

УДК 66.02

**О ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА ZnO-Bi₂O₃ СО СТРУКТУРОЙ
ЯДРО-ОБОЛОЧКА ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

**А.И. Циммерман, группа 5AM84, 1 курс магистратуры ОЭЭ ИШЭ
Ю.Л. Шаненкова, ассистент ОЭЭ ИШЭ**

Л.В. Осокина, аспирант ОЭЭ ИШЭ, группа А6-45, 3 год обучения
Национальный исследовательский Томский Политехнический университет
г. Томск

В нынешнем десятилетии наблюдается ощутимый рост интереса к наноматериалам, в частности к оксидам металлов, за счет уникальности их свойств и широких областей применения. Одним из таких материалов является оксид цинка, обладающий химической стабильностью и радиационной стойкостью [1]. ZnO является полупроводниковым материалом, что позволяет на его основе изготавливать варисторы, используемые в качестве клапанных элементов грозозащитных разрядников, для защиты силового оборудования электронных устройств, благодаря их нелинейности вольтамперных характеристик (ВАХ) [2-3]. Стоит отметить, что в классическом варисторе на основе ZnO используют примеси из различных оксидов металлов, например, оксида висмута (III) [3-4], добавление которого характеризуется исключительной нелинейностью ВАХ.

На сегодняшний день существует множество различных технологий получения нанодispersного оксида цинка ZnO. К наиболее распространённым методам синтеза относятся термическое разложение ацетата, золь-гель метод, химический и гидротермальный синтезы [1, 5]. Однако существующие методы синтеза ZnO обладают рядом недостатков: малая селективность процесса, присутствие трудноудаляемых соединений примеси, многостадийность и привлечение дополнительных ресурсов.

Известно, что в методе плазмодинамического синтеза (ПДС) на основе коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) (рисунок 1) исключены все из перечисленных недостатков, поэтому он может рассматриваться как альтернативный метод для получения материала на основе оксида цинка. Простота метода заключается в быстроте протекания процесса синтеза, кроме того, метод не требует предварительной подготовки основных прекурсоров – цинка и кислорода. Цинк поступает в плазму за счет электроэрозионного износа цинкового стержня и выносится в камеру-реактор, которая предварительно заполняется кислородом. Кроме того, канал формирования плазменной структуры (КФПС) можно заполнить дополнительными прекурсорами (например, висмутом), которые также поступают в плазменную структуру при иницировании дугового разряда. В данной работе проведены опыты по синтезу материала ZnO-Bi₂O₃. Металлический висмут Bi (чистота 99 %) в виде порошка со средним размером

частиц порядка 100 мкм массой 1,25 (опыт №1) и 2,50 г (опыт №2) закладывался в КФПС сильноточного разряда в начале ускорительного канала (УК) цинкового ствола КМПУ. При этом порошок Вi выполнял не только функцию прекурсора, но и функцию токопроводящей электровзрывающейся перемычки между центральным электродом и электродом-стволом, для инициирования дугового разряда в УК.

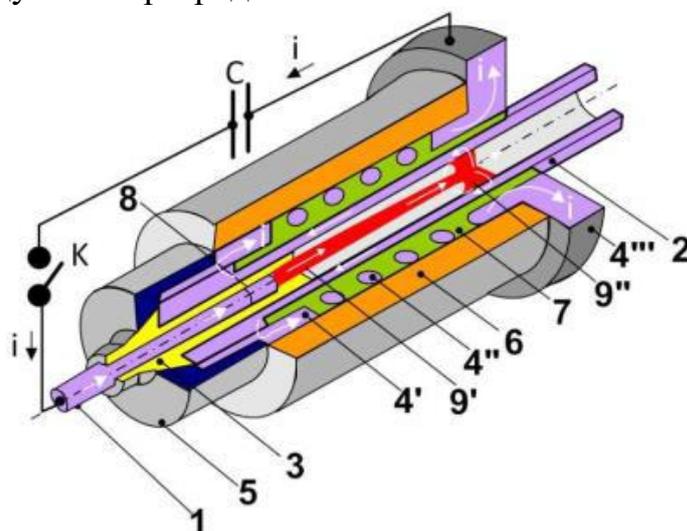


Рисунок 1 – Устройство коаксиального магнитоплазменного ускорителя:
 1 – центральный электрод; 2 – электрод-ствол; 3 – изолятор центрального электрода; 4 – индуктор (4' – контактный цилиндр, 4'' – соленоид, 4''' – контактный фланец); 5 – заглушка; 6 – корпус; 7 – изоляция; 8 – графитовый наконечник; 9 – плазменная структура сильноточного разряда (9' – плазменный жгут – Z-пинч, 9'' – круговая плазменная перемычка)

