

УДК 539.21; 66.091; 661.847.9

ISSN 1729-4428

П.П. Горбик, І.В. Дубровін, М.М. Філоненко
**Хімічний метод одержання нанокристалічних текстурованих
плівок оксиду цинку**

*Інститут хімії поверхні Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, м. Київ, 03680, Тел.: (044)444 96 21, E-mail: mfilonenko@ukr.net*

Повідомляється про низькотемпературний безвакуумний синтез нанокристалічних плівок оксиду цинку піролізом аерозолей розчину хлориду цинку. Досліджено діаграму плавкості системи $ZnCl_2-ZnO$ в області малих концентрацій оксиду, морфологію отриманих плівок.

Ключові слова: синтез, нанокристалічні плівки, оксид цинку, діаграма плавкості, піроліз аерозолей.

Стаття постуила до редакції 13.07.2003; прийнята до друку 07.06.2004.

I. Вступ

В останні десятиліття сформувався новий науково-технічний напрямок, пов'язаний з вивченням властивостей речовини в нанорозмірному стані та їх практичним використанням [1]. Застосування нових наноматеріалів найрізноманітніше: в хімії – нові каталітичні та сенсорні системи, отримання сполук нанокомпозитів з новим комплексом раніше невідомих властивостей; у фізиці – створення матеріалів для електроніки, структур з нанометровою геометрією для запису інформації, перетворювачів енергії електромагнітного випромінювання тощо [2]. Актуальною проблемою сучасного матеріалознавства є розробка і вдосконалення економічних та відтворюваних методик отримання напівпровідникових нанокристалічних плівок з контрольованими та наперед заданими властивостями. Широкого застосування на практиці набули напівпровідники із змішаним ковалентно-іонним зв'язком класу сполук типу $A^{II}B^{VI}$. З них важливе місце посідає оксид цинку завдяки унікальним п'єзо- і фотоелектричним, електро- та фотолюмінісцентним властивостям [3].

Для одержання плівок ZnO використовують різні методи, наприклад магнетронного розпорощення [4], золь-гель технології [5] тощо. Однак на сьогодні не вирішено багато технологічних задач, пов'язаних з отриманням нанокристалічних плівок оксиду цинку з заданими властивостями, зокрема, на профільованих підкладках, які мають відносно низькі температури плавлення.

II. Мета роботи

Метою роботи було вивчення фізико-хімічних умов формування полікристалічних наноструктурних плівок ZnO методом піролізу аерозолей водних розчинів хлориду цинку.

III. Методика експерименту

Для одержання плівкових покриттів ZnO використовували водний розчин хлориду цинку з концентрацією $1 \div 0,1$ М. Диспергування розчину проводилося за допомогою спеціально розробленого ультразвукового (УЗ) диспергатора, що працює на

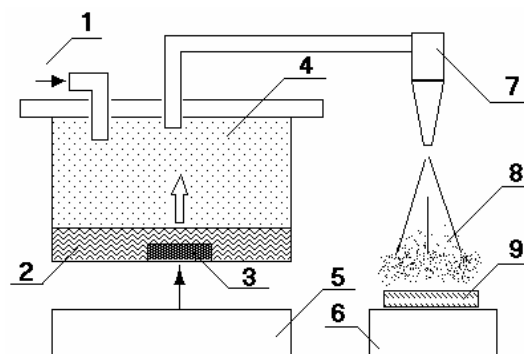


Рис. 1. Блок-схема установки синтезу оксидних покриттів методом піролізу аерозолей (1 – потік газу-переносника аерозолі; 2 – розпилований розчин; 3 – УЗ диспергатор; 4 – аерозоль; 5 – УЗ генератор; 6 – нагрівник; 7 – форсунка; 8 – потік аерозолі; 9 – підкладка).

