

Получение и некоторые особенности окисления наносистем Zn

В.М. Латышев*, А.С. Корнющенко, В.И. Перекрестов

Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина

(Получено 12.02.2013; опубликовано online 29.11.2014)

Изучены закономерности формирования наносистем цинка посредством конденсации слабонерасыщенных паров в высококачественной инертной среде при варьировании таких технологических параметров, как мощность разряда магнетронного распылителя и давление рабочего газа (Ar). При помощи рентгенофазового анализа и РЭМ-исследований установлено, что наиболее тонкие и взаимосвязанные нанонити цинка формируются при давлении рабочего газа 12 Па и мощности разряда магнетронного распылителя 30 Вт. Показано, что процессы окисления наносистем цинка с максимально возможным сохранением морфологии исходных структур возможны при использовании в качестве окислительной среды смеси газов CO₂ и O₂.

Ключевые слова: Нанонити, Наносистемы, Цинк, Оксид цинка, Окисление, Магнетронное распыление, Пересыщение, Zn, ZnO.

PACS numbers: 81.15.Cd, 81.05.Bx, 81.05.Dz

1. ВВЕДЕНИЕ

Нитевидные наноструктуры цинка и оксида цинка имеют большой потенциал применения в качестве катализаторов [1, 2], чувствительных элементов различных сенсоров [3], электродов в гальванических элементах питания [4, 5] и в солнечных батареях на красителях [6]. При этом существенным достоинством нитевидных структур является высокое значение отношения площади поверхности к объему. Кроме этого, наиболее тонкие нанонити представляют собой одномерные структуры, в которых проявляются размерные эффекты, что существенно влияет на свойства материалов. Так у структур, состоящих из цинковых нанонитей обнаружено аномально высокое для металлов значение термоЭДС, отличная от металлического температурная зависимость сопротивления, а также аномальные магниторезистивные свойства [7].

Ранее цинковые нанонити были получены газотранспортным [8-11], плазменно-дуговым [12], электрохимическим [13-14] и магнетронным [15] методами осаждения. Однако существенный разброс по толщинам и наличие большого числа достаточно толстых нанонитей цинка полученных при магнетронном распылении [15] свидетельствует о необходимости усовершенствования этой технологии.

Известны работы, в которых нитевидные структуры оксида цинка получали путем окисления чистого цинка [16-18]. Следует отметить, что в таких экспериментах начальная морфология конденсатов была не нитевидной, и формирование нитей происходило непосредственно в процессе окисления. С другой стороны в работе [19] проводилось окисление цинковых нанонитей в атмосфере воздуха. Однако полученные в этом случае структуры ZnO сильно отличались от исходных. Соответственно вопрос о возможности "мягкого" окисления, при котором сохраняется морфология конденсатов, остается открытым.

Учитывая изложенное выше, цель настоящей работы состоит в выявлении оптимальных условий формирования системы взаимосвязанных цинковых нанонитей посредством магнетронного распыления, а

также определение условий окисления полученных наносистем, при которых максимально сохраняется исходная морфология конденсатов цинка.

2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для осаждения цинковых нанонитей нами был использован метод магнетронного распыления на постоянном токе. Подложки из лабораторного стекла располагались на нагреваемом подложкодержателе напротив распыляемой цинковой мишени. Для минимизации влияния остаточных химически активных газов на процесс формирования наносистем, рабочий газ (Ar) подвергался глубокой очистке по методике [20].

Из анализа опубликованных ранее экспериментальных результатов [8-15], необходимо сделать вывод о том, что при уменьшении значения пересыщения паров цинка над ростовой поверхностью в сформированных при этом конденсатах наблюдается переход от скопления микрочастиц к нитевидным структурам. В этой связи для достижения поставленной нами цели было использовано формирование цинковых структур в окрестности термодинамического равновесия.

Относительное пересыщение, определяющее степень приближения системы к термодинамическому равновесию, можно выразить в виде

$$\xi = (n - n_e) / n_e, \quad (1)$$

где n и n_e – соответственно текущая и равновесная концентрации атомов вещества непосредственно над поверхностью роста. В этой связи, снижение пересыщения достигалось повышением равновесной или снижением текущей концентраций. Повышение равновесной концентрации можно достигнуть повышением температуры подложки, а снижение текущей концентрации – повышением давления рабочего газа, и снижением мощности разряда. Следуя вышесказанному при получении цинковых нитевидных структур, мы использовали повышенные давления рабочего газа 5 ÷ 15 Па и пониженные мощности разряда

* latyshev.mail@ya.ru

10 ÷ 30 Вт.

