

Отримання, структура та сенсорні властивості фрактально-перколяційних наносистем ZnO

Г.С. Корнющенко*, В.В. Наталіч, В.І. Перекрестов, Ю.О. Космінська

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

(Одержано 18.09.2018, у відредагованій формі – 28.11.2018, опубліковано online 18.12.2018)

Були отримані фрактально-перколяційні наносистеми ZnO у вигляді з'єднаних між собою нанониток з близьким до стехіометричного елементним складом та з відповідними для оксиду цинку параметрами гексагональної решітки. Вперше на основі досліджень вольт-амперних характеристик в фрактально-перколяційних наносистемах ZnO показана принципова можливість розпізнавання таких реагентів, як ацетон, метанол та метан-бутанова суміш. Зроблено припущення про те, що зарядоперенос і, як наслідок, вольт-амперні характеристики визначаються радіусами окремих нанониток, які менші ніж довжина дебаєвського екранування. У свою чергу адсорбційно-десорбційні реакції різних реагентів на поверхні нанониток призводять до утворення різних за конфігурацією кластерів, що в свою чергу забезпечують різні за характером вольт-амперні характеристики.

Ключові слова: Наносистеми, Цинк, Оксид цинку, Окислення, Сенсорні властивості.

DOI: [10.21272/jnep.10\(6\).06021](https://doi.org/10.21272/jnep.10(6).06021)

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

1. ВСТУП

На сьогодні значний інтерес привертають до себе сенсори на основі оксидів металів. Зазначені матеріали мають відносно низьку вартість синтезу, достатньо високу стабільність, а також добре виражену залежність електричної провідності від концентрації газового реагенту. При цьому сенсорний механізм оксидів металів базується на основі зміни опору їх поверхні при адсорбції або десорбції оточуючих газів. У свою чергу такі процеси значною мірою залежать від морфології, розміру поверхневих кристалічних зерен та значенням відношення площі поверхні сенсорного матеріалу до його об'єму. Тому формування високоактивних поверхонь та пористих систем є передумовою покращення взаємодії газу з сенсором, і, як результат, підвищення чутливості.

Аналізуючи розвиток технологій отримання сенсорів з підвищеною селективністю можна зробити висновок про те, що вирішити цю проблему можна шляхом підвищення обсягу різноманітної інформації, яка надходить від сенсора при дії на нього різних газових реагентів [1-3]. Як правило, підвищену чутливість і селективність мають сенсори, що складаються з 1-D елементів. У свою чергу об'єм сенсорної інформації визначається різноманітністю його структурно-морфологічних характеристик, елементним складом, а також способом вилучення інформації. Завдання підвищення обсягу інформації, і, відповідно, селективності можна вирішити на підставі фрактально-перколяційних наносистем ZnO. Для подібних наносистем локальна товщина окремих нанониток, що з'єднуються у вузли, повинна бути менша двох довжин дебаєвського екранування (ДДЕ). При адсорбції кисню на поверхні ZnO ДДЕ може змінюватися в межах від 8,3 до 50 нм [4-6]. У зв'язку з цим поблизу порогу протікання адсорбція кисню на локальній частині досить тонких ниток може перекрити протікання струму через всю наносистему і, навпаки, при появі відновлюючого газу виникають канали

протікання струму, що істотно може підвищити провідність тривимірної системи. При цьому тонкі діелектричні перемички, утворення яких відбувається при адсорбції кисню, визначають конденсаторні властивості наносистеми. Таким чином, наявність в тривимірній сітці досить тонких елементів нанониток з ZnO еквівалентно складно з'єднаним між собою RC-ланцюгам, зарядоперенос в яких визначається балансом адсорбованого кисню і відновлюючого газу. У цьому випадку можна спрогнозувати залежність форми вольт-амперної характеристики (ВАХ) від хімічного складу газового реагенту.

Виходячи з вище зазначеного, в основу роботи покладено вивчення сенсорних властивостей фрактально-перколяційних наносистем на основі ZnO по відношенню до ацетону ($\text{CH}_3\text{-C(O)-CH}_3$), етанолу ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) або пропан-бутанової суміші ($\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10}$). При цьому, на відміну від існуючих методів розпізнавання для вирішення цієї проблеми в роботі вперше використані характерні особливості ВАХ у цифровому варіанті. Поряд з цим фрактально-перколяційні наносистеми у вигляді тривимірних сіток нагадують нейронні мережі, що дозволяє говорити про актуальність зазначених досліджень з наукової точки зору.

2. ОТРИМАННЯ, СТРУКТУРА ТА ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД ФРАКТАЛЬНО-ПЕРКОЛЯЦІЙНИХ НАНОСИСТЕМ ZnO

2.1 Методика отримання та структура наносистем ZnO

Формування наносистем ZnO проводилося в два етапи. На першому з них були отримані наносистеми Zn з використанням розробленої авторами накопичувальної системи плазма – конденсат (НСПК) [7]. На відміну від відомих технологій отримання пористих наносистем цинку [8-10] використання НСПК дозволило вирішити наступні технологічні проблеми: завдяки

* ann_korn@ukr.net

самоорганізації наднизьких пересичень осаджуваної пари Zn отримувати добре відтворювані та однорідні за товщиною тривимірні наносистеми у вигляді з'єднаних між собою нанониток [11]; за допомогою таких технологічних параметрів, як тиск робочого газу (Ar) та потужність розпилювача контролювати середній діаметр нанониток; уникати формування на початковому етапі безпосередньо на поверхні підкладки суцільної плівки Zn, що є передумовою протікання струму тільки через тривимірну наносистему у вигляді з'єднаних між собою нанониток. Оскільки процес конденсації відбувався в глибоко очищеному аргоні за методикою [12], у наносистемах Zn домішкові фази не утворювалися.