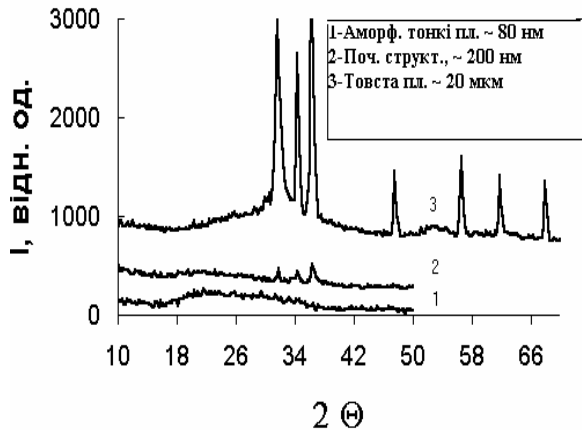


Рис. 2а. Дифрактограми плівок різної товщини.

частоті 2,64 МГц. Транспорт аерозолу здійснювався потоком повітря чи кисню при кімнатній температурі. Дисперсія розмірів часток аерозолу становила 0,1-5 мкм.

Блок-схема експериментальної установки зображена на рис. 1.

В якості підкладок використовувалися профільовані поверхні кремнію та скляні пластинки з прозорим електропровідним покриттям. Підкладки закріплювалися в зоні реактора, що дозволяє стабілізувати температуру з точністю $\pm 0,5$ К. Технологічні операції при одержанні покриття проводилися як у єдиному циклі, без виносу зразків з реактора. Процес напорошення, разом з перетворенням у цинк-оксид вмістить покриття може бути повторений для одержання необхідних властивостей покриття, таких як градієнт провідності, варіації структури та інших.

Хімічний склад і морфологію плівок вивчали за допомогою растрового електронного мікроскопа з рентгеновським спектральним аналізатором типу ICXA-733, Digital Instruments NanoScope і ексцетрометра JAMP-10S фірми JEOL. Дослідження структури і фазового складу матеріалів проводили за допомогою рентгеновського дифрактометра ДРОН-3М (випромінювання $\text{Cu } K_{\alpha}$). Дослідження електричного опору (R) проводили за чотириконтактною методикою.

IV. Експеримент і обговорення результатів

Одержання функціональних полікристалічних плівкових покриттів на профільованих підкладках, що мають низькі температури плавлення (скло), має ряд труднощів у зв'язку з високою температурою плавлення і низькою леткістю оксиду цинку. Виявилось, що методика одержання оксидного покриття методом окислення попередників – халькогенідів, що мають низький тиск насичуючої пари [6] – має ряд істотних недоліків. По-перше, спрямованість вакуумного напорошення не дозволяє

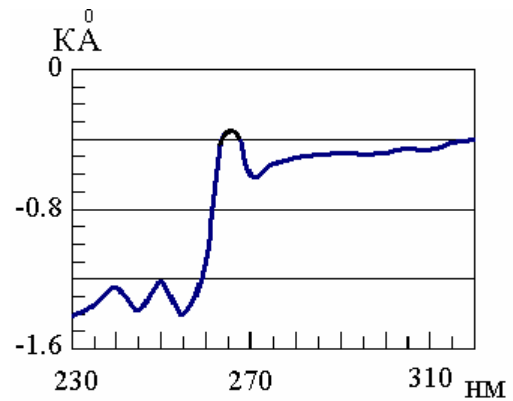


Рис. 2б. Профіль ступені, що отримана хімічним травленням плівки оксиду цинку.

одержувати покриття однорідне по товщині на профільованих підкладках і, по-друге, при створенні катодолюмінесцентних комірок було помічено, що тонкі плівки, які використовуються як катод, мають слабку емісію. Це могло бути викликане утворенням на початкових стадіях росту метастабільної, не характерної для ZnO кубічної модифікації [1], яка володіє слабким п'єзоефектом, або тим, що низькотемпературне окислення тонких покриттів попередника призводить до утворення аморфної плівки. Ефект аморфізації кристалічної плівки попередника пов'язаний, очевидно, з порушенням структури покриття при окисненні, а також необхідністю відводу газоподібних продуктів із зони реакції. Рентгеновські дослідження структури в залежності від товщини покриття показали, що плівки отримані даною методикою тонші ніж ~ 200 нм рентгеноаморфні (рис. 2а). На профілограмі (рис. 2б) зображена сходинка, отримана травленням рентгеноаморфної плівки товщиною ~ 80 нм (дифрактограма 1). Видно, що на дифрактограмах плівок різної товщини (2,3 рис. 2а) присутній триплет, характерний для гексагональної модифікації ZnO. Структурування відбувається, очевидно, лише при збільшенні товщини, температури, тривалості термічної обробки плівки і пов'язано з мінералізацією. На підставі цього можуть бути зроблені висновки про те, що для утворення кристалічних нанорозмірних плівок синтез необхідно проводити в близьких до рівноважних умовах. При низьких температурах це можна здійснити, наприклад, формуючи плівку з розчину-розплаву чи методом хімічних транспортних реакцій.

