

05;12

## Получение нанопорошка оксида цинка методом самопроизвольного взрывного пиролиза цитратных комплексов

© А.М. Багамадова, В.В. Мамедов, А.Ш. Асваров, А.К. Омаев, С.Ш. Махмудов

Институт физики ДагНЦ РАН,  
367003 Махачкала, Россия  
e-mail: crystal@dinet.ru, val.m@bk.ru

(Поступило в Редакцию 21 сентября 2011 г.)

Методом взрывного самопроизвольного пиролиза цитратных комплексов получены порошки нелегированного и легированного галлием оксида цинка с размером частиц до 150 nm. Проведены рентгенофазовый анализ, энергодисперсионный рентгеновский микроанализ и исследована морфология синтезированных образцов методом сканирующей электронной микроскопии.

Оксид цинка благодаря своим электрофизическим свойствам уже нашел широкое применение в микроэлектронике. Известно, что при переходе от микро- к наночастицам из-за квантово-размерного эффекта происходит качественное изменение физических и химических свойств вещества. Использование нанотехнологий позволяет влиять на физико-химические свойства материалов путем изменения размера и формы частиц исследуемого материала от сотен микрон к десяткам нанометров. Нами была поставлена задача получения порошка оксида цинка с размером частиц от сотен до десятков нанометров, в том числе и легированного элементами третьей группы — алюминием, галлием и индием, с перспективой их возможного использования в качестве исходных компонентов при синтезе керамических мишеней для напыления прозрачных проводящих слоев на основе ZnO и формирования терморегулирующих покрытий на основе ZnO с органическими и неорганическими связующими.

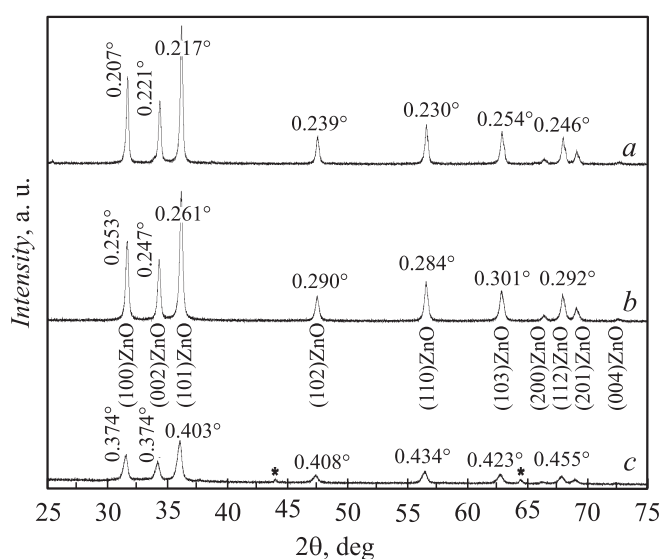
С этой целью был применен разработанный ранее для получения ВТСП-керамики метод взрывного самопроизвольного пиролиза цитратных комплексов исходных материалов [1,2]. Традиционная технология получения керамики заключается в том, что исходные вещества диспергируют с помощью физического перемалывания в механических мельницах, затем прессуют под большим давлением и спекают при температурах от нескольких десятков до сотен градусов ниже температуры плавления. Все эти физико-химические процессы протекают фактически на поверхности измельченных зерен и поэтому качество и свойства получаемой керамики во многом определяются степенью диспергирования исходных порошков. Также при легировании основного материала традиционной твердофазной технологией добиться равномерного перемешивания частиц лигатуры при их количественном соотношении 2:100 и менее очень трудно и практически невозможно. Для этого применяют многочасовое перемалывание исходных материалов. При этом многократно возрастает вероятность загрязнения получаемой керамики материалами, из которых состоит сам механический измельчитель, да и многократно

повторяющиеся циклы механического измельчения и последующего спекания приводят к нестехиометричности получаемых керамик, а значит, и к ухудшению их свойств.

Было предложено [3–6] несколько новых технологий, позволяющих в той или иной степени избавиться от недостатков традиционного твердофазного керамического метода и обеспечить меньший размер частиц порошка и лучшее их перемешивание. Из них можно выделить использование дугового разряда, так называемый Spray Pyrolysis и крио-метод, при котором происходит диспергирование при температурах жидкого азота и жидкого гелия.

Синтез нанокристаллического порошка оксида цинка методом взрывного самопроизвольного пиролиза цитратных комплексов проводился авторами по следующей технологической цепочке. Исходные материалы (оксиды) растворяли в концентрированной азотной кислоте, что обеспечивало равномерное перемешивание элементов на надатомном уровне. Все последующие операции направлены на то, чтобы ни один компонент раствора не выпал в осадок. К полученному раствору добавлялась лимонная кислота, или в соответствии с химической номенклатурой 2-гидрокси-1,2,3-пропантрикарбоновая кислота. Помимо простых химических связей, образуемых ионами металлов и кислородом карбоксильной группы, лимонная кислота образует донорно-акцепторные связи за счет свободных пар электронов, локализованных на вторых атомах кислорода карбоксигрупп. Если принять во внимание, что карбоновых групп у лимонной кислоты три, то ее комплексообразующие свойства должны быть ярко выражены.