Окисление проводилось в вакуумной установке, основным элементом которой является кварцевая трубка с резистивным нагревателем. В трубку помещался цинковый образец, после чего производилась откачка атмосферы до давления около 1 Па. Затем напускался требуемый газ и включался нагреватель, стимулирующий процесс окисления.

В качестве подложек использовалось лабораторное стекло, а структура и фазовый состав конденсатов исследовались при помощи РЭМ и дифракции рентгеновских лучей.

3. ОПИСАНИЕ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Прежде всего, на основании анализа структур полученных конденсатов цинка была установлена оптимальная температура осаждения $T_c \sim 150^\circ\text{C}$. Более низкие температуры подложки снижают равновесное давление паров цинка, что приводит к повышению значения пересыщения над ростовой поверхностью и к укрупнению структурных фрагментов. Более высокие – снижают скорость роста конденсата. Так при $T_c = 200^\circ\text{C}$ на поверхности подложки признаки конденсации Zn отсутствовали.

На рис. 1 приведены РЭМ-изображения полученных конденсатов цинка. С повышением давления аргона (P_{Ar}) от 5 Па до 12 Па уменьшается толщина нанонитей соответственно от 100-300 нм до 60-150 нм (рис. 1а, б). Наряду с этим повышение мощности разряда магнетронного распылителя (P_w) от 20 Вт до 30 Вт не оказывает на морфологию заметного влияния, а при повышении P_{Ar} до 15 Па и неизменности P_w происходит формирование структуры, состоящей из нанонитей и частичек неправильной формы (рис. 1в).

Рентгено-дифракционные исследования показали, что все полученные конденсаты состоят из поликристаллического гексагонального цинка без каких-либо примесных фаз (рис. 2а).

Переход к росту более тонких и однородных по толщине нанонитей при изменении P_{Ar} от 5 до 12 Па объясняется уменьшением длины свободного пробега распыленных атомов цинка, что вследствие их рассеяния снижает концентрацию конденсируемых атомов. Результатом наблюдаемого при этом снижения пересыщения и является рост более тонких и однородных по толщине нанонитей. Также, при увеличении P_{Ar} усредняется энергия распыленных атомов [21], что повышает стационарность процесса конденсации, а также оказывает влияние на толщинную однородность нанонитей.

Отдельно следует отметить эксперименты, в которых давление аргона и мощность разряда оставались неизменными (12 Па, 30 Вт), а изменялась температура подложкодержателя. Уменьшение T_c всего на 10°C приводило к такому снижению пересыщения, при котором сформированная структура была близка к структуре, представленной на рис. 1а. В свою очередь повышение T_c на 10°C подавляло рост нанонитей и приводило к формированию структуры, изображенной на рис. 1с. Следовательно, температура подложки является крайне чувствительным параметром осаждения при получении наноструктур.

Очевидно, что для образования нитевидных структур необходимо создать условия, при которых скорость

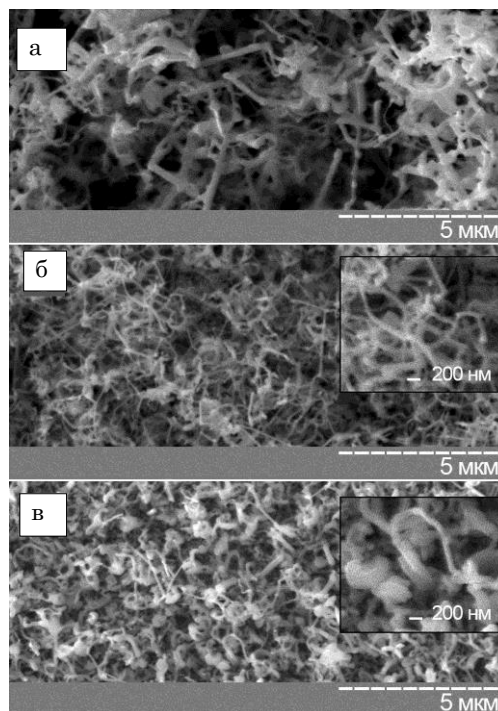


Рис. 1 – Морфология поверхности цинковых образцов, полученных при 5 Па (а), 12 Па (б), 15 Па (в), мощности разряда 30 Вт, и времени осаждения 3 ч.