Пропонується методика синтезу тонких полікристалічних плівок оксиду цинку, яка базується на використанні методу піролізу аерозолей водного розчину хлориду цинку. Так, використання галогеніду може сприяти утворенню тимчасового легкоплавкого рідкого шару розчину-розплаву оксиду в хлориді цинку, який утворився в результаті гідролізу хлориду цинку при високій температурі. З розчину-розплаву при випаровуванні леткого галогеніду буде кристалізуватися при відносно

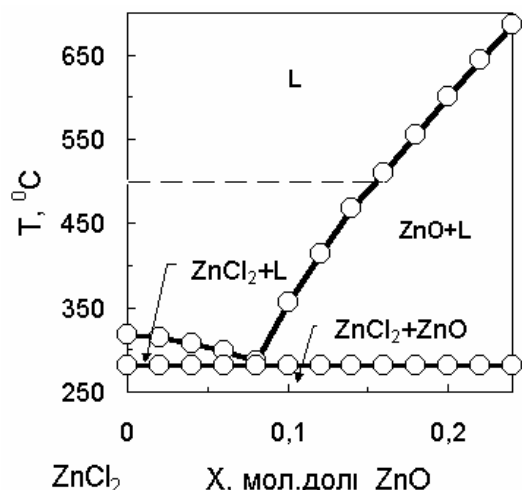


Рис. 3. Фрагмент діаграми плавкості системи $ZnCl_2$ - ZnO .

низькій постійній температурі полікристалічна плівка оксиду цинку. Товщина плівки буде залежати від глибини гідролізу хлориду цинку при контакті крапель аерозолу з нагрітою підкладкою, що у свою чергу залежить від її температури. Ступінь виходу оксиду цинку може бути підвищена також із введенням у вихідний розчин рідкого окислювача (перекису водню) чи з використанням кисню як газу переносника аерозолу.

За допомогою диференціального термічного (ДТА) і рентгенофазового аналізів (РФА) був визначений характер взаємодії компонентів у системі $ZnCl_2$ - ZnO в області концентрацій оксиду цинку 0-25 мол.%. Діаграма T - x – плавкості цих сполук відноситься до евтектичного типу (рис. 3). Розчинність хлориду в оксиді цинку за даними РФА й оже-спектроскопії не перевищує $x = 0,01$ при температурі евтектики.

Видно, що існує значний концентраційний інтервал необмеженої розчинності сполук у розплавленому стані при відносно низьких температурах. При температурі $500^{\circ}C$ (температурі підкладки) він рівний ~ 16 мол.% ZnO . При транспорті крапель аерозолу на нагріту підкладку на початковій стадії відбувається випаровування води з частковим гідролізом хлориду цинку й утворенням розплаву $Zn(Cl_2)_xO_{1-x}$, що добре змочує підкладку (малий кут сформований рідким попередником при контакті з підкладкою). Так як система є відкритою, витримка при постійній температурі, завдяки наявності високої леткості хлориду цинку, призводить до зменшення його кількості в розплаві ($x \rightarrow 0$). При цьому, коли фігуративна точка суміші досягає кривої первинної кристалізації оксиду цинку, відбувається гетерогенне зародження кристалів оксиду цинку на скляній підкладці і починається кристалізація плівкового покриття. Склад рідкої фази протягом усього часу кристалізації залишається