При нейтрализации раствора, содержащего лимоннокислые соли, нашатырным спиртом  $\text{NH}_4\text{OH}$  помимо цитратных образуются аммиачные, или amino-комплексы, которые дополнительно обеспечивают устойчивость раствора при выпаривании. В ходе последующего нагрева и выпаривания раствор переходил в золь, а затем в густой гель и в какой-то момент начиналась взрывная самопроизвольная реакция возгорания и пиролиза смешиваемых компонентов, причем кислород, необходимый



**Рис. 1.** Дифрактограммы порошков оксида цинка: *a* — ZnO:Ga, отожженный при 600°C; *b* — нелегированный ZnO, отожженный при 600°C; *c* — нелегированный ZnO до отжига.

для реакции, поставлялся при температурном разложении нитрата аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , который образуется при нейтрализации раствора нашатырным спиртом. В результате взрывного пиролиза во всем объеме кварцевого реактора формировались хлопьевидные агломераты, состоящие из наночастиц частично разложившихся цитратных комплексов. После извлечения из реактора производился отжиг синтезированных материалов на воздухе при температурах от 350 до 600°C, в результате чего формировались нанодисперсные порошки двух видов — порошок нелегированного ZnO белого цвета и легированный галлием (2 at%) порошок ZnO лимонного цвета, порошок белого цвета, типичный для оксида цинка. Оптимальная температура отжига составляла 400–450°C.

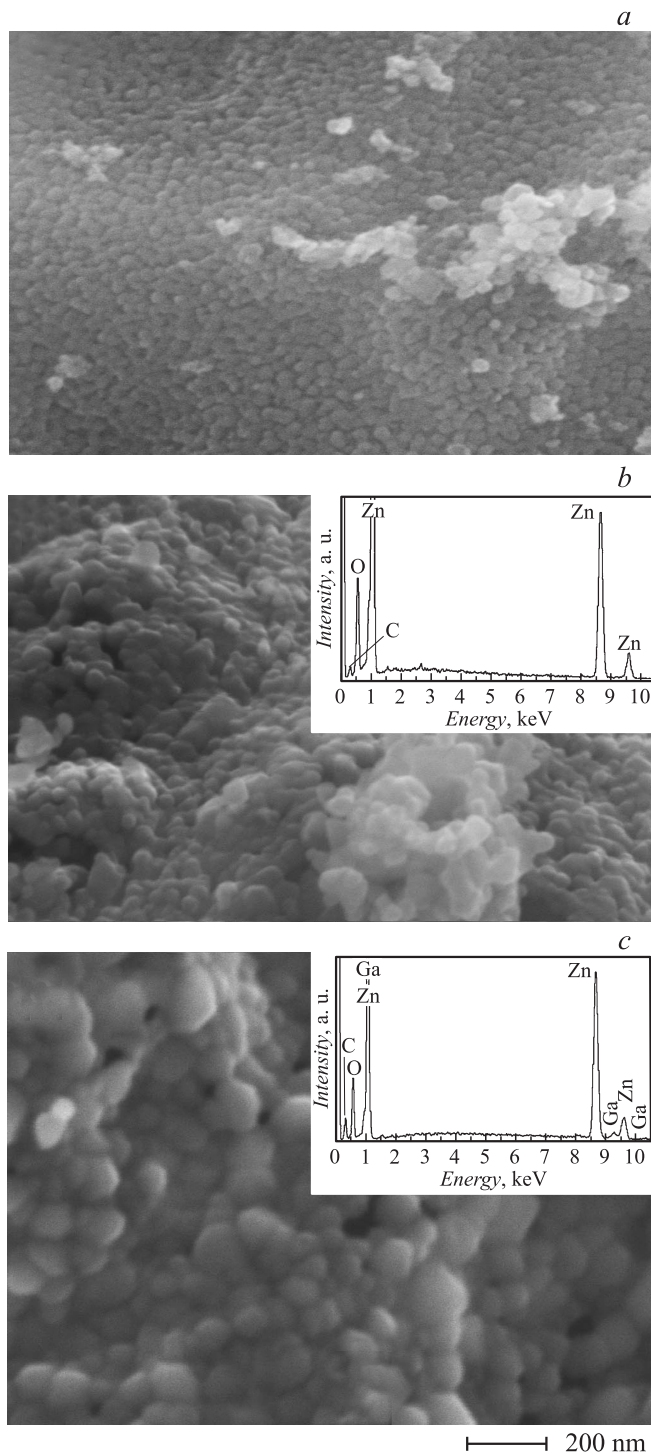
Рентгенофазовый анализ (рис. 1) проводился на дифрактометре Shimadzu-XRD7000 (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Идентификацию дифракционных максимумов рассеяния (ОКР) оценивали по формуле Шерера. В качестве эталона использовался монокристаллический кремний.

