

УДК 666.65:549.632

**КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ  
ОКСИДА ЦИНКА, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫЕ  
ДЛЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ****А. В. ПАВЛЕНОК, Е. Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ,  
Н. Е. ДРОБЫШЕВСКАЯ, А. А. БОЙКО***Учреждение образования «Гомельский государственный  
технический университет имени П. О. Сухого»,  
Республика Беларусь***А. В. МАЗАНИК, А. К. ФЕДОТОВ, А. С. ФЕДОТОВ***Учреждение образования «Белорусский государственный  
университет», г. Минск***Введение**

Оксид цинка является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 3,2–3,4 эВ [1], [2]. Теоретическая плотность кристаллов ZnO равна 5,606 г/см<sup>3</sup>. Одним из перспективных вариантов снижения электрического сопротивления оксида цинка является поиск легирующих ионов, приводящих к формированию центров с неглубокими энергетическими уровнями. Типичными легирующими ионами, увеличивающими концентрацию носителей заряда в ZnO, являются элементы III (например, Al, Ga или In) и V групп (например, Sb) [3]. Термоэлектрические характеристики керамики ZnO, легированной алюминием, были подробно изучены в пионерской работе M. Ohtaki еще в 1996 г. [4].

В работе [5] керамика ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> была получена путем твердотельной реакции между оксидами цинка и алюминия. В качестве источника ионов алюминия были использованы коммерчески доступные материалы – порошок α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и бемит AlOОН – тонкий порошок, полученный коллоидным путем. Было изучено влияние типа лигатуры, концентрации легирующих оксидов и режимов уплотнения керамики на термоэлектрические характеристики. В результате установлено, что наилучшие термоэлектрические характеристики получены для керамики, легированной бемитом AlOОН, а оптимальная концентрация оксида алюминия в керамике составляла 1,0–1,5 мол. %. Фактор мощности для такого материала составил 0,36 мВт · м<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>.

Способ получения композиционной керамики на основе оксида цинка с добротностью  $ZT = 0,65$  представлен в докладе [6]. Керамика на основе оксида цинка была легирована алюминием и содержала множество искусственно сформированных нанопор с целью увеличения фононного рассеяния и уменьшения теплопроводности. В качестве основы был использован порошок оксида цинка с содержанием основной фазы > 99,9 % (Kishida Kagaku), в качестве источника ионов алюминия был взят порошок γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученный гидролизом изопропионата алюминия *i*-Al (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> чистотой > 99,9 % (Kishida Kagaku) в изопропанол. После смешивания продукт прокаливали при температуре 500 °С на воздухе. В качестве порообразователя использовали полиметилметакрилат в форме монодисперсных сферических гранул с размерами 150 и 425 нм (Soken Chemical & Engineering Co., Ltd.). Порошки ZnO и γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были смешаны в молярном соотношении Zn : Al = 98 : 2 в шаровой мельнице, футерованной полиэтиленом в течение 24 ч. Затем к смеси добавляли 5–10 мас. % полимерных гра-

нул. Все это перемешивали в стакане планетарной мельницы Fritsch P-6 с циркониевыми шарами 0,2 мм в водной среде. Высушенную смесь после удаления шаров прессовали в диски и спекали при 1400 °С в течение 10 ч в среде азота.

В статье М. С. Sari, В. Yuksel [7] описаны способ приготовления керамики на основе оксида цинка, легированного алюминием, и методика определения пористости с использованием визуально-цифрового анализа. Содержание  $Al_2O_3$  в керамическом теле ZnO составляло 0,3 мол. %. Известно, что сопротивление ZnO падает с ростом концентрации оксида алюминия до приблизительно 0,25 %, причем ионы Al замещают ионы Zn в решетке ZnO. Более высокий уровень легирования приводит к росту электросопротивления в связи с меньшим уплотнением керамики, появлением беспорядочно расположенных пор и появлением второй непроводящей фазы  $ZnAl_2O_4$ .

