## **— НЕОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**

УДК 667.5.032.4

# НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОГО ПИГМЕНТНОГО ОКСИДА ЦИНКА, ЛЕГИРОВАННОГО ДОНОРНОЙ ДОБАВКОЙ ГАЛЛИЯ

© И. С. Ващенков<sup>1</sup>, М. Ю. Квасников<sup>2</sup>

<sup>1</sup> АО «Композит»,

141071, Московская обл., г. Королев, ул. Пионерская, д. 4 <sup>2</sup> Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9 E-mail: info@kompozit-mv.ru; reservedsmolensk1@gmail.com

Поступила в Редакцию 21 октября 2020 г. После доработки 7 июня 2021 г. Принята к публикации 7 июня 2021 г.

Представлена методика синтеза электропроводного пигментного оксида цинка, легированного донорной добавкой галлия при температуре не более 250°С. Получены и исследованы образцы электропроводного пигментного оксида цинка, изучены процессы, протекающие при его синтезе, получена зависимость удельного объемного электрического сопротивления пигментного оксида цинка от температуры обработки. Методами атомно-эмиссионной и масс-спектроскопии определена оптимальная концентрация легирующей донорной добавки 0.4 мас% Ga³+. Показано, что донорная добавка галлия повышает удельную объемную электропроводность пигментного оксида цинка в 105 раз.

Ключевые слова: пигмент; оксид цинка; донорная добавка; галлий нитрат; легирование; электропроводность

DOI: 10.31857/S0044461821060049

Большие возможности практического применения ZnO связаны с его полупроводниковыми и пьезоэлектрическими свойствами, химической и термической стабильностью, большой шириной запрещенной зоны ( $E_{\rm g}$  от 3.37 до 3.94 эВ), высоким коэффициентом отражения в УФ- и видимой областях (не менее 0.9) и укрывистостью не более 140 г·м<sup>-2</sup> [1–3]. Интерес к изучению электропроводного пигментного ZnO обусловлен возможностью его использования в оптической и электронной технике (в газовых сенсорах и элементах солнечных батарей) [4], а также в составах различных композиционных и полимерных лакокрасочных материалов в качестве функционального пигмента [5]. Перспективным может считаться

применение электропроводного пигментного ZnO в изделиях ракетно-космической техники. Введение его в состав полимерных лакокрасочных покрытий позволит избежать проблем накопления заряда и электростатических разрядов, которые под действием заряженных частиц происходят на диэлектрических материалах внешней поверхности космических аппаратов [6, 7].

Повышение удельной электрической проводимости полупроводников, в том числе ZnO, достигается легированием — введением в их кристаллическую решетку точечных дефектов и (или) легирующих добавок. К известным методам легирования полупроводников относятся ионная имплантация, которая за-

ключается во введении добавки путем столкновения ускоренных ионов, имеющих высокую энергию, с поверхностными слоями кристаллов полупроводников; нейтронно-трансмутационное легирование, основанное на образовании легирующих атомов из атомов полупроводника в результате облучения нейтронами, однако наибольшее практическое применение благодаря простоте реализации, низкой стоимости и высокой производительности получило диффузионное легирование [8]. Диффузионное легирование основано на диффузии легирующих добавок в кристаллы полупроводников из газовой или жидкой фазы в растворах или расплавах. Диффузионное легирование полупроводников проводят как акцепторными (ионы щелочных металлов) с получением дырочной проводимости р-типа, так как донорными (переходные металлы, элементы подгруппы бора) добавками с получением электронной проводимости *n*-типа. Наилучшей легирующей добавкой для пигментного ZnO являются соединения трехвалентного галлия (Ga<sup>3+</sup>) [9]. Как правило, легирование пигментного ZnO добавками Ga<sup>3+</sup> проводят при высоких температурах 300–1500°C [10-12], однако при этих температурах происходит спекание кристаллов ZnO, что влечет за собой сильное увеличение его твердости и плотности [13]. Таким образом, высокотемпературный нагрев при легировании пигментного ZnO сильно затрудняет его практическое применение в качестве компонента для композиционных и лакокрасочных материалов [14].

Цель работы — разработка методики низкотемпературного синтеза электропроводного пигментного ZnO и исследование его свойств.

### Экспериментальная часть

Методика синтеза электропроводного пигментного ZnO основана на его легировании донорной добавкой Ga<sup>3+</sup>. При легировании трехвалентные атомы Ga частично замещают двухвалентные атомы Zn в поверхностных слоях кристаллитов ZnO. Из-за разницы валентностей атомов Zn и Ga появляются свободные электроны, вследствие чего электропроводность пигментного ZnO повышается.