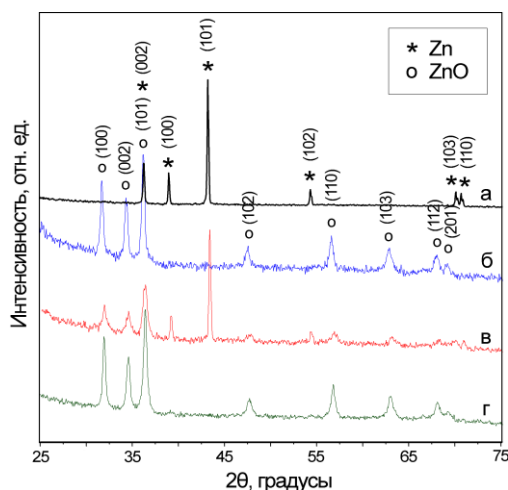


Рис. 2 – Рентгенограммы не окисленных (а) и окисленных цинковых наносистем в атмосфере O_2 (б), CO_2 (в) и смеси 90% $\text{CO}_2 + 10\% \text{O}_2$ (г)

роста структурных фрагментов конденсата в одном направлении будет существенно выше, чем в других. Для пар-жидко-кристаллического механизма это условие реализуется с помощью создания пересыщенного раствора конденсируемого вещества в капле расплава [22]. В нашем случае реализован механизм роста пар-кристалл, основанный на разных скоростях роста в различных кристаллографических направлениях. Подобный селективный рост определяется различием энергий десорбции адатомов на различных кристаллографических плоскостях Zn. Причем проявление подобной селективной застройки кристаллографических плоскостей с максимальной энергией десорбции возможно при конденсации вещества в окрестности термодинамического равновесия [23, 24].

Для исследования процессов окисления в качестве прекурсоров мы использовали образцы, структура которых представлена на рис. 3а. Первая серия экспериментов была проведена с использованием чистого кислорода при его давлениях $P_{O_2} \sim 10^3, 2 \cdot 10^4$ и $5 \cdot 10^4$ Па, и температурах $T_r \sim 300, 350$ и 400 °С. Все окисленные образцы исходя из данных рентгеноструктурных исследований состоят только из гексагонального ZnO (рис. 2б). Отсутствие цинковой фазы указывает на полное окисление Zn.

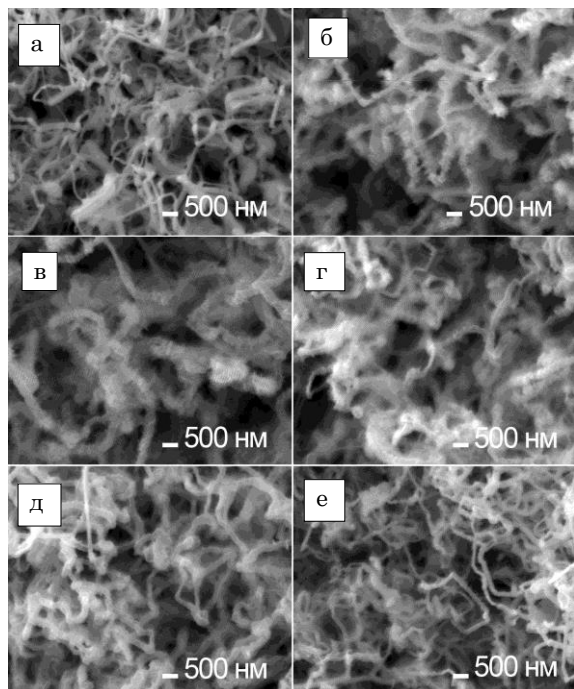


Рис. 3 – Структурно-морфологические характеристики конденсатов цинка и их оксидов (а – структура исходных конденсатов Zn; б – $P_{O_2} = 10^3 \div 2 \cdot 10^4$ Па, $T_r = 300 \div 350$ °С; в – $P_{O_2} = 10^3 \div 2 \cdot 10^4$ Па, $T_r = 400$ °С; г – $P_{O_2} = 5 \cdot 10^4$ Па, $T_r = 300 \div 350$ °С; д – $P_{O_2} = 5 \cdot 10^4$ Па, $T_r = 400$ °С; е – после окисления в смеси 90 % CO_2 + 10 % O_2 при 380 °С.

