

## Закономерности структурно-морфологических изменений наносистем на основе конденсатов Zn при их окислении в атмосфере воздуха

А.С. Корнющенко, Ю.А. Рыбалко, В.И. Перекрестов

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

(Получено 24.10.2017; в отредактированной форме – 01.11.2017, опубликовано online 24.02.2018)

Изучены закономерности структурно-морфологических изменений трехмерных сеточных наносистем Zn в процессе их окисления в атмосфере воздуха. Проанализирован фазовый и элементный состав наносистем на разных этапах их медленного окисления. Показано, что переход от медленного к быстрому начальному разогреву наносистем до температуры дальнейшего полного окисления 350 °C подавляет формирование наростов ZnO на поверхности нитей. Предложен механизм формирования наростов ZnO на основании термодиффузионных процессов, стимулированных малой теплоемкостью нитей, развитой системой дефектов, а также возможным растрескиванием окисляемой поверхности нитей.

**Ключевые слова:** Наносистемы, Цинк, Оксид цинка, Окисление, Магнетронное распыление.

DOI: [10.21272/jnep.10\(1\).01021](https://doi.org/10.21272/jnep.10(1).01021)

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

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Для получения наносистем ZnO часто используется метод, состоящий из двух этапов. На первом из них используются различные методы конденсации цинка в виде разнообразных структурно-морфологических форм, а на втором – производится их окисление [1-7]. При этом различные условия окисления могут существенно влиять на структуру и морфологию наносистем. Так процессы окисления позволяют получить из конденсата с не нитевидной структурой систему тонких вискероов [1, 2]. С другой стороны при медленном окислении нанонитей Zn в разреженном кислороде можно получить коаксиальный нанокабель, состоящий из нити цинка, покрытой ZnO [4]. Следует также отметить, что использование для окисления смеси 90% CO<sub>2</sub> и 10% O<sub>2</sub> приводит к полному окислению цинка с минимальными изменениями морфологии исходных нановолокон [8].

Процессы окисления в значительной мере определяют нанокристаллическое или поликристаллическое состояние нанонитей, а также степень их дефектности. При этом отметим, что в зависимости от внутренней структуры нанонитей можно реализовать новые их свойства [9-13] и, соответственно, расширить спектр возможных практических примеров.

Трехмерные сети из нанонитей ZnO имеют значительный потенциал практического применения в качестве высокочувствительных газовых сенсоров [8]. Так в отличие от других структурных форм, сети, состоящие из нанонитей ZnO, представляют собой фрактально-перколяционные системы. Наряду с этим хорошо известно, что эффективные газовые сенсоры можно создать на основе трехмерных сетчатых структур ZnO, напоминающих нейронную сеть. Это возможно при условии, что локальная толщина отдельных соединяющих узлы нитей будет соизмерима с дебаевской длиной экранирования, вызванной наличием на поверхности адсорбированного кислорода [14]. По оценкам различных авторов для ZnO дебаевская длина экранирования составляет величину ~8,3-50 нм [15-17]. Сложный структурно-

морфологический характер трехмерных сеточных наноструктур, а также плавное изменение сопротивлений однородных по толщине нанонитей при адсорбционно-десорбционных процессах различных газов, размывают скачкообразный переход диэлектрик-полупроводник при переходе через порог протекания. Однако в этом случае высокая сенсорная чувствительность к газовым реагентам вблизи порога протекания сохраняется [15-18]. Следует также отметить, что изменение морфологии нанонитей в процессе окисления приводит к образованию активных центров, способных на себе адсорбировать с различной энергией десорбции различные газы. В этой связи в сенсорах на базе трехмерных сеточных структур ZnO следует ожидать для различных газов различные по форме вольт-амперные характеристики. Такая особенность сенсоров является важным шагом в распознавании реагентов или в повышении селективности сенсоров.

Исходя из изложенного выше, цель настоящей работы состоит в изучении изменений структурно-морфологических характеристик трехмерных сеточных наносистем Zn при их окислении в атмосфере воздуха с использованием различных режимов начального разогрева.