В качестве исходного сырья использовались пигментный кристаллический порошок ZnO (цинковые белила марки БЦ0М, ч., ГОСТ 202–84 «Белила цинковые. Технические условия», ООО «Челябинский химический завод «Оксид») и кристаллический порошок  $Ga(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$  (ч., TУ 6-09-04-8–84, ООО «Завод редких металлов»).

Синтез электропроводного пигментного ZnO проводили в несколько стадий. Исходный пигментный

порошок ZnO нагревали при температуре 250°C в течение 2 ч. После остывания пигментного порошка ZnO до комнатной температуры его и кристаллический порошок Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O (0.4 мас%) в течение 10 мин гомогенизировали с использованием механической ступки Retsch RM 200, обеспечивающей непрерывное измельчение и истирание давлением и трением, а также интенсивное перемешивание. Полученную смесь нагревали при температурах 200—220°C в течение 2 ч.

Основными параметрами синтеза, определяющими свойства электропроводного пигментного ZnO, являлись концентрация легирующей донорной добавки и температура обработки. Определение концентрации легирующей донорной добавки проводили методами атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой ICAP-6300 Duo (Thermo Scientific) и масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой ELAN DRC-II (Perkin Elmer Corporation). Удельное объемное электрическое сопротивление (ру) порошков определяли с помощью интегрирующего прецизионного омметра Щ-34 (погрешность прибора — 0.05%) (ОАО «Краснодарский ЗИП»). Для контроля содержания примесей использовали ИК-Фурье-спектрометр VERTEX 70 с модулем комбинационного рассеяния RAM II (Bruker). Определение дисперсности проводили на анализаторе размеров частиц Mastersizer 2000 (Malvern Instruments).

## Обсуждение результатов

Предварительное термическое воздействие при 250°С в течение 2 ч позволяет в 6 раз снизить удельное объемное электрическое сопротивление пигментного ZnO благодаря снижению концентрации примесей (рис. 1). Термическое воздействие не влияет на размер частиц исходного порошка.

На ИК-спектре исходного пигментного ZnO (рис. 2, a) наблюдаются полосы поглощения при  $1100-600~{\rm cm^{-1}}$ , появление которых обусловлено наличием колебаний Zn—O ( $1100-600~{\rm cm^{-1}}$  [15]) и Zn—O—H ( $830-870~{\rm cm^{-1}}$  [16]). Пики в диапазоне  $1700-1500~{\rm cm^{-1}}$  соответствуют колебаниям ZnO—OH ( $1635~{\rm cm^{-1}}$  [17]),  ${\rm CO_3^{2-}}$  ( $1530~{\rm cm^{-1}}$  [18]),  ${\rm HCO_3^{-1}}$  ( $1635~{\rm cm^{-1}}$  [17]), адсорбированного  ${\rm CO_2}$  ( $1540-1650~{\rm cm^{-1}}$  [19]) и OH- ( $3700-3400~{\rm cm^{-1}}$  [15]). После термического воздействия На ИК-спектре ZnO (рис. 2,  $\delta$ ) фиксируется уменьшение интенсивности поглощения в областях  $1600-700~{\rm cm^{-1}}$ , что является следствием снижения содержания примесей.

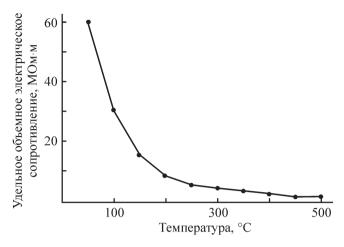


Рис. 1. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления пигментного ZnO от температуры предварительного нагрева.

Важным условием получения электропроводного пигментного ZnO является определение оптимальной концентрации легирующей донорной добавки. Низкая концентрация Ga<sup>3+</sup> не обеспечит образования достаточного количества свободных электронов — носителей зарядов в пигментном ZnO, и, как след-

ствие, пигмент не будет характеризоваться требуемым значением удельной объемной электрической проводимости.

Для определения оптимальной концентрации легирующей донорной добавки  $Ga^{3+}$  были изготовлены образцы электропроводного пигментного ZnO с концентрациями  $Ga^{3+}$  0.1–2.0 мас%.

Снижение удельного объемного электрического сопротивления пигментного ZnO в 10<sup>5</sup> раз происходит при введении легирующей донорной добавки в концентрации 0.4 мас% Ga<sup>3+</sup>, поэтому данная концентрация выбрана как оптимальная. При повышении концентрации легирующей донорной добавки происходит увеличение удельного объемного электрического сопротивления, что может являться следствием чрезмерной разупорядоченности в кристаллической структуре пигментного ZnO, вызванной образованием собственных точечных дефектов в результате гомогенизации и термической обработки [20]. Концентрация легирующей донорной добавки в образцах электропроводного пигментного ZnO сопоставима с расчетной концентрацией (см. таблицу).