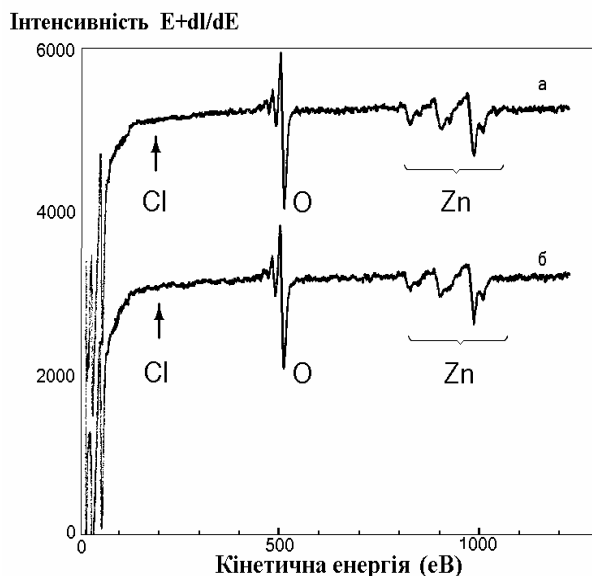


Рис. 4. Оже спектри поверхні плівки оксиду цинку (а) і на глибині 60 нм (б).

постійним, змінюється тільки її кількість. Так як процес зміни складу покриття – попередника протікає в часі, за рахунок повільного випару $ZnCl_2$ зародження і кристалізація носять відносно рівноважний характер, не виникає значних перенасичень.

Оптимальні результати були отримані при концентрації вихідних розчинів хлориду цинку 0,1 М. Термічний і часовий режим процесу формування кристалічної плівки складався з двох етапів. Напорошення проводили в інтервалі температур $350-450^{\circ}C$ в залежності від потоку газу носія з наступним збільшенням температури підкладки до точки текучості попередника на підкладці ($500-550^{\circ}C$). Витримка підкладки протягом визначеного періоду часу при підвищеній температурі необхідна також для того, щоб здійснити наступне: покрити більшу частину підкладки шаром, який містить попередник оксиду цинку; поширити покриття по підкладці; зробити його якомога більш однорідним по товщині; провести кристалізацію оксиду цинку з розчину-розплаву при випаровуванні його хлориду. Остаточне видалення хлориду з матеріалу плівки проводили при додатковому відпалі протягом ~ 30 хв. у вакуумі 10^{-3} мм рт. ст. і (чи) у потоці кисню при температурах $\sim 350 \div 500^{\circ}C$. Присутності рефлексів хлору на оже-спектрах при дослідженні зразків виявлено не було (рис. 4).

Були отримані полікристалічні плівки оксиду цинку товщиною 150-800 нм з високою адгезією до скла. Спостерігався високий ступінь орієнтації осі c кристалітів до площини підкладки, що видно з порівняння інтенсивностей дифракційних рефлексів, характерних для гексагональної структури оксиду цинку (рис. 5). Нанокристаліти мали середні розміри у діапазоні 20-30 нм. На рис. 6 показано нанорельєф та загальний вигляд поверхні покриття. Різниця по вертикалі між позначками 1 і 2 дорівнює, відповідно,

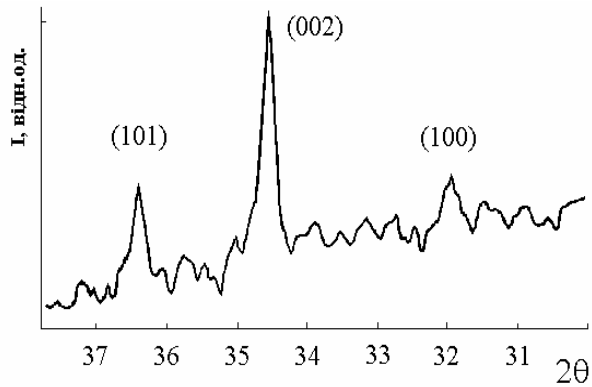


Рис. 5. Фрагмент дифрактограми наноструктурної плівки оксиду цинку.