### 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

На первом этапе получения наносистем мы использовали разработанный нами метод конденсации ионно распыленных атомов Zn в высокочистом аргоне. Особенности формирования трехмерных сеточных наносистем на основании предложенного нами метода подробно изложены в [8, 19]. По этой причине мы кратко остановимся только на некоторых технологических особенностях формирования наносистем. Базовым элементом применяемого устройства для получения конденсатов является магнетронный распылитель, в средней части которого имеется полость (полюс катод) для размещения подложек [19]. Наиболее важной особенностью работы этого устройства является самоорганизация малых пересыщений при конденсации распыленных паров вещества.

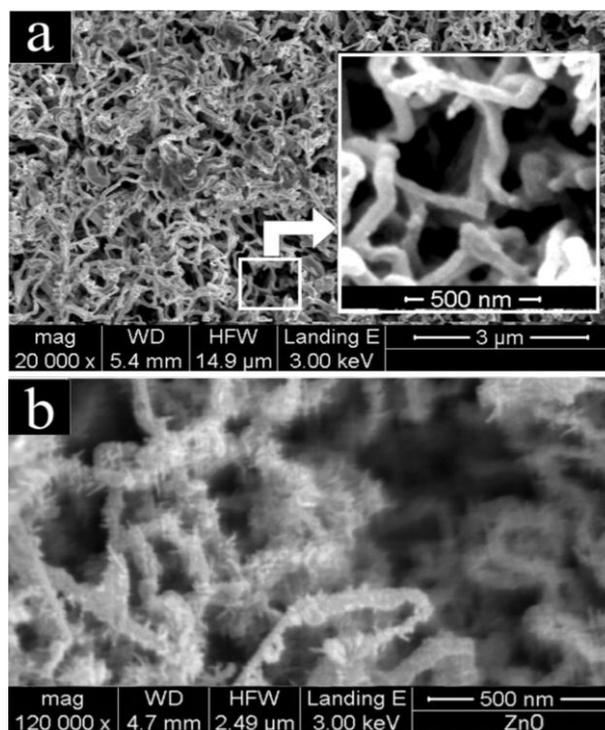
Математическая модель такой самоорганизации и ее экспериментальное подтверждение изложены в [19]. Конденсация вещества вблизи термодинамического равновесия определяет поэтапное закрепление на ростовой поверхности с реализацией максимально прочных химических связей. Поскольку количество активных центров, которые позволяют реализовать максимально прочные химические связи, ограничено, наблюдается пространственно распределенная селективность наращивания отдельных частей конденсата в виде нанонитей. Последующее сращивание между собой частей нанонитей приводит к образованию пористых трехмерных сетчатых структур. Мы показали [8], что формирование воспроизводимых наносистем Zn происходит даже при изменении в определенных пределах таких технологических параметров, как давление рабочего газа и подводимая к распылителю мощность. Предложенный нами метод позволял формировать трехмерные сетчатые структуры Zn, средние толщины нанонитей которых в различных образцах варьировались в пределах от 60 до 250 нм. Пористые конденсаты цинка осаждались на подложках из лабораторного стекла с предварительно нанесенными контактными площадками в виде ИТО слоев.

Полученные трехмерные сетчатые системы полностью окислялись при их разогреве в атмосфере воздуха до температуры 350 °С. При этом использовался медленный (~ 0.27-0.35 град/с) и быстрый разогрев (~ 16-21 град/с) образцов. Окисление проводилось в кварцевой трубке, на внешнюю поверхность которой наматывалась спираль нагревателя. Структура и фазовый состав конденсатов исследовались при помощи РЭМ, ПЭМ, а также дифракции электронов и рентгеновских лучей. Кроме этого проводились исследования фотолюминисцентных характеристик, а также изучались при помощи рентгеновского энергодисперсионного анализа изменения элементного состава окисляемых образцов.