Результати ПЕМ – досліджень наносистем цинку підтверджують наявність ГЦУ решітки з параметрами, що відповідають Zn ($a = 0,266$ нм, $c = 0,495$ нм) (рис. 1 б).

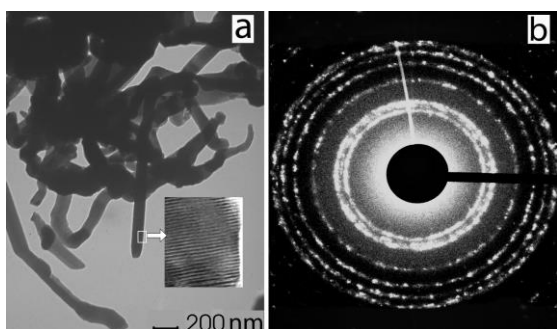


Рис. 1 – Результати ПЕМ – досліджень структури (а) та фазового складу (б) наносистем цинку

Поряд з цим ПЕМ – дослідження з високою роздільною здатністю показали, що частини прямих нанониток мають монокристалічну будову (рис. 1 а), а викривлені нитки полікристалічні. При цьому середній діаметр нанониток складає приблизно 180 нм. Також слід зауважити, що добре виражена дискретність кілець електронограми (рис. 1 б) підтверджує наявність монокристалічних блоків, а РЕМ-дослідження наносистем Zn вказують на їх будову у вигляді тривимірних сіток (рис. 2 а).

2.2 Структура та елементний склад наносистем ZnO

На другому етапі отримані наносистеми Zn були окислені в атмосфері повітря. Особливості технологічних умов окислення викладені в роботі [13].

Перш за все слід зазначити, що домінуючий вплив на зміни морфології наносистем в процесі їх окислення має швидкість початкового розігріву вихідних конденсатів цинку до температури окислення 350 °С. Так при збільшенні швидкості початкового розігріву до 16-21 град/с і при подальшому окисленні на протязі трьох годин відбувається формування наносистем ZnO, морфологія яких найближче відповідає морфології вихідних зразків (рис. 2 а, б). При цьому, на відміну від гладкої вихідної поверхні нанониток цинку, поверхня ZnO має вигляд нагромаджених кристалів (вставка на рис. 2 б). Рентгено-фазові дослідження вказують на наявність в окислених наносистемах ГЦУ решітки з параметрами ($a = 0,3250$ нм, $c = 0,5207$), що відповідають ZnO (рис. 3).

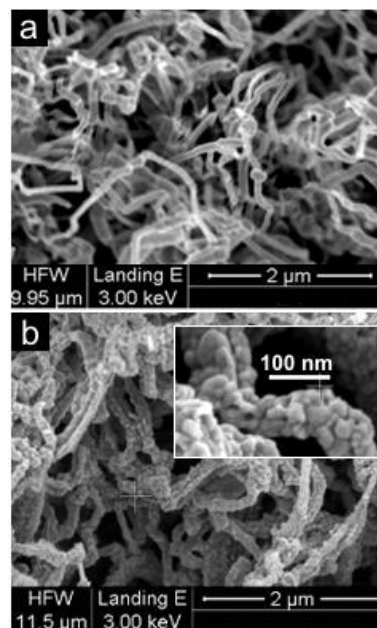


Рис. 2 – Структурно-морфологічні характеристики конденсатів Zn (а) та наносистем ZnO (б)

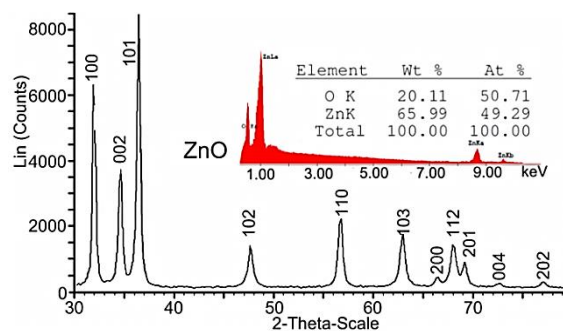


Рис. 3 – Рентгенівська дифрактограма і енергодисперсійний рентгенівський спектр від зразків, структура яких представлена на рис. 2 б

Поряд з цим на основі енергодисперсійних рентгенівських спектрів нами встановлено, що елементний склад наносистем ZnO, близький до стехіометричного (вставка на рис. 3). Загальна товщина наносистем ZnO, що визначалася на основі РЕМ – досліджень їх перетинів, становила близько 5 мкм.