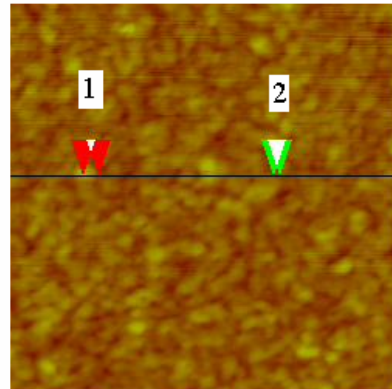
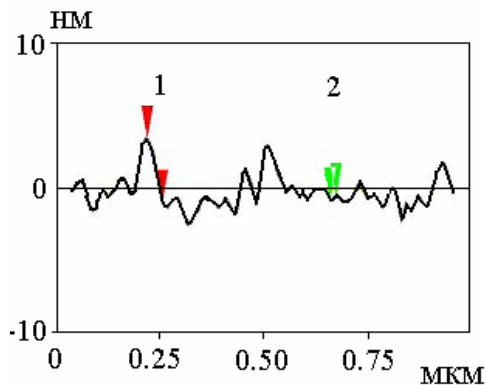


Рис. 6. Нанорельєф поверхні плівки оксиду цинку.

3,458 і 0,301 нм.

Дана методика дозволяє легувати плівки оксиду цинку і синтезувати тверді розчини на основі ZnO при введенні в хлоридів необхідних елементів. З використанням аналогічних режимів нами були отримані однофазні плівки твердих розчинів $Zn_{1-x}Mg_xO$ ($0,30 > x > 0$) і $Zn_{1-x}Cd_xO$ ($0,10 > x > 0$). Питомий опір отриманих плівок варіюється в межах $5 \cdot 10^3 \div 10^4 \text{ Ом} \times \text{см}$. Отримані плівки є перспективними для створення високоефективних холодних катодів електровакуумних приладів широкого функціонального призначення.

V. Висновки

Показано, що прозорі нанокристалічні плівки оксиду цинку можуть бути отримані піролізом аерозолей водного розчину хлориду цинку. Даний метод використовує реакцію гідролізу малої

кількості хлориду, як перехід до формування кінцевого покриття, що дозволяє формувати гомогенну плівку однорідної товщини на профільованій підкладці великої площі, а також є ефективним у виробництві. Досліджено діаграму плавкості системи $ZnCl_2-ZnO$ в області концентрацій 0-25 мол.% оксиду цинку і проведена оцінка розчинності хлориду в оксиді цинку. Досліджено морфологію отриманих плівок і деякі їх фізичні властивості.

Робота виконана при фінансовій підтримці Фонду фундаментальних досліджень України (проект 04.07/00035).

Горбик П.П. – доктор фізико-математичних наук, професор, провідний науковий співробітник;
Дубровін І.В. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;
Філоненко М.М. – молодший науковий співробітник.

- [1] А.П. Шпак, Ю.А. Куницкий, В.Л. Карбовский. *Кластерные и наноструктурные материалы*. Академперіодика, Т. 1, К. 588 с. (2001).
- [2] А.Д. Помагайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. *Наночастицы металлов в полимерах*. Химия, М. 672 с. (2000).
- [3] И.П. Кузьмина, В.А. Никитенко. *Оксид цинка. Получение и оптические свойства*. Наука, М. 168 с. (1984).
- [4] В.Г. Абдуев, А.В. Магомедов, Ш.О. Шахмаев. Формирование слоев оксида цинка методом магнетронного распыления // *Неорганические материалы*, **33**(3), сс. 340-343 (1997).

- [5] M. Ohyama, H. Kozuka, T. Yoko, S. Sakka. Preparation of ZnO films with preferential orientation by sol-gel method // *Jornanal of Ceramic Society of Japan*, **104**(4), pp. 296-300 (1996).
- [6] P.P. Gorbik, A.A. Dadykin, I.V. Dubrovin et al. Electron-Emission and Cathodoluminescent Properties of ZnO Films Prepared by Oxidation of ZnSe and ZnS // *Inorganic Materials*, **37**(7), pp. 688-691 (2001).

P.P. Gorbik, I.V. Dubrovin, M.N. Filonenko

Chemical Method of Obtaining the Nanocrystalline Texture ZnO Films

*Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences
17, Gen. Naumov Str., Kyiv, 03680, Ukraine*

Low temperature without vacuum synthesis of nanocrystal zinc oxide films by pyrolysis of chloride solution aerosols was described. Fusibility curve of system $ZnCl_2$ -ZnO in region of low concentration of the oxide and morphology of films obtained were investigation. The solubility of chloride in oxide was determined.