

¹О.В. Урецкая, ¹Н.Е. Дробышевская, ¹Е.Н. Подденежный,
¹А.В. Павленок, ¹Ю.А. Алексеенко, ²А.В. Мазаник

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ И КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZnO

¹Гомельский государственный технический университет
им. П.О. Сухого
г. Гомель, Беларусь
²Белорусский государственный университет
г. Минск, Беларусь

Оптимизированы способы синтеза и изучены структурно-фазовые характеристики порошкообразных образцов ZnO, полученных методом «горения» в СВЧ-печи. Изучены морфологические характеристики порошкообразных образцов оксидов. Установлено, что в результате СВЧ-воздействия с последующей термообработкой на воздухе получают агрегированные, легко диспергирующиеся наноструктурированные порошки с размерами частиц 40–50 нм. На образцах оксида цинка, легированного ионами европия изучена фотолюминесценция при возбуждении на длинах волн 280 и 466 нм. Установлено, что интенсивная люминесценция в красной области с максимумом на 620 нм наблюдается у порошкового образца ZnO:Eu³⁺ при возбуждении синим светом с $\lambda_{возб.} = 466$ нм.

Modes of synthesis are optimized and structural and phase characteristics of powdery samples of ZnO received by a method of «burning» in the microwave oven are studied. Morphological characteristics of powdery samples of oxides are studied. It is established that as a result of microwave influence with the subsequent heat treatment on air the agglomerated, easily being dispersed nanostructured powders with sizes of particles of 40–50 nanometers turn out. On samples of oxide of the zinc alloyed by ions of europium the photoluminescence is studied at excitement on lengths of waves of 280 and 466 nanometers. It is established that the intensive luminescence in red area with a maximum on 620 nm is observed at a powder sample of ZnO: Li, Eu³⁺ at excitement by blue light with $\lambda = 466$ nm.

Введение

Оксид цинка является широкозонным полупроводниковым материалом и обладает перспективными фотоэлектрическими, люминесцентными и термоэлектрическими свойствами.

Получение термоэлектричества становится важным, экологически чистым способом преобразования энергии, особенно в условиях повышенного выделения тепла из большого количества локальных и распространенных источников (тепловая часть солнечной энергии, нагретые детали разного рода тепловых машин, автомобилей, котлов, печей, ядерных реакторов и т.п.) [1]. Эффективность использования того или иного термоэлектрического материала определяется термоэлектрической добротностью Z (figure of merit, число Иоффе) или безразмерным отношением $ZT = \sigma \cdot \alpha^2 / \kappa$, где T , σ , κ и α — абсолютная температура, электропроводность, теплопроводность и дифференциальная термоэдс соответственно. Известно, что для практического применения показатель добротности используемого термоэлектрического материала ZT должен превышать 1. Такими материалами в настоящее время являются халькогенидные полупроводники (Bi_2Te_3 , PbTe и их производные) с относительно высокими термоэлектрическими характеристиками ($ZT \approx 1,5$ при $T = 500^\circ\text{C}$) и полупроводниковые сплавы системы Si-Ge ($ZT \approx 1$, при $T = 800^\circ\text{C}$) [2]. У халькогенидов имеется ряд недостатков: технологические проблемы при массовом производстве, вредность для здоровья при изготовлении, высокая стоимость входящих в них компонентов, экологическая опасность при утилизации, низкая термостойкость в воздушной среде. Сплавы системы Si-Ge являются до настоящего времени дорогостоящими материалами, сложны в изготовлении. Многолетние попытки увеличить ZT пока не привели к принципиальному прорыву. Имеются литературные данные (достоверность которых неясна) о лабораторных образцах с $ZT \approx 2-3$ при комнатных температурах. Однако коммерчески доступных материалов со значением $ZT > 1,5$ при комнатных температурах в настоящее время не существует.