При этом нами установлено, что при более низких давлениях кислорода (10^3 и $2 \cdot 10^4$ Па) и более низких T_r (~300-350 °С) морфология окисленных образцов остается более близкой к исходной морфологии чистого цинка (рис. 3б). С повышением температуры до 400 °С в окисленной структуре присутствуют лишь наиболее толстые нити (рис. 3в). Однако, противоположная картина наблюдается при окислении системы цинковых нанонитей в атмосфере O_2 при повышенном давлении $5 \cdot 10^4$ Па. Так при температуре в 400 °С (рис. 3е) в окисленных образцах сохраняется заметно большее количество нитей чем при 300 °С (рис. 3г), т. е., при более низких температурах окисления морфология образцов изменяется сильнее, чем при высоких. Можно предположить, что механизмы подобных процессов определяются различной скоростью окисления образцов. Так как в процессе окисления происходит переход от металлической фазы к полупроводниковой, по изменению сопротивления образцов можно судить о скорости их окисления. Для этого мы измеряли сопротивление образцов в автоматическом режиме, присоединив к их поверхности позолоченные молибденовые контакты. Из рис. 4 следует, что окис-

ление в атмосфере кислорода при температуре 400 °С проходит примерно в сорок раз быстрее, чем при 300 °С.

Известно, что нанонити цинка могут частично окисляться в атмосфере чистого CO_2 при низких температурах (~25-100 °С) [25, 26]. При этом формируется поверхностный слой толщиной до 15 нм, состоящий из аморфного углерода и поликристаллического оксида цинка. Основываясь на вышеизложенном наши следующие эксперименты были нацелены на проверку возможности полного окисления цинковых нанонитей в атмосфере CO_2 . Для этого цинковые образцы длительное время окислялись в атмосфере CO_2 при 420 °С. Однако по данным рентгеноструктурных исследований (рис. 2е) во всех образцах присутствует достаточно большое количество поликристаллического цинка, что свидетельствует о невозможности полного окисления цинковых нанонитей в атмосфере чистого CO_2 .

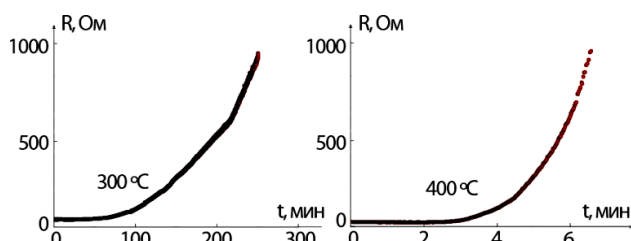


Рис. 4 – Изменение сопротивления образцов во время окисления в атмосфере кислорода ($5 \cdot 10^4$ Па) при разных температурах

Наряду с этим, используя смесь 90 % CO_2 и 10 % O_2 , а также температуру окисления 380 °С были получены структуры (рис. 3е) морфология которых оставалась достаточно близкой к исходной (рис. 3а), а фазовый состав соответствовал гексагональному ZnO (рис. 2г).

4. ВЫВОДЫ

Используя метод магнетронного распыления на постоянном токе были получены конденсаты цинка состоящие из взаимосвязанных нанонитей со средним диаметром ~100 нм и с незначительным толщинным разбросом. При этом, отклонение параметров осаждения от оптимальных ($P_{Ar} = 12$ Па, $P_w = 30$ Вт и $T_c = 150$ °С) в сторону больших пересыщений приводит к утолщению нитей и к увеличению разброса их диаметров, а отклонение в сторону меньших пересыщений снижает скорость осаждения без существенных изменений толщины нитей.

Установлено, что окисление в атмосфере O_2 при разных давлениях и температурах приводит к разрушению большинства самых тонких нитей. Наиболее приемлемые результаты при окислении в кислороде были получены при $T_r = 400$ °С и $P_{O_2} = 5 \cdot 10^4$ Па. В этом случае количество нитей остается достаточно большим, а их средний диаметр существенно увеличивается.

Окисление в чистом CO_2 не позволяет получить образцы, которые полностью состояли бы из ZnO. При этом окисление в смеси 90 % CO_2 и 10 % O_2 приводит к полному окислению цинка с минимальными изменениями морфологии исходных конденсатов.

Preparation of Zn Nanosystems and Some Peculiarities of Their Oxidation

V.M. Latyshev, A.S. Kornyushchenko, V.I. Perekrestov

Sumy State University, 2, Rimsky Korsakov Str., 40007 Sumy, Ukraine

The peculiarities of the zinc nanosystem formation by means of the low saturated vapor condensation in the high-clean inert medium with the variation of technological parameters, such as the magnetron sputtering discharge power and the plasma-forming gas pressure (Ar) have been studied. By means of the XRD- and the SEM-studies it is determined that the most thin and interconnected zinc nanowires are generated under the plasma-forming gas pressure of 12 Pa and the magnetron sputtering discharge power of 30 W. It is shown that the zinc nanosystem oxidation processes with the most possible preservation of the morphology of the initial structures are possible due to the use of CO₂ and O₂ gas mixture as an oxidizing medium.