### 3. ОПИСАНИЕ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим вначале закономерности изменения структуры нанонитей с толщиной ~60-120 нм при медленном их разогреве. Исходная морфология неокисленной системы нанонитями Zn представлена на рис. 1.а. Для изучения начального этапа окисления мы медленно нагревали образцы до 80 °С, а затем отключали нагреватель и охлаждали наносистемы до комнатной температуры. При этом средняя скорость начального разогрева составляла ~ 0.27 град/с. Сопоставляя изображение наносистем до и после окисления можно говорить о том, что первый этап окисления сопровождается появлением на поверхности нитей более светлых наростов. В пользу принадлежности окислу цинка наростов говорит тот факт, что их размеры и количество при мере дальнейшем полном окислении возрастает (рис. 1 а, б). Очевидно, при формировании окисленных наростов важную роль играют диффузионные процессы, а также сублимация атомов Zn из поверхности нитей и возможная последующая их конденсация на наросты с одновременным окислением. При этом установлено, что при одинаковых условиях начального этапа

окисления количество наростов на единицу площади поверхности тонких нитей, существенно больше, чем на плоской поверхности (рис. 2). Такое различие можно объяснить цилиндрической формой нанонитей с малым радиусом кривизны, что, согласно эффекту Гиббса-Томсона, является предпосылкой к более высокому давлению равновесных паров или к более низким энергиям связи поверхностных атомов. По-видимому, важное значение также имеет более развитая система структурных дефектов на искривленной поверхности нитей по сравнению с плоской атомно гладкой поверхностью. Наряду с этим нельзя исключить из рассмотрения стимулирование термодиффузионных процессов малой теплоемкостью тонких нитей, что определяет более быстрый их разогрев. Поскольку ZnO имеет существенно более высокую температуру сублимации (~1800 °С) по сравнению с чистым Zn (~350 °С) диффузия и сублимация атомов цинка с окисленной поверхности нитей к растущим окисленным наростам будет существенно меньше, чем с не окисленной цинковой поверхности. В этой связи термодиффузионные процессы могут усиливаться за счет появления на окисляемой поверхности нитей трещин, которые также могут играть роль центров зарождения и последующего формирования наростов.



**Рис. 1** – Закономерности изменения морфологии наносистем цинка с относительно тонкими нитями (~ 100 нм) при их окислении в процессе медленного разогрева в атмосфере воздуха: микроструктура исходных наносистем Zn (а), морфология частично окисленных наносистем Zn (б)

После разогрева трехмерных сетчатых систем цинка со средней скоростью ~ 0.31 град/с до температуры 110 °С и последующего за этим отключения нагревателя, количество наростов на поверхности нитей возрастает. При этом полное окисление нанонитей нами было реализовано при скорости разогре-

ва  $\sim 0.35$  град/с до температуры  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  и дальнейшей выдержке при этой температуре окисляемых конденсатов в течении 3 часов. Завершение окислительных процессов определялось на основании неизменности во времени сопротивления окисляемых образцов. Морфология полностью окисленных конденсатов (рис. 1 b) характеризуется более высокой плотностью наростов, а также их увеличенными размерами.

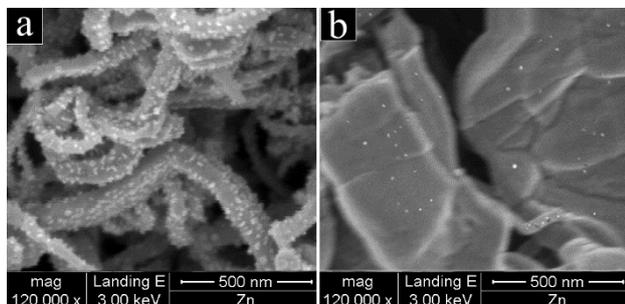


Рис. 2 – Плотность наростов при одинаковых условиях начального этапа окисления нитей (a) и плоской поверхности Zn (b)

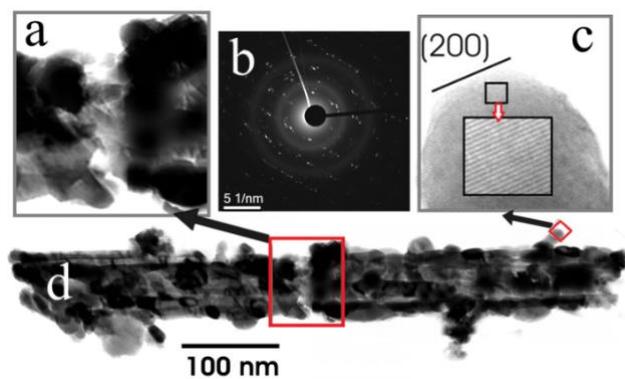


Рис. 3 – Микроструктура и электронограмма фрагмента полностью окисленной нанонити при ее медленном начальном разогреве (ПЭМ исследования)