Оксидные термоэлектрические материалы в последнее десятилетие привлекают серьезное внимание исследователей и конструкторов термоэлектрических генераторов в связи их неоспоримыми преимуществами перед халькогенидными материалами. Обнаружение семейства слоистых кобальтитов типа NaCo_2O_4 и их производных в 1997 году [3] в значительной степени продвинуло прогресс в исследованиях и применении оксидных фаз p -типа в монокристаллической и керамической

форме и позволило достичь показателя добротности для них $ZT \approx 1$ и более. Поиски оксидных фаз n-типа с высокой добротностью привели к разработке керамических материалов на основе оксида цинка с $ZT \approx 0,65$, что позволило создать первые экспериментальные термогенераторы, изготовленные полностью на оксидных термоэлектрических материалах [4]. Как нам представляется, одним из перспективных направлений дальнейших разработок в области создания и исследования керамических материалов системы $ZnO-M_xO_y$ (M — металл), направленных на задачу снижения электрического сопротивления является поиск легирующих ионов, приводящих к формированию центров с неглубокими энергетическими уровнями, а также новых наноразмерных фаз на границе раздела частиц ZnO в керамическом теле, увеличивающих фоннное рассеяние и приводящих к снижению теплопроводности (Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 и др.). Подобными объектами, резко снижающими теплопроводность и негативно не влияющими на электропроводность могут быть также искусственно формируемые в объеме керамического тела замкнутые микро- и нанопоры, равномерно распределенные между кристаллитами. Другим прорывным направлением в получении термоэлектрических материалов с высокой добротностью является создание объемных двухфазных композитов, в которых высокопроводящие полупроводниковые микрочастицы распределены равномерно в объеме диэлектрической матрицы с низкой теплопроводностью и имеющие между собой наноразмерные зоны контакта [5]. Одними из таких материалов, по нашему мнению, могут быть двух- или многофазные керамические композиты состава полупроводниковая фаза/стеклофаза, в частности ZnO/SiO_2 , в том числе композиты, получаемые золь-гель методом. Оптимистичными в данном направлении являются прогнозы, основанные на расчете и оценке кинетических коэффициентов подобного наноструктурированного материала в предположении, что основную роль в переносе играет квантовое туннелирование между наночастицами, а фоннная теплопроводность через барьерные слои отсутствует. Термоэлектрическая эффективность такой структуры довольно велика и, по утверждению авторов [5], может достигать значений 2,5–4.

Кроме того оксид цинка является эффективным фото- и катодолуминофором, причем легирование его различными примесями позволяет перестраивать спектр люминесценции от синего до красного цвета излучения [6].

Цель настоящей работы — поиск методик управляемого синтеза наноструктурированных порошков оксида цинка, в том числе, легированных ионами европия, изучение их характеристик, а также исследование возможности формования и спекания керамических заготовок на основе оксида цинка в муфельной и в микроволновой печи.

Экспериментальная часть

В НИЛ технической керамики и наноматериалов ГГТУ им. П.О.Сухого разработан способ получения наноструктурированных порошков оксида цинка при воздействии СВЧ излучения на смесь реагентов, находящуюся в радиопрозрачном контейнере (рис. 1). Мощность микроволнового излучения варьировала от 200 до 800 Вт, частота излучения — 2,45 ГГц, время проведения процесса — от 2 до 20 мин. в условиях вращения контейнера. Прекурсор оксида цинка, легированного ионами европия формировался в течение 2,5–3 мин путем «горения» смеси азотнокислых солей, сахарозы и дистиллированной воды, причем морфология полученного порошка существенно зависит от соотношения «окислитель – горючее – вода».

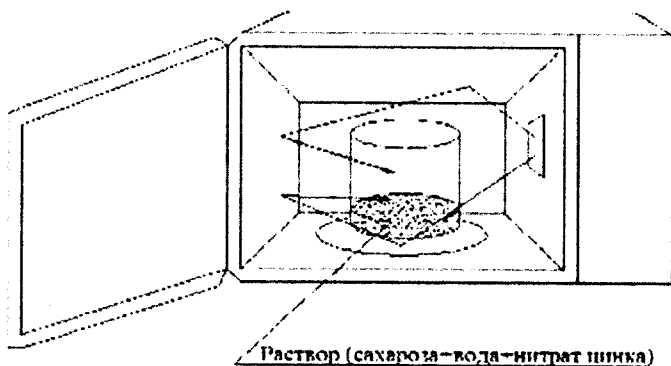


Рис. 1. Синтез нанопорошка ZnO в СВЧ-печи

Дифрактограмма (ДРОН-7) порошка прекурсора ZnO, легированного ионами европия, синтезированного в условиях малых разбавлений в СВЧ-печи подтвердила формирование нанокристаллической фазы ZnO уже при 700 °С, а при температуре 1000 °С — продемонстрировала наличие совершенной микрокристаллической структуры оксида цинка (рис. 2).