С использованием методов механохимической активации (МХА) были получены композиционные материалы на основе оксида цинка [8]. Особенностью процесса было использование наночастиц оксида алюминия для легирования, а процесс смешивания проходил в условиях МХА. В качестве исходных ингредиентов применяли порошок оксида цинка субмикронного размера, с размером зерна 0,2–0,6 мкм (JIS 1, Nakusui Tech Co., Ltd.) и порошок  $\alpha-Al_2O_3$  с размером частиц 7 нм (TM-300, Taimei Chemicals Co., Ltd.). Количество легирующих примесей составляло 0,1, 1,0 и 3,7 мол. %. Установлено, что размеры частиц оксида цинка после механической обработки составляют около 10 нм, а частицы, подвергнутые влажному размолу, в среде этанола склонны к агломерированию. После механической обработки порошки промывали в циклогексане, высушивали и просеивали через сито 250 меш. Удельная поверхность исходных порошков составляла: для порошка ZnO – 4,2 м<sup>2</sup>/г, а для нанопорошка  $Al_2O_3$  – 196 м<sup>2</sup>/г. После обработки и прокаливания порошки имели удельную поверхность от 4 до 10 м<sup>2</sup>/г. Затем порошки прессовали в цилиндрические таблетки и подвергали холодному изостатическому прессованию при давлении 200 МПа. После этого биндер выжигали на воздухе при 500 °С в течение 3 ч и спекали при 1400 °С на воздухе с выдержкой 2 ч.

Относительная плотность спеченного твердого тела композита составила: для сухого смешивания – 98,9 %, а для влажного в шаровой мельнице – 99,2 %. Рентгенофазовый анализ образцов показал, что основной фазой в обоих случаях является ZnO, но имеется также незначительное количество примеси другой фазы –  $ZnAl_2O_4$ .

Кроме методов прямого синтеза ZnO, легированного ионами Al, имеется ряд коллоидно-химических вариантов, в частности, развиваются методы термохимических реакций (горения). Так, в работе [9] описан процесс получения легированных алюминием порошков оксида цинка путем горения с использованием мочевины в качестве эффективного топлива. После получения легированного порошка он был компактирован и спечен до состояния керамики. Теплопроводность синтезированных образцов при комнатной температуре лежит в пределах 8,3–19,7 Вт · м<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>, добротность полученного материала  $ZT \approx 0,5$  при 863 К.

Цель настоящей работы – разработка методик синтеза керамики на основе оксида цинка, легирование керамики различными примесями (Al, Ga), установление особенностей структуры керамик в зависимости от типа легирующей примеси, а также влияния примесей алюминия и галлия на термоэлектрические характеристики.

### Экспериментальная часть

#### 1. Получение керамических образцов оксида цинка, легированных ионами алюминия

Для получения керамических образцов, легированных ионами алюминия и галлия, в качестве цинксодержащего реагента использовали коммерческий порошок ок-

сида цинка ZnO, квалификации ЧДА, ГОСТ 10262–73, который состоит их игольчатых частиц длиной 0,2–0,5 мкм, средним диаметром 0,05 мкм.

В качестве алюминийсодержащего реагента для легирования использовали наноструктурированный оксид алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученный в НИЛ ТХН ГГТУ им. П. О. Сухого методом горения азотнокислой соли алюминия в изопропиловом спирте или сахарозе, а в качестве источника ионов Ga использовался Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Температура синтеза составила 1200 °С, длительность – 6 ч.

Для проведения экспериментов использовали муфельную печь типа СНОЛ 1.6,2.5,1/131Р20 с максимально допустимой температурой 1200 °С, а также печь СВЧ бытовую типа САМСУНГ с максимальной мощностью 800 Вт. Методика процесса получения образцов заключается в следующем. Порошок оксида цинка с порошком оксида алюминия тщательно перетирают в фарфоровой ступке с этиловым спиртом. Затем полусухую смесь (влажность 15–18 %) перемешивают с 3%-м раствором ПВС и помещают в пресс-форму диаметром 10 мм, где подвергают операции полусухого прессования под давлением 100 МПа. После извлечения из пресс-формы образцы сушат в сушильном шкафу при температуре 60 °С в течение 0,5 ч. После этого высушенные цилиндрические заготовки подвергаются термообработке при подъеме в муфельной печи до температуры 1200 °С со скоростью подъема 800 °С/ч и выдерживается при максимальной температуре в течение 3–6 ч. Общая продолжительность процесса не превышает 18 ч. Часть отпрессованных образцов помещается в СВЧ-печь мощностью 800 Вт и спекается в засыпке из порошка карбида кремния, поглощающего радиоизлучение.

В табл. 1 приведены условия термообработки и результаты спекания заготовок оксида цинка, легированного алюминием, в муфельной и СВЧ-печи. На рис. 1 приведена фотография образцов керамики, полученной из заготовок порошка ZnO в муфельной печи, плотность 4,75 г/см<sup>3</sup> (1), и в засыпке порошком карбида кремния в СВЧ-печи, при мощности 800 Вт, плотность 3,38 г/см<sup>3</sup> (2).

