

СИНТЕЗ КЕРАМИКИ ZnO, ДОПИРОВАННОЙ ГАЛЛИЕМ Лычковская Е.Ю.

научный руководитель аспирант А.В. Сидорак
Сибирский федеральный университет

Оксидное соединение $ZnGa_2O_4$ известно своим высокопроводящим свойством [1], кроме того введение галлия в оксид цинка должно способствовать увеличению электропроводящих свойств ZnO, поэтому изучение особенностей получения материала ZnO/Ga_2O_3 представляет интерес для последующего использования в технологии прозрачных проводящих оксидов (TCO's – transparent conductive oxides). Известны несколько методов синтеза сложного оксидного соединения: гидротермальный, золь-гель синтез [2] и ряд других, но метод термического разложения солей наиболее предпочтительней. Основные достоинства, которого заключаются в простоте технологического процесса, достаточной точности заданного химического состава сложных композиций, отсутствием отходов и вредных примесей.

В проделанной работе приведены результаты получения материала ZnO/Ga_2O_3 , где содержание оксида галлия 0,05; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1 моль. %, методом термического разложения солей. Изготовление порошковых смесей ZnO/Ga_2O_3 заданного состава включает в себя ряд стадий: 1 – приготовление 4М раствора $Ga(NO_3)_3$; 2 – пропитка ZnO; 3 – отжиг. На первом этапе $Ga(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в пересчете на Ga_2O_3 растворяли в дистиллированной воде, с образованием 4М раствора. На следующем этапе приготовленный раствор смешивали с порошками ZnO до равномерного смачивания всей оксидной фазы, за счет чего реализуется равномерное распределение целевого компонента. На третьем этапе прекурсоры сушили при $T=373K$ до установления постоянной массы, а затем отжигали при $T=473 K$ [3] в течении 1 ч. В результате термообработки происходит термолит нитрата галлия, сопровождающийся следующей реакцией:

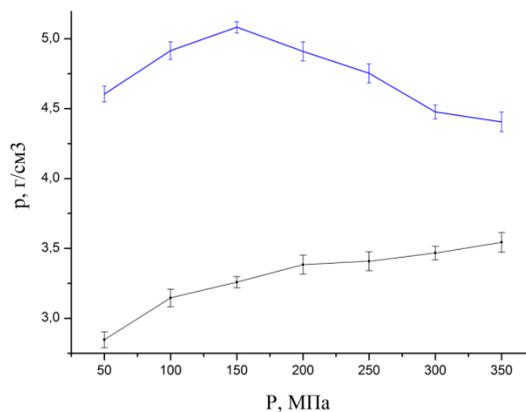


Для подтверждения соответствия заданному составу образцов проводили рентгенофлуоресцентный анализ на приборе ARL Edvant'X. В результате было установлено, что количество внесенного допанта соответствует заданному составу.

Следующим этапом процесса изготовления керамических образцов является формование заготовок. Формование – это технологическая операция получения изделия или заготовки заданной формы, размеров и плотности обжатию сыпучих материалов.

Установление величины оптимального давления важно для получения наиболее высокой плотности материала после его спекания. Чтобы спекание проходило эффективно, образцы должны обладать открытой минимальной пористостью. В противном случае, при формировании закрытой пористости, скапливающийся в порах газ препятствует дальнейшему уплотнению материала, что может привести к ухудшению механических свойств или разрушению образца. Вследствие этого необходимо выбрать оптимальное давление прессования. Для этого проведено изучение влияния давления прессования на итоговую плотность прессовок (рисунок 1). Так как аддитивный вклад допантов мал, по сравнению с оксидом цинка, то влияние давления прессования на плотность прессовок было изучено на образцах ZnO.

В связи с этим, из порошка ZnO формировали образцы диаметром 15 мм и высотой ~ 3 мм. До формования в порошок вводили 3% спиртовой раствор ПВБ в количестве 7-10% от массы порошка. Прессование заготовок проводили при давлении в диапазоне 50 – 350 МПа с шагом 50 МПа, формование осуществляли методом одностороннего одноосного прессования в стальных пресс-формах. Полученные заготовки спекали при $T=1473\text{K}$ в течении 2 ч, со скоростью нагрева 5 градусов в минуту в атмосфере воздуха. Данная температура была выбрана на основании литературных данных [1]. У всех полученных спеченных образцов измеряли геометрические параметры и рассчитывали плотность и пористость.



—■— Кривая уплотнения; —■— Кривая изменения плотности после спекания
Рисунок 1 – Влияние давления прессования порошков на плотность образцов

Кривая уплотнения оксида цинка имеет классический вид для подобных объектов. По мере увеличения давления прессования происходит рост плотности с тенденцией достижения предельного значения в диапазоне давлений 200-350 МПа. В этой области давлений, максимально плотно упакованные частицы порошка оказывают сопротивление сжатию. Давление нарастает, а плотность при этом практически не увеличивается.

Характер изменения плотности образцов, полученных после спекания заготовок ZnO, показывает, что по мере роста давления прессования в диапазоне от 50 до 150 МПа образцы обладают открытой пористостью. При повышении давления прессования происходит снижение плотности, что говорит о закрытой пористости в области давлений от 200 до 300 МПа. На основании полученных зависимостей (рисунок 1.) определено оптимальное давление прессования, которое составляет 150 МПа. При этом давлении наблюдается максимальная плотность после спекания, равная $5,08 \text{ г/см}^3$ (минимальная пористость).