Рассмотрим микроструктуру и электронограмму фрагмента полностью окисленной нанонити, изображение которой получено при помощи ПЭМ (рис. 3). Прежде всего, отметим, что результаты ПЭМ исследований в достаточной степени согласуются с ранее приведенными исследованиями при помощи растровой электронной микроскопии. Так на поверхности нити ZnO просматриваются наросты, сформированные за счет диффузии материала нитей. Этот факт еще раз подтверждается тем, что рядом с утолщением нити располагается более тонкая ее часть (рис. 3 a). Окисленные нити имеют поликристаллическое строение, а из расположенных параллельно оси нити темных полос (рис. 3d) можно сделать вывод о том, что после окисления в определенной степени сохранилась преимущественная кристаллографическая ориентация. Расположение дифракционных максимумов вдоль одного направления также может подтверждать преобладающую ориентацию кристаллов ZnO и возможно свидетельствует о наличии дефектов упаковки (см. рис. 3b). Наряду с этим использование высокоразрешающей ПЭМ позволяет говорить о том, что, по крайней мере, часть

наростов на поверхности нитей имеет монокристаллическое строение (рис. 3c).

Рассмотрим результаты изучения фазового и элементного составов наносистем, структура которых представлена на рис. 1. Рентгеновские исследования фазового состава исходных образцов указывают на наличие гексагональной решетки (рис. 4 a), параметры которой хорошо совпадают с параметрами неокисленного Zn. Наряду с этим исследование элементного состава с использованием энергодисперсионных рентгеновских спектров свидетельствуют о наличии в исходных образцах Zn незначительного количества кислорода (см. вставку на рис. 4 a). Можно предположить, что присутствие кислорода связано с развитой поверхностью наносистем и соответствующей адсорбцией присутствующих в атмосфере воздуха кислорода и кислородосодержащих газов.

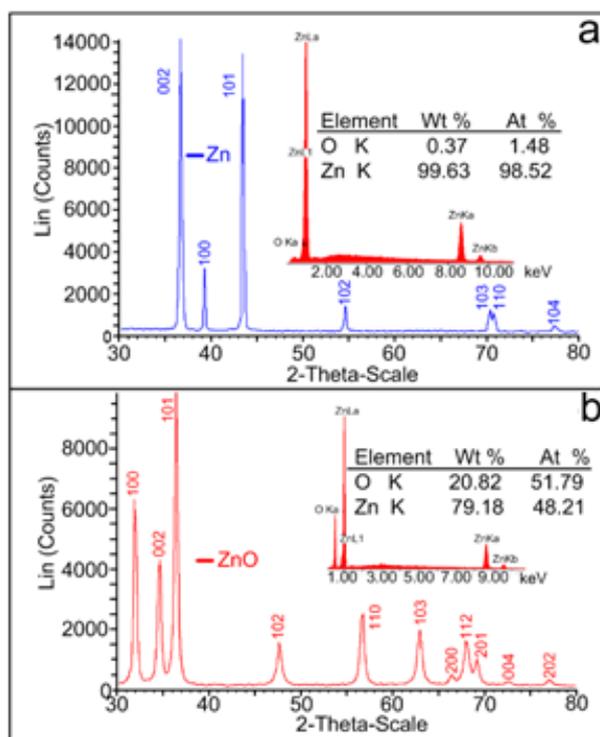


Рис. 4 – Характерные рентгеновские дифрактограммы и энергодисперсионные рентгеновские спектры от образцов, структура которых представлена на рис. 1

При медленном разогреве образцов до  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а затем отключении нагревателя и охлаждении наносистемы до комнатной температуры на рентгенограммах появляются отражения от гексагональной решетки, параметры которой совпадают с параметрами оксида цинка. При этом концентрация кислорода составляет  $\sim 27$  ат.%.