На рис. 3 представлены микрофотографии прекурсора и наноструктурированного образца порошка оксида цинка, полученного в условиях микроволнового нагрева.

По результатам совместных исследований сотрудников Учреждения образования «Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого» и Государственного научного учреждения «Институт порошковой металлургии НАН Беларуси» получен патент Республики Беларусь на «Способ получения наноразмерного порошка оксида цинка» [7]. На образцах оксида цинка, легированного ионами европия и лития, полученного в СВЧ-печи, изучена фотолюминесценция при возбуждении на длинах волн 280 и 466 нм. Установлено, что интенсивная люминесценция в красной области с максимумом на 620 нм наблюдается при возбуждении образцов синим светом (рис. 4).

Проведены эксперименты по формированию керамики на основе оксида цинка из коммерческого порошка (марки ЧДА), ГОСТ10262-73 в муфельной печи при температуре 1200 °С при выдержке в течение 3-х часов (рис. 5) и заготовок в засыпке из порошка карбида кремния (SiC) под воздействием СВЧ поля в микроволновой печи.

Проведенный рентгеноспектральный анализ образцов керамики, полученной в муфельной печи, показал отсутствие в объеме каких-либо элементов кроме Zn и O (рис. 6). Концентрация атомов цинка несколько превышает концентрацию атомов кис-

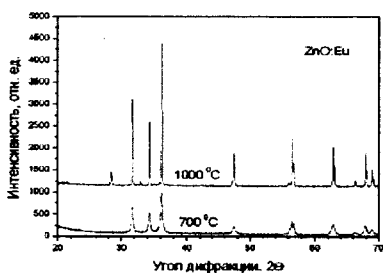


Рис. 2. Дифрактограммы порошка ZnO:Eu, полученного методом горения в СВЧ-печи, с последующей термообработкой при температурах 700 и 1000 °С (1 ч)

лорода. На поверхности керамик присутствует небольшое (не более 1 атм. %) количество кремния и алюминия.

Анализ дифрактограммы показал, что наблюдае-

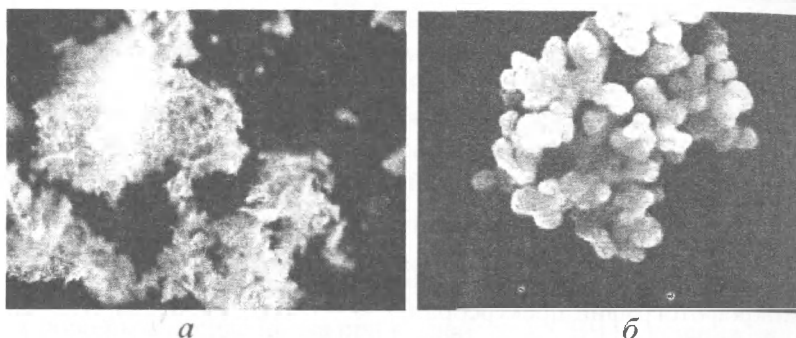


Рис. 3. *а* — прекурсор оксида цинка, $\times 200$,
б — наноструктурированный порошок ZnO, $\times 2000$

мые пики соответствуют дифракции на плоскостях (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) и (201) гексагонального оксида цинка. Соотношение интенсивности пиков указывает на отсутствие текстуры в исследованных керамиках. Отсутствие дополнительных пиков демонстрирует фазовую чистоту синтезированного материала. Относительная плотность полученной керамики составляет 96,5 % от теоретической.