На ИК-спектре электропроводного пигментного ZnO (рис. 3) отмечены колебания Zn—O (1100—

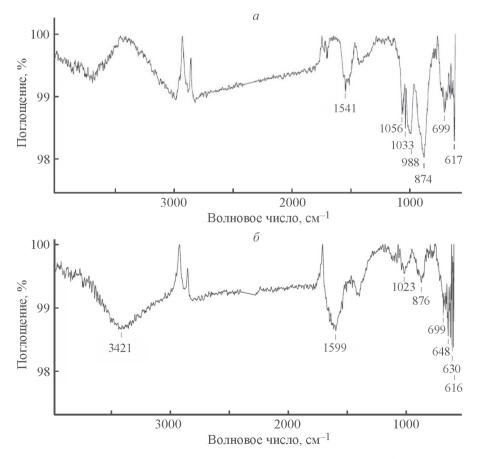


Рис. 2. ИК-спектры исходного (a) и после термического воздействия ( $\delta$ ) пигментного ZnO.

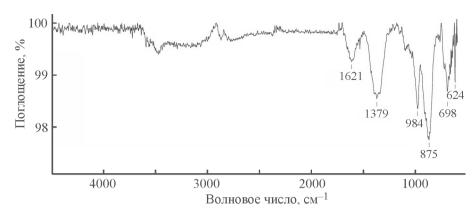


Рис. 3. ИК-спектр электропроводного пигментного ZnO.

Элементный состав образцов пигментного ZnO и электропроводного пигментного ZnO

Элемент	Исходный пигментный ZnO, мас%	Электропроводный пигментный ZnO, мас%
Mg	0.00003	0.00007
Al	0.00020	0.00030
Si	0.0029	0.0026
P	0.0018	0.0015
Ca	0.00001	0.00025
Fe	0.00020	0.00017
Cu	0.00015	0.00012
Ga	< 0.00001	0.38
Se	0.00006	0.00003
Ag	0.00007	0.00008
Cd	0.0005	0.0005
T1	0.0009	0.0009
Pb	0.0045	0.0040

 $\Pi$  р и м е ч а н и е. В таблице приведены элементы, количество которых превышает 0.00001 мас%.

 $600 \text{ см}^{-1}$  [15]), Ga—O (690, 671, 640 см<sup>-1</sup> [21]), ZnO—OH (1635 см<sup>-1</sup> [17]), OH<sup>-</sup> (3700–3400 см<sup>-1</sup> [15]) и адсорбированного CO<sub>2</sub> (1650–1540 см<sup>-1</sup> [19]).

#### Выводы

Получены и исследованы образцы электропроводного пигментного ZnO. Показано, что донорная добавка галлия 0.4 мас% Ga<sup>3+</sup> снижает удельное объемное электрическое сопротивление пигментного ZnO в 10<sup>5</sup> раз и оказывает существенное влияние на его состав и физико-химические свойства. Разработанная методика низкотемпературного синте-

за ZnO может иметь широкое научное и практическое применение для получения электропроводного пигмента, используемого в качестве функционального материала для композиционных и лакокрасочных материалов.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## Информация об авторах

Ващенков Илья Сергеевич, начальник группы отдела по разработке лакокрасочных материалов и покрытий АО «Композит»,

ORCID: http://orcid.org/0000-0001-9354-3829

Квасников Михаил Юрьевич, д.т.н., профессор Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева,

ORCID: http://orcid.org/0000-0002-1476-3442

## Список литературы

- [1] *Ginley D. S.* Handbook of Transparent Conductors. Boston: Springer, 2011. P. 193–263. http://doi.org/10.1007/978-1-4419-1638-9 7
- [2] *Ilican S., Caglar M., Caglar Y.* Sn doping effects on the electro-optical properties of sol gel derived transparent ZnO films. // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 256. P. 7204–7210. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.05.052
- [3] Klingshirn C., Fallert J., Zhou H., Sartor J., Thiele C., Maier-Flaig F., Schneider D., Kalt H. 65 years of ZnO research — old and very recent results // Phys. Status Solidi B. 2010. V. 247. N 6. P. 1424–1447. https://doi.org/10.1002/pssb.200983195
- [4] Семикина Т. В., Комащенко В. Н., Шмырева Л. Н. Оксидная электроника как одно из направлений

