюэна для тетрагональной решетки диоксида олова, а так же поверхность Ферми представлены на рисунках 7 и 8 соответственно:

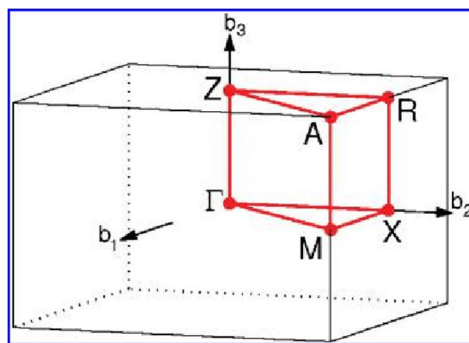


Рис.7. Зона Бриллюэна соединения SnO<sub>2</sub>.

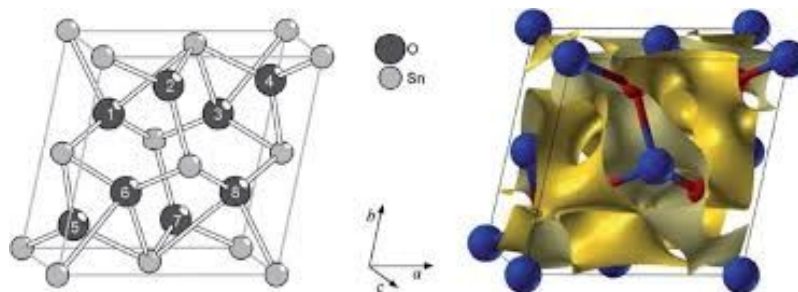


Рис.8. Поверхность Ферми для SnO<sub>2</sub>.

В качестве вида наноматериалов применяются порошки, нанопленки и наностержни. В таблице 2 приведено сравнение макроструктуры и наноструктуры диоксида олова. В качестве наноструктуры были выбраны наностержни.

Таблица 2. Сравнительные характеристики нано- и микроструктуры диоксида олова

Свойства	Макроструктура	Наноструктура	Размер, нм	Вид наноматериалов
Температура плавления	1630 градусов цельсия	Около 1100 градусов цельсия [6].	30	
Плотность	6,85 г/см <sup>3</sup>	7,0096 г/см <sup>3</sup>	30	
Теплоемкость	52.2 Дж/(моль·К)	52,6 Дж/(моль·К)	30	

Твердость	5.1 ГПа	$6.98 \pm 0.85$ ГПа	30	Нитевидные нанокристаллы (наностержни)
-----------	---------	---------------------	----	--

Волна Де-Бройля в полупроводниках равна около 30-100 нм, что значительно меньше размера выбранного наноматериала, поэтому на изменение свойств наноматериала влияют размерные квантовые эффекты.

Наноматериалы обладают высокой прочностью, но низкой пластичностью, что вызвано подавлением процессов генерации и движения дислокаций из-за малого размера зерна. Механические свойства нанокристаллических материалов существенно зависят от размера зерен. При больших размерах зерен рост прочности и твердости с уменьшением размера зерен обусловлен границами зерен, которые являются препятствиями для движения дислокаций, а в материале с зернами нанометровых размеров рост прочности обусловлен низкой плотностью подвижных дислокаций и трудностью образования новых дислокаций. Микротвердость нанокристаллических материалов в 2-7 раз выше, чем твердость крупнозернистых аналогов, и не зависит от получения материала.[5]

С уменьшением размера температура плавления может понижаться на несколько сотен градусов, а для золота при переходе от компактного металла, плавящегося при 1340К, к частица размером в 2 нм температура плавления уменьшается на 1000°. Зависимость температуры плавления от размера частиц металла рассматривается на основе двух моделей: одна из них использует представления термодинамики, а другая – колебания атомов. Согласно представлениям Линдемана, кристалл плавится, когда среднеквадратичное смещение атомов в кристалле становится больше доли внутриатомных расстояний. Увеличение температуры ведет к возрастанию амплитуды колебаний. При некоторой температуре они становятся достаточно большими, разрушают кристаллическую решетку и твердое тело начинает плавиться [2].

#### **Получение диоксида олова:**

- Путем испарения оксидов металлов при высоких температурах под вакуумом 300 торр и конденсированием на подложках из оксида алюминия, помещенных в такой же трубке из оксида алюминия в печи при сравнительно низких температурах.
- Синтезирование наностержней SnO<sub>2</sub> из наночастиц при повышенных температурах, путем химического синтеза наночастиц из SnCl<sub>4</sub> методом инверсной микроэмульсии с использованием неионного поверхностно-активного вещества.
- При нагревании до температур в интервале от 780 до 820°С на воздухе (монокристаллические наностержни SnO<sub>2</sub> со структурой рутила) [3].

#### **Применение диоксида олова:**

- В качестве катализатора реакций замещения и гидролиза.
- Чувствительный слой сенсоров газа.
- При производстве термически и химически стойких стёкол.
- Прозрачные проводящие покрытия:
  - один из компонентов прозрачной плёнки-проводника в резистивных сенсорных экранах;
  - прозрачные электроды в жидкокристаллических экранах и индикаторах.
- Порошок для полировки.
- Антиобледенительные и теплоотражающие покрытия.

## Список литературы:

1. Ерофеева Г. В., Ли Ч. Л., Цзя Ц. Ц. Сравнительные характеристики золота в микро и наноструктурах //Международный студенческий научный вестник. – 2014. – №. 4. – С.
2. Калмыков Р. М. Особенности тепловых свойств наночастиц // Молодой ученый. — 2012. — №2. — С. 7-10. — URL <https://moluch.ru/archive/37/4195/> (дата обращения: 29.11.2018).
3. Лукашин А. В., Елисеев А. А., Померанцева Е. А. Функциональные свойства одномерных систем //Москва: МГУ. – 2007. – С. 2.
4. Михайлушкин А. С. и др. Изменение топологии поверхности Ферми под давлением в твердых растворах на базе алюминия //Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45. – №. 12. – С. 2113-2117.
5. Поздняков В. А. Физическое материаловедение наноструктурных материалов: учеб. пособие. – МГИУ, 2007.
6. Hernandez-Ramirez F. et al. Electrical properties of individual tin oxide nanowires contacted to platinum electrodes //Physical Review B. – 2007. – Т. 76. – №. 8. – С. 085429.
7. Xu C. Z. et al. Elemental Topological Dirac Semimetal:  $\alpha$ -Sn on InSb (111) //Physical review letters. – 2017. – Т. 118. – №. 14. – С. 146402.