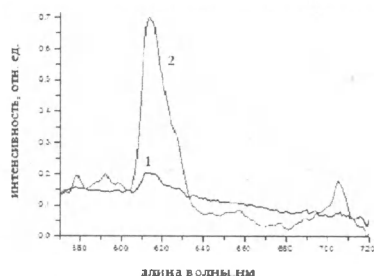


Рис. 4. Спектр люминесценции порошка оксида цинка, легированного европием и литием:
1 — $\lambda_{\text{возб.}} = 280$ нм, 2 — $\lambda_{\text{возб.}} = 466$ нм

Методика приготовления образцов по второму варианту состоит из следующих этапов. Этап 1 — прессование дисковой заготовки. Порошок оксида цинка засыпается в прессформу диаметром 20 мм, после чего происходит прессование порошка на гидравлическом прессе. Этап 2 — подготовка к спеканию. Дисковую заготовку помещают на керамическую радиопроницаемую подложку

При дальнейшем увеличении длительности СВЧ-процесса до 25 мин смесь карбида кремния с образцом разогревается до белого каления, а дифрактограмма демонстрирует формирование композиционного материала $\text{ZnO} - \text{SiC}$.

Заключение

Оптимизированы режимы синтеза и изучены структурно-фазовые характеристики порошкообразных образцов ZnO , полученных методом «горения» в СВЧ-печи.

Изучены морфологические характеристики порошкообразных образцов оксидов. Установлено, что в результате СВЧ-воздействия с последующей термообработкой на воздухе получают агломерированные, легко диспергирующиеся наноструктурированные порошки с размерами частиц 40–50 нм. На образцах оксида цинка, легированного ионами лития и европия изучена фотолюминесценция при возбуждении на длинах волн 280 и 466 нм. Установлено, что интенсивная люминесценция в красной области с максимумом на 620 нм наблюдается у образца $\text{ZnO}:\text{Li}$, Eu^{3+} при возбуждении синим светом с $\lambda_{\text{возб}} = 466$ нм, что является перспективным для применения полученного порошка в качестве дополнительного люминофора в светодиодных источниках «теплого» белого цвета.

Проведенные эксперименты по формированию керамики на основе оксида цинка из коммерческого порошка (марки ЧДА), ГОСТ10262-73 в муфельной печи при температуре 1200 °С при выдержке в течение 3х часов и заготовок в засыпке из порошка карбида кремния (SiC) под воздействием СВЧ поля в микроволновой печи показали, что в первом случае формируется плотная керамика со структурой гексагонального оксида цинка с относительной плотностью 96,5 %, а во втором — происходит синтез композиционного материала $\text{ZnO} - \text{SiC}$ (рабочая частота 2,47 ГГц, мощность 800 Вт, длительность процесса — 25 мин).

Список использованных источников

1. Дмитриев, А.В. *Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов* / А.В. Дмитриев, И.П. Звягин // *Успехи физических наук*. — 2010. — Т.180, №8. — С. 821–838.
2. Заявка на патент США № 2008/0202575A1, *Methods for high figure of merit in nanostructured thermoelectric materials*, опубли. 28.08.2008.

3. Ohtaki, M. Oxide thermoelectric materials for heat-to-electricity direct energy conversion / M.Ohtaki, K. Araki, and K. Yamamoto // *J. Electron. Mater.* — 2009. — Vol.38 — P. 1234.

4. Souma, T. Power generation characteristics of oxide thermoelectric modules incorporating nanostructured ZnO sintered materials / T. Souma, M. Ohtaki, K. Ohmishi et al. // *Proc. of Int. Conf. On Thermoelectrics.* — 2007. — P. 38–39.

5. Снарский, А. Термoeлектрическая добротность объемных наноструктурированных композитов с распределенными параметрами / А. Снарский, А.К. Сарычев, И.В. Безсуднов, А.Н. Лагарьков // *Физика и техника полупроводников.* — 2012. — Т. 46, № 5. — С. 677–683.

6. Lima, S. Europium(III)-containing zinc oxide from Pechini method / S. Lima, F. Sigoli, Mr. Davolos, and Jafelicci // *J. Alloys Comp.* — 2002. — Vol. 344, № 1–2. — P. 280–284.

7. Способ получения наноразмерного порошка оксида цинка: пат. 14776 Респ. Беларусь, МПК С 01G 9/02 / Л.В.Судник, Е.Н.Подденежный, А.А. Бойко; заявитель Институт порошковой металлургии Национальной академии наук Беларуси и Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого. — № 20091446; заявл. 14.10.2009; опубл. 30.08.2011.