Дальнейший процесс окисления при медленном разогреве образцов до  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  сопровождается усилением отражений от решетки оксида цинка и соответствующим ростом концентрации кислорода примерно до 39 ат.%. В полностью окисленных образцах концентрация кислорода достигает примерно стехиометрического значения, а на рентгенограммах все дифракционные максимумы принадлежат гексагональной решетке ZnO (рис. 4b)

Ускоренный разогрев наносистем цинка со средней скоростью ~ 16-21 град/с производился быстрым вводом образцов в разогретую до 350 °С область трубки. В этом случае при окислении относительно тонких нитей (~ 60-120 нм) в процессе дальнейшей их выдержки при температуре 350 °С в течение 3 часов происходило формирование наростов округлой формы. При этом морфология окисленных образцов в большей степени соответствовала исходной морфологии неокисленного цинка. Такое соответствие, по видимому, свидетельствует о быстром окислении непосредственно поверхности нитей, что препятствует развитию диффузионных процессов.

Отмеченные выше изменения структурно-морфологических характеристик совпадают с изменениями при окислении наносистем с более толстыми (~ 250 нм) нитями. Так, при медленном разогреве более толстых нитей со скоростью ~ 0.35 град/с до температуры 350 °С и последующей их выдержке в этих температурных условиях в течении 3 часов формируется значительное количество наростов (рис. 5а, б). Наряду с этим увеличение скорости разогрева до ~ 16-21 град/с и неизменность всех прочих параметров дальнейшего окисления определяют формирование наносистем ZnO, морфология которых наиболее близко соответствует морфологии исходных образцов (рис. 5 а,с). При этом на гладкой исходной поверхности цинка просматривается рост отдельных кристаллов ZnO (см. вставку на рис. 5с).

В заключительной части работы были исследованы спектры фотолюминесценции наноструктур ZnO. Полученные при этом экспериментальные результаты указывают на наличие относительно узких пиков в ультрафиолетовом (УФ) диапазоне с длиной волны ~ 374 нм и широких – в зеленом диапазоне (~ 510 нм) (рис. 6). При этом соотношение пиков УФ и зеленого диапазонов в значительной мере зависят от режимов разогрева образцов. Так более выраженные УФ пики (рис. 6 а, б) характерны для полностью окисленных образцов при их начальном разогреве с малой скоростью. Структура таких образцов представлена на рис. 1 б и рис. 5 б. Характерной особенностью этих наноструктур является наиболее развитая на поверхности нитей система наростов. Поскольку ультрафиолетовая область спектра определяется экситонной рекомбинацией, можно говорить о том, что в системе наростов содержится относительно меньше структурных дефектов. Наряду с этим характерной особенностью недоокисленных образцов является снижение УФ пиков по отношению к полностью окисленным образцам в условиях как медленного, так ускоренного начального разогрева (рис. 6 с).

Более развитая зелёная часть спектра в недоокисленных образцах (рис. 6 с), а также в образцах, полученных при ускоренном разогреве (рис. 6 д), определяется донорно-акцепторной рекомбинацией, что свидетельствует о повышенной концентрации в окисленных нанонитях структурных дефектов.

#### 4. ВЫВОДЫ

При медленном начальном разогреве до температуры окисления на поверхностях нитей наблюдается формирование развитой системы наростов ZnO.