Таблица 1

Результаты экспериментов по спеканию керамики на основе оксида цинка в муфельной и СВЧ-печи

Состав керамической заготовки	Лигатура	Состав засыпки	Термообработка	Плотность керамического тела, г/см <sup>3</sup>	Примечания
ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> горение в изопропанол	SiC	Мощность СВЧ-печи, 800 Вт, 25 мин	3,38	Частичное спекание
ZnO	То же	Нет	Муфельная печь 1200 °С, 3 ч	4,75	Плотность недостаточна
ZnO	—	Нет	Муфельная печь 1200 °С, 6 ч	5,1	Высокоплотная
ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> горение в сахарозе	Нет	Муфельная печь 1200 °С, 6 ч	4,76	Плотная

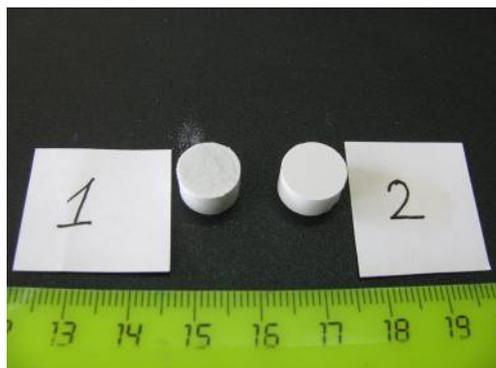


Рис. 1. Образцы керамики, полученной из заготовок порошка ZnO в муфельной печи, плотность  $4,75 \text{ г/см}^3$  (1), и в засыпке порошком карбида в СВЧ-печи, при мощности 800 Вт, плотность  $3,38 \text{ г/см}^3$  (2)

По результатам проведенных экспериментов установлено, что наибольшая плотность керамического тела ( $5,1 \text{ г/см}^3$ ) формируется при спекании заготовок в муфельной печи при температуре  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  и длительности выдержки 6 ч.

Спекание керамической заготовки из порошка оксида цинка в СВЧ-печи при максимальной мощности (800 Вт) и в засыпке из радиопоглощающего порошка SiC не приводит к получению высокоплотных образцов.

## 2. Изучение керамик методами сканирующей электронной микроскопии

Изучение керамик методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального анализа проводилось на микроскопе LEO1455VP. Использовались режимы детектирования упругоотраженных и вторичных электронов.

Видно, что в процессе получения керамики сформировались глобулы размером несколько микрометров (рис. 2). Измерения в режиме упругоотраженных электронов показали отсутствие контраста в нелегированных керамиках, что указывает на однородность их химического состава.

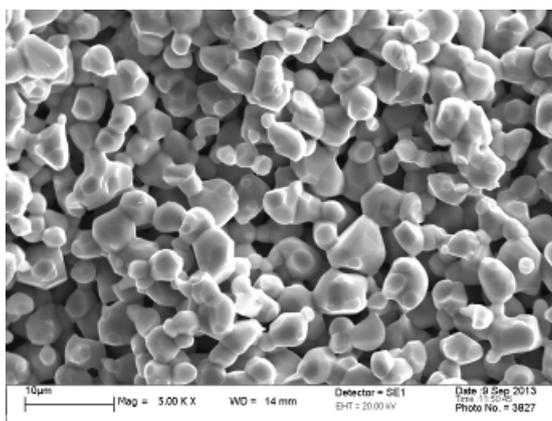


Рис. 2. СЭМ изображение керамики, синтезированной из коммерческого порошка ZnO, в режиме детектирования вторичных электронов

На рис. 3 представлено СЭМ изображение керамики ZnO, легированной алюминием. Как видно, наряду со светлыми зернами доминирующей фазы, которые имеют размер несколько микрометров, в исследуемом образце присутствуют темные включения размером около 10 мкм. Их более темный цвет в режиме детектирования упругоотраженных электронов указывает на обогащение более легким элементом (Al).