В начальный момент времени (при замыкании ключа К) по обозначенному стрелками контуру начинает протекать ток разряда конденсаторной батареи на индуктивную нагрузку, затем примерно через 20 мкс (рисунок 2) происходит возникновение дуговой стадии разряда, характеризующейся резким снижением сопротивления и напряжения на электродах ускорителя, а также синусоидальным нарастанием разрядного тока. При протекании дуги по УК происходит наработка основного материала – цинка, поступающий в плазменную структуру, в которой уже присутствует висмут, полученный из КФПС. После чего плазменная структура выносится в камеру, где вступает в плазмохимическую реакцию с кислородом. Сбор высокодисперсной фракции продукта производился после её полного осаждения из взвешенного состояния на стенки камеры-реактора.

Синтезированный материал исследовался методами рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD 7000S) и просвечивающей электронной микроскопии (Philips CM12).

На рисунке 3 приведены рентгеновские дифрактограммы (XRD-картины) продукта ПДС опыта 1 (а) и опыта 2 (б) и эталоны карточек оксида цинка и оксида висмута (III) (в). Результаты рентгеноструктурного анализа показали возможность получения плазмодинамическим методом

порошкообразного материала с содержанием фаз гексагонального ZnO и тетрагонального Bi_2O_3 , без примеси металлических фаз. Соотношение массового содержания кристаллических оксидных фаз можно регулировать путем изменения массы закладываемого висмута: при закладке Bi массой 1,25 г процентное содержание фаз $\text{ZnO}:\text{Bi}_2\text{O}_3$ составляет 95%:5%, при этом увеличивая массу закладки висмута в 2 раза $m_{\text{Bi}}=2,5$ г, возможно изменить соотношение фаз на 90%:10%, соответственно.