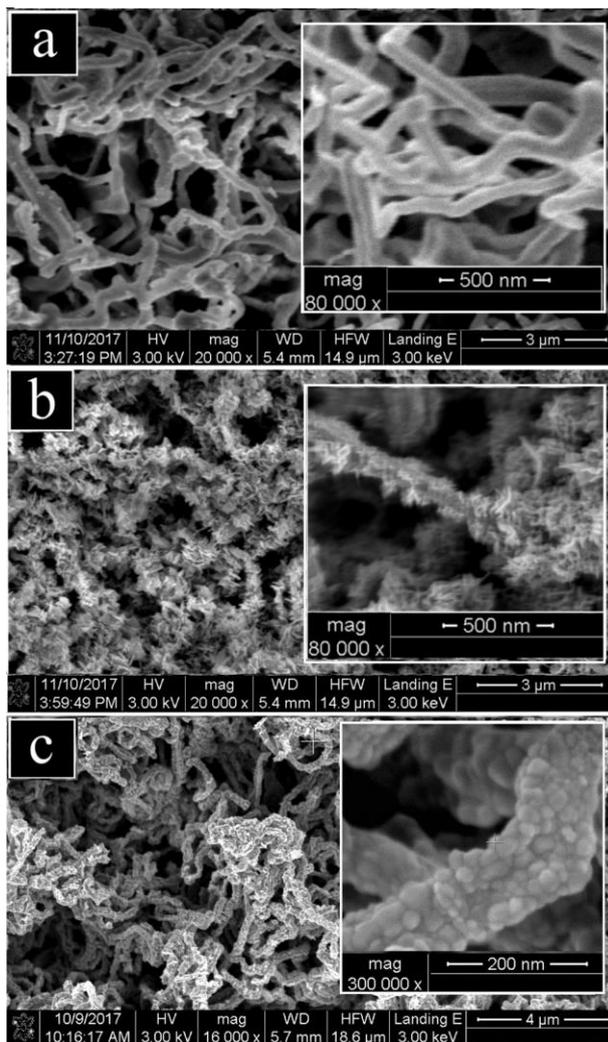


Рис. 5 – Закономерности изменения морфологии наносистем Zn с относительно толстыми нитями (~ 250 нм) при их окислении в процессе медленного (б) и быстрого (с) разогрева (а – микроструктура исходных наносистем Zn)

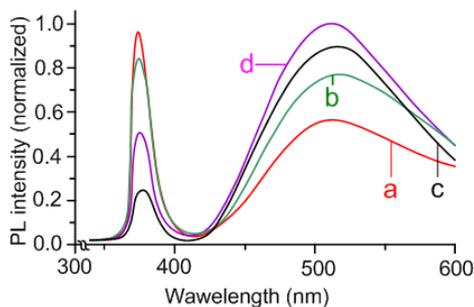


Рис. 6. – Спектры фотолюминесценции наноструктур ZnO: (а)-спектр наноструктуры, представленной на рис. 5 б; (б) – спектр наноструктуры, представленной на рис. 1 б; (с) – спектрнедоокисленной наноструктуры с концентрацией кислорода ~ 39 ат. %; (д) – спектр наноструктуры, представленной на рис. 5 с

Сделано предположение о том, что формирование наростов происходит посредством термодиффузионных процессов, стимулированных более ускоренным разогревом нанонитей с малой теплоемкостью, развитой на поверхности нитей Zn системы дефектов, а

также возможным растрескиванием окисленной поверхности нитей.

При переходе от малой (~ 0.27-0.35 град/с) к повышенной (~ 16-21 град/с) скорости начального разогрева до температуры последующего полного окисления (350 °C) происходит переход к наносистемам ZnO со слабо выступающими наростами округлой формы. Можно предположить, что отсутствие хорошо выраженных наростов при ускоренном разогреве

объясняется подавлением диффузионных процессов за счет быстрого образования относительно толстого окисла на поверхности нитей.

Соотношение величины УФ и зеленых пиков фотолуминесценции указывает на более развитую систему структурных дефектов в недоокисленных образцах, а также в наносистемах ZnO, окисление которых происходило при ускоренном начальном разогреве.

## Особливості структурно-морфологічних змін наносистем на основі конденсатів Zn при їх окисненні в атмосфері повітря

Г.С. Корнющенко, Ю.О. Рибалко, В.І. Перекрестов

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

Вивчені закономірності структурно-морфологічних змін тривимірних сіткових наносистем Zn в процесі їх окислення в атмосфері повітря. Проаналізовано фазовий і елементний склад наносистем на різних етапах їх повільного окислення. Показано, що перехід від повільного до швидкого початкового розігріву наносистем до температури подальшого повного окислення 350 °C пригнічує формування наростів ZnO на поверхні ниток. Запропоновано механізм формування наростів ZnO на основі термо-дифузійних процесів, стимульованих малою теплоемністю ниток, розвиненою системою дефектів, а також можливим розтріскуванням поверхні ниток, що окислюються.