На дифрактограмме порошков до отжига (рис. 1, *c*) помимо основных рефлексов гексагональной фазы ZnO (PDF card № 00-036-1451) присутствовали незначительные рефлексы (на соответствующей дифрактограмме отмечены звездочкой), которые, по-видимому, можно отнести к наличию в порошке подобных продуктов разложения цитратных комплексов цинка. Точная идентификация данных рефлексов была затруднена по причине их низкой интенсивности. С увеличением температуры отжига интенсивность рефлексов фазы ZnO увеличивалась, а другие рефлексы исчезали. Таким образом, в порошках обоих видов (нелегированный и легирован-

ный галлием), подвергнутых отжигу при температурах до 600°C, присутствовала единственная кристаллическая фаза ZnO со структурой вюрцита (рис. 1, *a, b*). Отсутствие в легированном порошке примесных фаз, содержащих галлий, можно объяснить как относительно малым количеством вводимой примеси, так и формированием примесью аморфных фаз. Отжиг синтезированных материалов приводил к сужению дифракционных максимумов, что можно объяснить как увеличением размера области когерентности, так и уменьшением микроискажений кристаллической решетки зерен ZnO. Стоит отметить также отсутствие монотонного роста измеренных значений ширин на половине высоты рефлексов от различных систем плоскостей с увеличением угла  $2\Theta$ , что свидетельствует либо о том, что частицы имеют анизотропную форму (дальнейшие исследования порошков методом сканирующей электронной микроскопии этого не подтвердили), либо величины микроискажений в различных кристаллографических направлениях сильно разнятся. При этом ширины дифракционных максимумов порошка ZnO, легированного галлием, были немного уже, чем у нелегированного порошка ZnO при всех температурах отжига, что свидетельствует о том, что наличие в ходе синтеза примеси Ga (до 2 at%) приводит к улучшению кристаллического совершенства нанокристаллитов ZnO и их разрастанию [7,8]. В предположении, что экспериментальная и инструментальная кривые описываются кривыми Гаусса, рассчитанные из ширины рефлекса (002) ZnO размеры ОКР хорошо согласуются с размерами кристаллитов, наблюдаемыми на микрофотографиях (рис. 2, *a, b*), полученных с использованием растрового электронного микроскопа LEO-1450.

Как видно из рис. 2, *a*, агрегатизированный в хлопья порошок оксида цинка после отжига при 350°C состоит из наночастиц размером порядка 50 nm. Дальнейший отжиг порошков ZnO и ZnO:Ga при более высоких температурах (до 600°C) приводил к укрупнению частиц до 75–100 nm (рис. 2, *b*) и 100–150 nm (рис. 2, *c*) соответственно. При этом, как показал энергодисперсионный рентгеновский микроанализ (INCA Enregy-200, Oxford), наблюдалось существенное уменьшение содержания в порошках побочных продуктов реакции (углерод, азот) за счет их окисления кислородом воздуха. Проведенный количественный рентгеновский микроанализ легированного порошка ZnO с использованием в качестве эталона металлического кобальта подтвердил наличие примеси Ge с сохранением исходно закладываемой стехиометрией (2 at%), а также ее равномерное распределение по объему порошка.

Таким образом, цитратным методом получены порошки оксида цинка двух видов: порошок нелегированного оксида цинка и порошок оксида цинка, легированного галлием (2 at%). В легированных порошках ZnO никаких примесных фаз обнаружено не было. Отжиг синтезированных материалов при температурах до 600°C приводил к полному удалению из состава порошка органиче-



**Рис. 2.** Микрофотографии нелегированных порошков ZnO, отожженных при 350°C (a) и 600°C (b), и порошка ZnO, легированного галлием, после отжига при 600°C (c). На вставках приведены соответствующие энергодисперсионные рентгеновские спектры.

ских продуктов реакции и незначительному разрастанию кристаллитов ZnO округлой формы. В зависимости от температуры отжига размер зерен чистого порошка оксида цинка, полученного цитратным методом, на-

ходился в диапазоне 50–100 nm, а у легированного порошка размер частиц составлял порядка 100–150 nm. Большой размер кристаллитов в легированном порошке свидетельствует о том, что наличие примеси галлия в ходе синтеза приводит к улучшению кристаллического совершенства и росту зерен.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 02.740.11.0397 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН.

## Список литературы

- [1] Blank D.H.A., Kruidhof H., Flokstra J. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1988. Vol. 21. P. 226.
- [2] Wang N.H., Wang C.M., Kao H.-C.I. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1989. Vol. 28. P. L1505.
- [3] Peng C.H., Hwang C.C., Hong C.K., Chen S.Y. // Mat. Sci. Engineer. B. 2004. Vol. 107. P. 295.
- [4] Li Y., Li G., Yin Q. // Mat. Sci. Engineer. B. 2006. Vol. 130. P. 264.
- [5] Шариков Ф.Ю., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. // ДАН. 2006. Т. 410. № 6. С. 771.
- [6] Покропивный В.В., Касумов М.М. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 1. С. 88.
- [7] Escobedo-Morales A., Pal U. // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 93. N 19. P. 193 120.
- [8] Abduev A., Akhmedov A., Asvarov A., Abdullaev A. // J. Korean Phys. Soc. 2008. Vol. 53. N 1. P. 59.