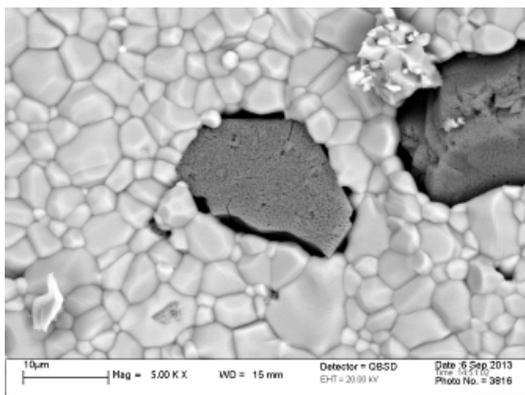


Рис. 3. СЭМ изображение керамики ZnO, легированной алюминием, в режиме детектирования вторичных электронов

Обогащение темных зерен алюминием подтверждается результатами рентгено-спектрального анализа. В табл. 2 приведены атомные концентрации цинка, кислорода и алюминия в областях различного типа керамик, легированных алюминием.

Таблица 2

Атомные концентрации Zn, O, Al в различных областях керамики, легированной алюминием, %

Элемент	Светлая область	Темная область
Zn	$54,4 \pm 6,4$	$14,6 \pm 3,1$
O	$45,2 \pm 7,3$	$58,5 \pm 10,0$
Al	$0,4 \pm 0,2$	$26,9 \pm 3,7$

Как видно из табл. 2, концентрация алюминия в светлых зернах не превышает нескольких долей атомного процента. Соотношение концентраций элементов в темных включениях приблизительно соответствует алюминату цинка  $ZnAl_2O_4$ .

Как видно из рис. 4, характерной особенностью образцов, легированных галлием, является наличие двух типов зерен. Наряду с доминирующими зернами (глобулами) приблизительно сферической формы в керамиках присутствуют пластинчатые зерна. Отсутствие контраста в режиме детектирования упругоотраженных электронов не означает однородность состава, поскольку цинк и галлий имеют близкие порядковые номера ( $Z_{Zn} = 30$ ,  $Z_{Ga} = 31$ ).

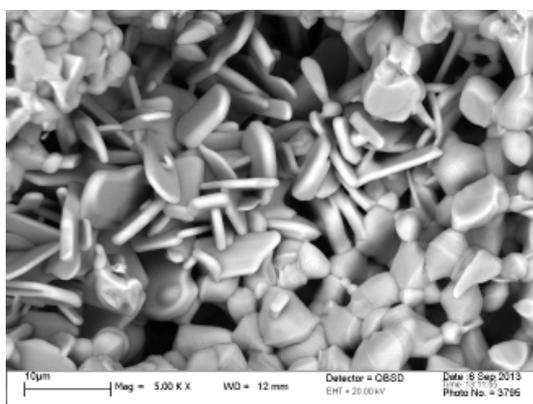


Рис. 4. СЭМ изображение керамики ZnO, легированной галлием, в режиме детектирования вторичных электронов

В табл. 3 приведены атомные концентрации Zn, O, Ga в зернах различной формы для керамики, легированной галлием.

Таблица 3

**Атомные концентрации Zn, O, Ga в различных областях керамики, легированной галлием, %**

Элемент	Сферическое зерно	Плоское зерно
Zn	46,78 ± 8,69	58,31 ± 10,82
O	52,76 ± 9,12	35,63 ± 6,39
Ga	0,46 ± 0,44	6,06 ± 1,84

Как видно из табл. 3, пластинчатые зерна обогащены галлием, хотя их состав даже приблизительно не соответствует фазе  $ZnGa_2O_4$ .

Для измерения термоэдс исследуемый образец размещался на медном столике-электроде. К противоположной грани подводился нагретый медный электрод. Измерялась разность потенциалов (термоэдс) между «холодным» и «горячим» электродами. Также измерялись сопротивления термометров мультиметром Agilent 34411A. Температуры «горячего» и «холодного» электродов определялись с помощью платиновых термометров сопротивления, прикрепленных с помощью теплопроводящей пасты. Показания измерительных приборов в процессе эксперимента передавались в управляющий компьютер и отслеживались в виде временных зависимостей. Последовательность измерений была следующей. Регистрация температур электродов и разности потенциалов между ними  $U$  начиналась при нулевом перепаде температуры  $\Delta T$ . Далее включался нагреватель электрода и регистрировалась зависимость  $U = f(\Delta T)$ , по которой с помощью дифференцирования определялся коэффициент термоэдс. Все приведенные ниже значения коэффициента термоэдс даны относительно меди.