**Ключеві слова:** Наносистеми, Цинк, Оксид цинку, Окислення, Магнетронне розпилення.

## Regularities of Structural and Morphological Changes of Nanosystems Based on Zn Condensates at their Oxidation in Air Atmosphere

A.S. Korniyushchenko, Yu.A. Rybalko, V.I. Perekrestov

*Sumy State University, 2, Rymsky Korsakov Str., 40007 Sumy, Ukraine*

The regularities of changes in structure and morphology of Zn nanosystems with network morphology have been investigated during their oxidation in air atmosphere. The nanosystems phase and elemental composition have been analyzed on different stages of their gradual oxidation. It has been shown, that transition from slow to fast initial heating of the nanosystems up to the temperature of their full oxidation 350 °C suppresses nucleation of new ZnO crystals on the nanowires surface. The mechanism of new ZnO crystals formation is explained by thermal diffusion processes that appear due to the nanowires low thermal conductivity, by developed defect system and also by possible cracking of the nanowires surface during the oxidation process.

**Keywords:** Nanosystems, Zink, Zinc Oxide, Oxidation, Magnetron sputtering.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. L.-C. Chao, S.-Y. Tsai, C.-N. Lin, C.-C. Liao, C.-C. Ye, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **16**, 1316 (2013).
2. O.F. Farhat, M.M. Halim, M.J. Abdullah, M.K.M. Ali, N.M. Ahmed, *Superlattice Microst.* **86**, 236 (2015).
3. M. Girtan, G.G. Rusu, S. Dabos-Seignon, M. Rusu, *Appl. Surf. Sci.* **254**, 4179 (2008).
4. S. Kim, M.-C. Jeong, B.-Y. Oh, W. Lee, J.-M. Myoung, *J. Cryst. Growth* **290**, 485 (2006).
5. A.V. Maciel, W. da Nova Mussel, V.M.D. Pasa, *Mater. Sci. Appl.* **1**, 279 (2010).
6. H.-Q. Liang, L.-Z. Pan, Z.-J. Liu, *Mater. Lett.* **62**, 1797 (2008).
7. Y. Liu, C. Pan, Y. Dai, W. Chen, *Mater. Lett.* **62**, 2783 (2008).
8. A.S. Korniyushchenko, A.H. Jayatissa, V.V. Natalich, V.I. Perekrestov, *Thin Solid Films* **604**, 48 (2016).
9. J. Cao, J. Wu, *Mater. Sci. Eng. R* **71**, 35 (2011).
10. A. Pimentel, J. Rodrigues, P. Duarte, D. Nunes, F. M. Costa, T. Monteiro, R. Martins, E. Fortunato, *J. Mater. Sci.* **50**, 5777 (2015).
11. S.-H. Jeong, B.-S. Kim, B.-T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2625 (2003).
12. J.B. Wang, G.J. Huang, X.L. Zhong, L.Z. Sun, Y.C. Zhou, E.H. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 252502 (2006).
13. W.-J. Li, E.-W. Shi, W.-Z. Zhong, Z.-W. Yin, *J. Cryst. Growth* **203**, 186 (1999).
14. I.E. Gracheva, V.A. Moshnikov, S.S. Karpova, E.V. Maraeva, *J. Physics: Conf. Ser.* **291**, 012017 (2011).
15. N. Nasiri, R. Bo, F. Wang, L. Fu, A. Tricoli, *Adv. Mater.* **27**, 4336 (2015).
16. J. Jose, M.A. Khadar, *Nanostruct. Mater.* **11**, 1091 (1999).
17. H.Q. Ni, Y.F. Lu, Z.Y. Liu, H. Qiu, W.J. Wang, Z.M. Ren, S.K. Chow, Y.X. Jie, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 812 (2001).
18. V.A. Moshnikov, I.E. Gracheva, V.V. Kuznezov, A.I. Maximov, S.S. Karpova, A.A. Ponomareva, *J. Non-Cryst. Sol.* **356**, 2020 (2010).
19. V.I. Perekrestov, A.I. Olemskoi, Y.O. Kosminska, A.A. Mokrenko, *Phys. Lett. A* **373**, 3386 (2009).