Keywords: Nanowires, Nanosystems, Zinc, Zinc oxide, Oxidation, Magnetron sputtering, Saturating, Zn, ZnO.

Отримання та деякі особливості окислення наносистем Zn

В.М. ЛАТИШЕВ, А.С. КОРНЮЩЕНКО, В.І. ПЕРЕКРЕСТОВ

Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна

Вивчені закономірності формування наносистем цинку при конденсації слабо пересичених парів у високочистому інертному середовищі при варіюванні таких технологічних параметрів, як потужність розряду магнетронного розпилювача та тиск робочого газу (Ar). За допомогою рентгенофазового аналізу і РЕМ-досліджень з'ясовано, що найбільш тонкі та взаємозв'язані нанонитки цинку формуються при тиску робочого газу 12 Па і потужності магнетронного розпилювача 30 Вт. Показано, що процеси окислення наносистем цинку з максимально можливим збереженням морфології вихідних структур можливі при використанні в якості окислювального середовища суміші газів CO₂ і O₂.

Ключові слова: Нанонитки, Наносистеми, Цинк, Оксид цинку, Окислення, Магнетронне розпилення, Пересичення, Zn, ZnO.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. T.J. Kuo, C.N. Lin, C.L. Kuo, *Chem. Mat.* **19**, 5143 (2007).
2. K. Wegner, H.C. Ly, R.J. Weiss, S.E. Pratsinis, A. Steinfeld, *Int. J. Hydrogen Energ.* **31**, 55 (2006).
3. A. Wei, L. Pan, W. Huang, *Mater. Sci. Eng. B* **176**, 1409 (2011).
4. X.H. Huang, X.H. Xia, Y.F. Yuan, F. Zhou, *Electrochim. Acta* **56**, 5137 (2011).
5. X.G. Zhang, *J. Power Sources* **163**, 591 (2006).
6. A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **110**, 6595 (2010).
7. J.P. Heremans, C.M. Thrush, D.T. Morelli, M.C. Wu, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 7 (2003).
8. X. Wen, Y. Fang, S. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 3562 (2005).
9. A. Khan, M.E. Kordesch, *Physica E* **33**, 88 (2006).
10. Y.J. Chen, B. Chi, H.Z. Zhang, H. Chen, Y. Chen, *Mater. Lett.* **61**, 144 (2007).
11. J. Li, X. Chen, *Solid State Commun.* **131**, 769 (2004).
12. R. Cong, Q. Wang, J. Zhang, J. Wang, Y. Xu, Y. Jin, Q. Cui, *Mater. Chem. Phys.* **129**, 611 (2011).
13. C. Fournier, F. Favier, *Electrochem. Commun.* **13**, 1252 (2011).
14. D. Pradhan, S. Sindhvani, K.T. Leung, *J. Phys. Chem. C* **113**, 15788 (2009).
15. S. Kim, M.C. Jeong, B.Y. Oh, W. Lee, J.M. Myoung, *J. Cryst. Growth* **290**, 485 (2006).
16. W.K. Tan, K.A. Razak, K. Ibrahim, Z. Lockman, *J. Alloys Compd.* **509**, 6806 (2011).
17. A. Sekar, S.H. Kim, A. Umar, Y.B. Hahn, *J. Cryst. Growth* **277**, 471 (2005).
18. S. Ren, Y.F. Bai, J. Chen, S.Z. Deng, N.S. Xu, Q.B. Wu, S. Yang, *Mater. Lett.* **61**, 666 (2007).
19. A.V. Maciel, W. da Nova Mussel, V.M.D. Pasa, *Mater. Sci. Appl.* **1**, 279 (2010).
20. В.И. Перекрестов, С.Н. Кравченко, *ИТЭЭ* **3**, (2002).
21. А.А. Мокренко, Ю.А. Косминская, В.И. Перекрестов, *Ж. нано-електрон. фіз.* **2** No 3, 40 (2010).
22. N. Wang, Y. Cai, R.Q. Zhang, *Mater. Sci. Eng. R* **60**, 1 (2008).
23. V.I. Perekrestov, A.I. Olemskoi, Y.O. Kosminska, A.A. Mokrenko, *Phys. Lett. A* **373**, 37 (2009).
24. V.I. Perekrestov, Yu.O. Kosminska, A.A. Mokrenko, I.N. Kononenko, A.S. Kornyushchenko, *Vacuum* **86**, 111 (2011).
25. Q. Li, K.W. Kwong, D. Ozkaya, D.J.H. Cockayne, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 186102 (2004).
26. K.W. Kwong, Q. Li, *J. Appl. Phys.* **98**, 024301 (2005).