Эксперименты показали, что вне зависимости от типа легирующей примеси и уровня легирования исследованные керамики характеризуются достаточно большими значениями коэффициента термоэдс. В качестве примера на рис. 5 представлена зависимость термоэдс от перепада температур на образце, легированном галлием. Видно, что в исследованном интервале температур термоэдс линейно зависит от разности температур, т. е. коэффициент термоэдс остается постоянным. Для всех исследованных образцов знак термоэдс соответствует проводимости  $n$ -типа. Измерения показали, что для нелегированных керамик коэффициент термоэдс (по модулю) лежит в диапазоне 0,54–0,75 мВ/К, для легированных галлием – в диапазоне 0,49–0,80 мВ/К, увеличиваясь по мере увеличения концентрации Ga, для легированных алюминием – в диапазоне 0,29–0,42 мВ/К.

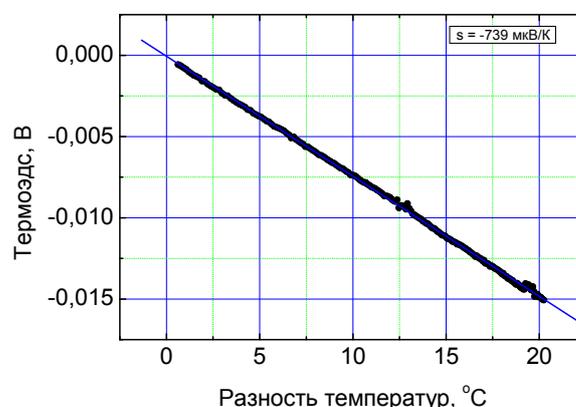


Рис. 5. Зависимость термоэдс от перепада температур для образца ZnO, легированного галлием

### Заключение

1. Разработаны варианты синтеза керамики ZnO, легированной ионами алюминия и галлия.

2. Установлено, что наибольшая плотность керамического тела ( $5,1 \text{ г/см}^3$ ) формируется при спекании заготовок в муфельной печи при температуре  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  и длительности выдержки 6 ч.

3. Показано, что для нелегированных керамик ZnO коэффициент термоэдс (по модулю) лежит в диапазоне  $0,54\text{--}0,75 \text{ мВ/К}$ , для легированных галлием – в диапазоне  $0,49\text{--}0,80 \text{ мВ/К}$ , для легированных алюминием – в диапазоне  $0,29\text{--}0,42 \text{ мВ/К}$ . Полученные значения коэффициента термоэдс вполне приемлемы для достижения высокой эффективности термоэлектрического преобразования, а материал на основе керамики оксида цинка пригоден для создания *n*-ветвей термоэлектрических генераторов.

### Литература

1. Allenic, A. L. Structural, electrical and optical properties of p-type ZnO epitaxial films. Diss. / A. L. Allenic. – The University of Michigan, 2008.
2. Лидин, Р. А. Химические свойства неорганических веществ / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева. – М. : Химия, 2000. – 480 с.
3. Mechanisms Behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders / K. Vanheusden [at al.] // Phys. stat. sol. – 1996. – Vol. 79, № 10. – P. 27–39.
4. High values resulted in the large ZT values for the VFA-added temperature thermoelectric properties of  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)$  / M. Ohtaki [at al.] // O. J. Appl. Phys. – 1996. – Vol. 79. – P. 1816–1818.
5. Thermoelectric Properties of ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics / H. Maeda [at al.] // 17th International Conference on Thermoelectrics. – 1998. – P. 614–617.
6. Michitaka Ohtakil<sup>2</sup> and Ryosuke Hayashi. Enhanced Thermoelectric Performance of Nanostructured ZnO: A possibility of selective phonons cattering and carrier energy filtering by nanovoid structure // 25th International Conference on Thermoelectrics, 2006. – ICT '06. 6–10 Aug. 2006. – P. 276–279.
7. Sari, M. C. Porosity determination of 0,3 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-added ZnO ceramics by digital image analysis method / M. C. Sari, B. Yuksel // «Image Analysis Method», The 15<sup>th</sup> European Microscopy Congress (EMC 2012), INGILTЕРЕ, 16–21 July 2012.
8. Zhang, Y. Microstructure and temperature coefficient of resistivity for ZnO doped with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Y. Zhang, J. Han // J. Materials Letters. – 2006. – V. 60. – P. 2522–2525.
9. Development of Advanced Ceramics by Powder Composite Process / J. Tatami [at al.] // KONA Powder and Particle Journal. – 2010. – № 28. – P. 227–239.

Получено 14.11.2014 г.