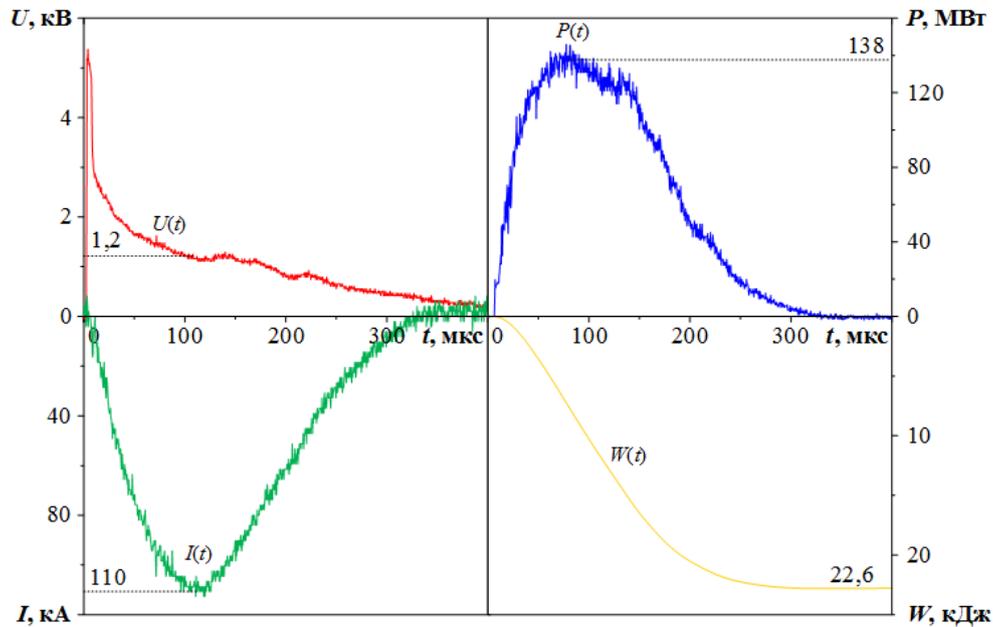


Рисунок 2 – Осциллограммы $U(t)$, $I(t)$, $P(t)$, $W(t)$ процесса синтеза

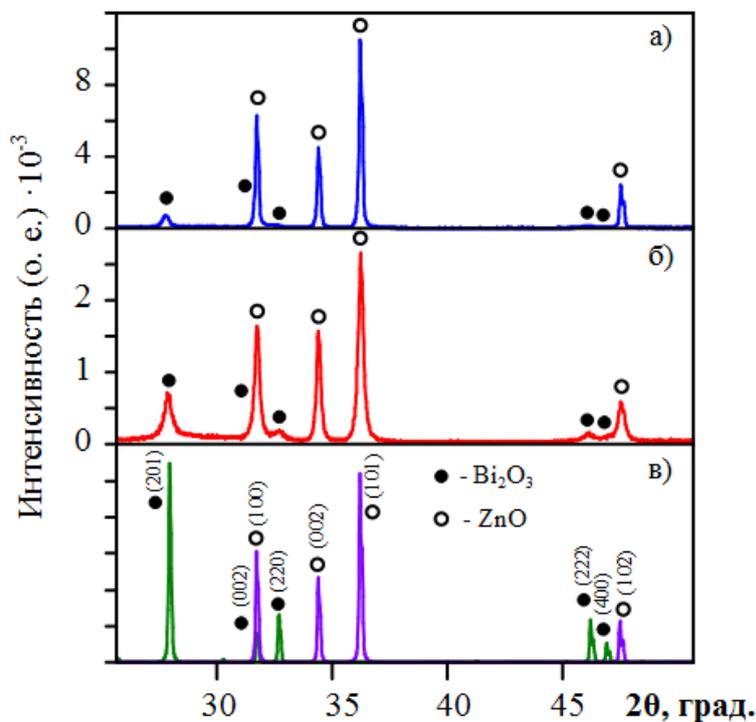


Рисунок 3 – XRD-картины синтезированного материала опыта №1 (а) и опыта №2 (б) в сравнении с эталоном (в)

Результаты просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) представлены на рисунке 4: а) опыт №1, б) опыт №2. На типичных светлопольных ТЕМ-изображениях порошкообразного материала ПДС (рисунок 4), видно, что материал содержит две кристаллические фазы ZnO и Bi_2O_3 , частицы имеют округлую форму. На светлопольном снимке а) частицы выделяются более высокой плотностью на просвет электронным пучком, а на соответствующей SAED видно лишь единичные точечные рефлексы, что обусловлено существенно большей плотностью частиц из-за наличия на них оболочки из высокоплотного оксида висмута Bi_2O_3 . На светлопольном снимке б) частицы содержат также две кристаллические фазы, эти данные в совокупности с наблюдаемой характерной округлой формой всех частиц в порошке с известным, согласно XRD, фазовым составом указывают на строение частиц как кристаллитов оксида цинка в оболочке из кристаллического оксида висмута (снимки a_3 и b_2).