- прозрачной электроники // Электроника и связь. 2010. № 3. С. 20–28.
- [5] Hjiri M., El Mir L., Leonardi S. G., Pistone A., Mavilia L., Neri G. Al-doped ZnO for highly sensitive CO gas sensors // Sensors and Actuators B. 2014. V. 196. P. 413–420. https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.01.068
- [6] Хасаншин Р. Х., Новиков Л. С., Коровин С. Б. Исследования электростатических разрядов при облучении стекла К-208 электронами // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015. № 1. С. 88—93. https://doi.org/10.7868/S0207352815010114 [Khasanshin R. H., Novikov L. S., Korovin S. B. Study of electrostatic discharges upon the Electron irradiation of K-208 Glass // J. Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2015. T. 9. N 1. P. 81—86. https://doi.org/10.1134/S1027451015010115].
- [7] *Khasanshin R. H., Novikov L. S.* Structural changes of surfaces of spacecraft solar array protective glasses being irradiated by 20-keV electrons // Advances in Space Research. 2016. V. 57. P. 2187–2195. https://doi.org/10.1016/j.asr.2016.02.023
- [8] *Малютина-Бронская В. В., Залесский В. Б., Леонова Т. Р.* Электрические свойства пленок оксида цинка, легированных редкоземельными элементами // Докл. БГУИР. 2011. № 6 (60). С. 39–43.
- [9] Özgür Ü., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M. A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoç H. A comprehensive review of ZnO materials and devices // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. N 041301. P. 62–63. https://doi.org/10.1063/1.1992666
- [10] Serier H., Demourgues A., Gaudon M. Investigation of Ga Substitution in ZnO Powder and Opto-Electronic Properties // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 6853–6858. https://doi.org/10.1021/ic1000733
- [11] Li Y.-Q., Yong K., Xiao H.-M., Ma W.-J., Zhang G.-L., Fu S.-Y. Preparation and electrical properties of Gadoped ZnO nanoparticles by a polymer pyrolysis method // Matter Lett. 2010. V. 64. P. 1735–1737. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.04.026
- [12] Jang M. S., Ryu M. K., Yoon M. H., Lee S. H., Kim H. K., Onodera A., Kojima S. A study on the

- Raman spectra of Al-doped and Ga-doped ZnO ceramics // Curr. Appl. Phys. 2009. V. 9. P. 651–657. https://doi.org/10.1016/j.cap.2008.05.019
- [13] *Коновалов Д. В., Коробочкин В. В., Ханова Е. А.* Электрохимический синтез оксида цинка на переменном токе // Изв. Том. политехн. ун-та. 2003. Т. 306. № 5. С. 67–71.
- [14] Абдуев А. Х., Асваров А. Ш., Ахметов А. К., Зобов М. Е., Крамынин С. П. Изменение структуры и стехиометрии керамики оксида цинка в процессе спекания в открытой атмосфере // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. № 3. С. 42–49.
- [15] Boccuzzi F., Morterra C., Scala R., Zecchina A. Infrared spectrum of microcrystalline zinc oxide. Electronic and vibrational contributions under different temperature and environmental conditions // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. 1981. V. 77. P. 2059–2066. https://doi.org/10.1039/F29817702059
- [16] Boccuzzi F., Borello E., Zecchina A., Bossi A., Camia M. Infrared study of ZnO surface properties I. Hydrogen and deuterium chemisorption at room temperature // J. Catal. 1978. V. 51. P. 150–159. https://doi.org/10.1016/0021-9517(78)90288-9
- [17] Saussey J., Lavalley J.-C., Bovet C. Infrared study of CO<sub>2</sub> adsorption on ZnO. Adsorption Sites // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1982. V. 78. P. 1457–1463. https://doi.org/10.1039/F19827801457
- [18] Boccuzzi F., Borello E., Chiorino A., Zecchina A. IR detection of surface microscopic modes of microcrystalline ZnO // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 61. P. 617–619. https://doi.org/10.1016/0009-2614(79)87186-9
- [19] Keyes B. M., Gedvilas L. M., Li X., Coutts T. J. Infrared spectroscopy of polycrystalline ZnO and ZnO:N thin films // J. Cryst. Growth. 2005. V. 281. P. 297–302. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.04.053
- [20] Rao T. P., Kumar M. C. S. Physical properties of Gadoped ZnO thin films by spray pyrolysis // J. Alloys Compd. 2010. V. 506. P. 788–793. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.071
- [21] Hou Y., Zhang J., Zhengxin D., Wu L. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures // Powder Technol. 2010. V. 203. P. 440–446. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.06.004