Взаимную связь давления прессования и уплотнения порошков во всей возможной области применения нельзя описать отдельной математической формулой, т.к. влияние разнообразных механизмов уплотнения определяется различными закономерностями. Поэтому используют интерполяционные формулы, которые при помощи двух констант достаточно хорошо описывают процессы, происходящие в области практически применяемых давлений прессования. При характеристике прессованного тела по объемам пор V_p и соответствующего компактного материала V_d применяется различная терминология: $U=V_p/(V_p + V_d)$ или относительный объем пор $\beta = (V_p + V_d)/V_d$; относительный объем пор $U_p = V_p/V_d$; относительную плотность $\gamma_r = V_d/(V_p + V_d)$, которые позволяют описать уплотнение в зависимости от давления P. Из-за простоты манипулирования чаще всего применяют формулу Конопицкого:

$$P = A - B \cdot \lg U, \quad (2)$$

где B и $A = B \lg U_0$ – константы, а также уравнение М. Ю. Бальшина:

$$P_{\max} = P \cdot \beta^m, \quad (3)$$

или

$$\gamma_r^m = P/P_{\max}, \quad (4)$$

где P_{\max} и m – константы [4].

Логарифмируя уравнение М.Ю. Бальшина (3) и построив график зависимости $\lg P = f(\lg \beta)$, можно определить параметры P_{\max} и m . Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс численно равен показателю прессования m , а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен логарифму максимального давления прессования P_{\max} (рисунок 2).

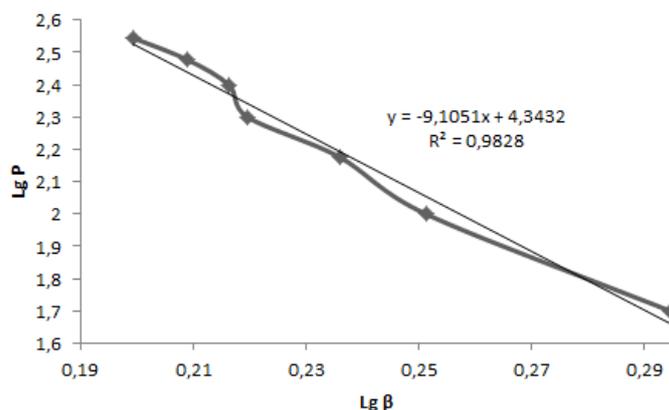


Рисунок 2 – Зависимость $\lg P$ от $\lg \beta$ для порошка ZnO

Максимальное давление прессования порошка ZnO, соответствующее максимальному уплотнению, численно равно 21877 МПа, а показатель прессования, характеризующий свойства порошка равен 9,1.

Отожженные порошки ZnO/Ga₂O₃ формировали в виде брусочков $a=25$ мм, $b=7$ мм и $c \approx 2,5-3$ мм и спекали при $T=1473$ К в течении 2 ч, со скоростью нагрева 5 градусов в минуту в атмосфере воздуха. Плотность полученных компактов определяли методом гидростатического взвешивания, результаты которого представлены в таблице 1, теоретическая плотность образцов составляет 5,61 г/см³.

Таблица 1 – Плотность (ρ) и пористость (Θ) спеченных образцов

Процентное содержание Ga ₂ O ₃ в ZnO, моль. %	Практическая плотность образца, $\rho_{\text{практ}}$ Г/см ³	Пористость, Θ , %
0	5,12 ± 0,06	8,62
0,05	5,15 ± 0,07	8,20
0,1	5,09 ± 0,05	9,21
0,3	5,08 ± 0,05	9,31
0,5	5,07 ± 0,07	9,62
0,7	5,06 ± 0,08	9,79
1	5,04 ± 0,06	10,15

В результате проделанной работы получены образцы системы ZnO/Ga₂O₃ с концентрациями оксида галлия: 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1 моль. %. Показана

эффективность использованной методики синтеза образцов, при этом образцы обладают пористостью от 8,2 до 10,15 %.

Проведено измерение проводимости допированного 1моль.% ZnO двухзондовым методом, при температуре 273К на воздухе. Электропроводность оксида цинка допированного 1 моль.% оксида галлия составила $\sim 5 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Известно из [1], что электропроводность данного состава имеет значение $\sim 8 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Такое отличие может объясняться различием методик получения керамики, что влияет на структуру получаемого материала.

Рассмотренная в работе методика позволяет получать плотную керамику на основе ZnO допированного Ga₂O₃, электропроводность полученной керамики составляет $\sim 5 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$.

Библиографический список

1. Wang, Arthur W. Sleight, Cleary D. High conductivity in gallium-doped zinc oxide powders // Chem. Mater. – 1996. Vol. 8. No. 2. P.433-439.
2. Trinchi A., Li X. Y., Wlodarski W. Investigation of sol-gel prepared Ga-Zn oxide thilms for oxygen gas sensing // Sensors and Actuatos. – 2003. – A 108. – P.263 – 270.
3. Лидин А.К., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. – М.: Химия, 2000. – С. 90.
4. Финдайзен Б. Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы. – М.: Металлургия, 1983. – С. 520.