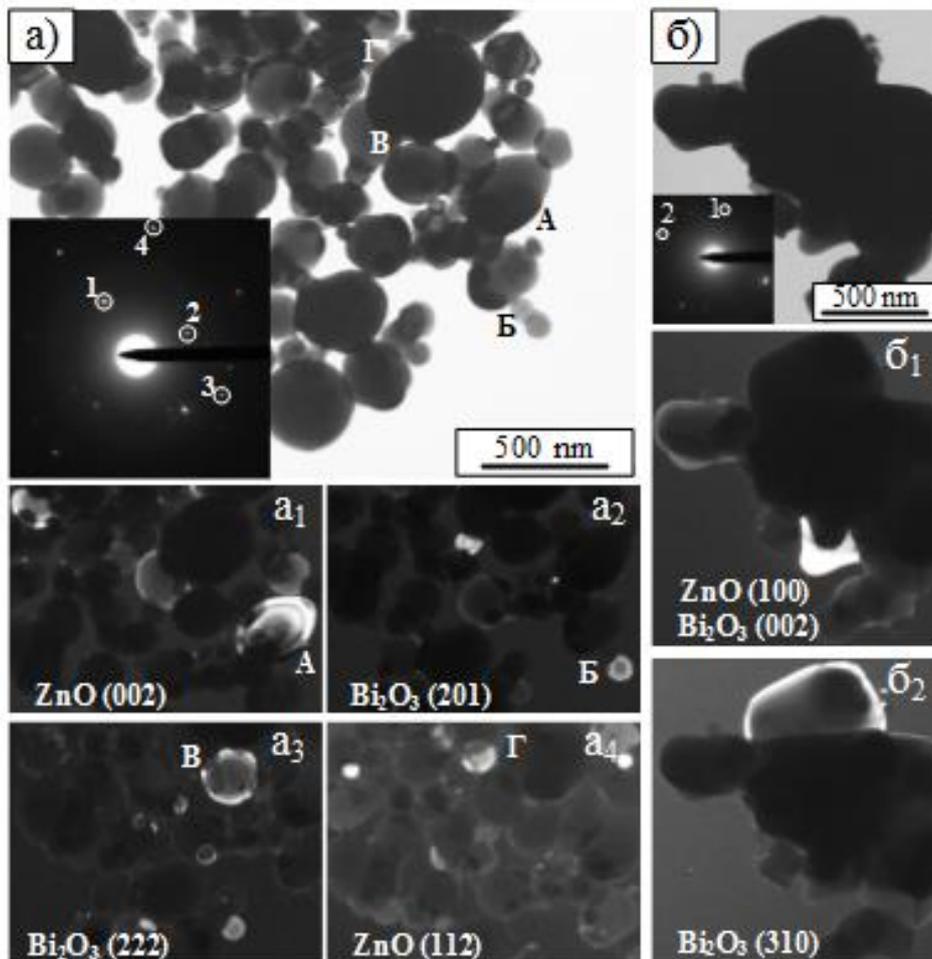


Рисунок 4 – Результаты просвечивающей электронной микроскопии синтезированного материала в опыте №1 (а) и в опыте №2 (б)

В работе показана возможность получения в одностадийном процессе ПДС нанодисперсного материала $\text{ZnO}+\text{Bi}_2\text{O}_3$ со структурой ядро-оболочка. Выявлено, что соотношение массового содержания кристаллических оксидных фаз можно регулировать путем изменения массы закладываемого висмута.

Анализ порошкообразного материала с помощью просвечивающей электронной микроскопии показал, что частицы имеют округлую форму со средним диаметром частицы не более 500 нм. В дальнейшем планируется получить керамические образцы с высокими нелинейными характеристиками.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-32-00115\18 от 23.03.2018.

Список литературы

1. Gu H., Yu L., Wang J., Yao J., & Chen, F. A sol-gel preparation of ZnO/graphene composite with enhanced electronic properties // *Materials Letters*. – 2017. – Т. 196. – С. 168-171.
2. Chen T., Zu H., Gao C., Ke C., Zhou D., Hu Y. & Fu Q. Preparation and electrical properties of ZnO-Bi₂O₃-based multilayer varistors with base metal nickel inner electrodes // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2017. – Т. 100. – №. 7. – С. 3024-3032.
3. Xiao X., Zheng L., Cheng L., Tian T., Ruan X. & Li G. Effect of Cr₂O₃ on the property and microstructure of ZnO–Bi₂O₃ varistor ceramics in different sintering temperature // *Ceramics International*. – 2015. – Т. 41. – С. S557-S562.
4. Bai H., Li S., Zhao Y., Xu Z., Chu R., Hao J. & Li G. Influence of Cr₂O₃ on highly nonlinear properties and low leakage current of ZnO–Bi₂O₃ varistor ceramics // *Ceramics International*. – 2016. – Т. 42. – №. 9. – С. 10547-10550.
5. Deshmukh P. R., Sohn Y., Shin W. G. Chemical synthesis of ZnO nanorods: investigations of electrochemical performance and photo-electrochemical water splitting applications // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Т. 711. – С. 573-580.