Слід також зазначити, що товщини окремих частин нанониток складають величину ~100 нм, тобто співставні з двома ДДЕ, що дозволяє віднести наносистеми до фрактально-перколяційного типу.

2.3 Методика вимірювання вольтамперій

Пористі наносистеми цинку були сконденсовані на підкладках з лабораторного скла з попередньо нанесеними плівковими контактами на основі ІТО шарів. В якості матеріалу прижимних контактів було використано золото.

Вивчення ВАХ проводилося в цифровому варіанті з залученням програмного забезпечення LabVIEW 2012. Після зміни реагентів, що взаємодіють з сенсором проводився вимір кількох безперервних циклів ВАХ, причому ці вимірювання проводилися при однакових швидкостях зміни напруги (107 мВ/с) і закінчувалися

за умови збігу ВАХ останнього циклу з попереднім. Характер ВАХ останнього циклу і брався за основу визначення дії того чи іншого реагенту.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ СЕНСОРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Перш за все результати дослідження ВАХ за умов атмосферного тиску повітря та наявності в ньому різних концентрацій парів спирту, ацетону або пропан-бутанової суміші вказують на суттєве підвищення струму по відношенню до струму в чистому повітрі (рис. 4).

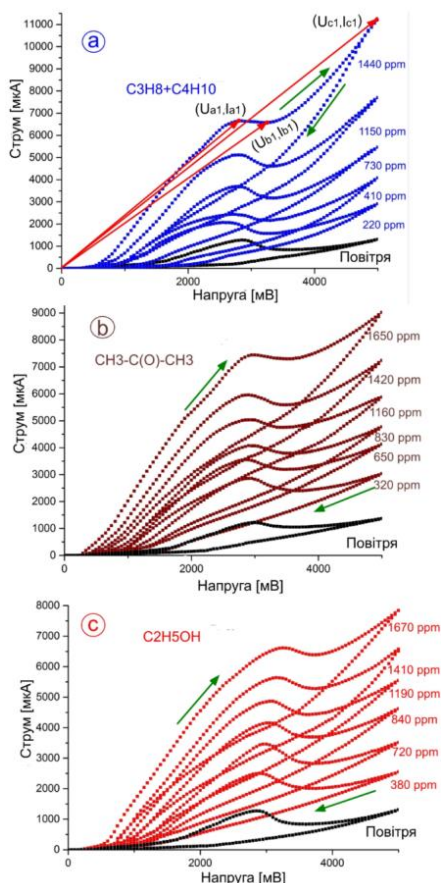


Рис. 4 – ВАХ при атмосферному тиску та наявності в повітрі різних концентрацій $C_3H_8+C_4H_{10}$ (a), $CH_3-C(O)-CH_3$ (b) або C_2H_5OH (c)

З наведених на рис. 4 ВАХ можна зробити наступні висновки:

1. В усіх випадках ВАХ мають значний гістерезис та характерні мінімуми і максимуми, координати яких відповідно позначені на рис. 4 а (U_{a1}, I_{a1}), (U_{b1}, I_{b1}) та (U_{c1}, I_{c1}) та відповідними векторами.

Для розпізнавання того чи іншого газового реагенту можна використовувати параметри X і Y , які в свою чергу визначаються відповідно співвідношеннями:

$$X = (U_{ai} + U_{bi} + U_{ci})/10,$$

$$Y = (I_{ai} + I_{bi} + I_{ci})/1000.$$

Для різних реагентів та їх концентрацій на рис. 5 представлені залежності $Y(X)$, з яких можна зробити висновки про те, що система точок в координатах $Y(X)$ для кожного відновлюючого газу не перекриваються, тобто мають свою область розташування, що є передумовою розпізнавання газів.

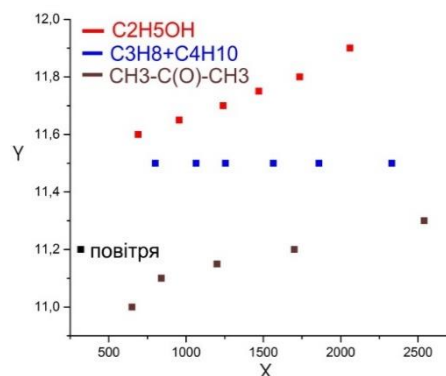


Рис. 5 – Залежності $Y(X)$ для різних реагентів і їх концентрацій

Таким чином, при дії на сенсор різних реагентів змінюється характер ВАХ, що обумовлено відповідною зміною балансу поверхневих адсорбційно-десорбційних реакцій. У свою чергу зміщення балансу реакцій при взаємодії різних газів з різними поверхневими активними центрами визначає утворення різних конфігурацій кластерів, що беруть участь у процесі електропровідності при різних напругах.

4. ВИСНОВКИ

У роботі показана можливість формування фрактально-перколяційних наносистем у два етапи. На першому з них, використовуючи накопичувальну систему плазма-конденсат, отримані пористі конденсати цинку у вигляді тривимірних сіток. На другому етапі отримані наносистеми цинку були окислені в атмосфері повітря. При цьому тривимірні сітки ZnO у вигляді з'єднаних між собою нанониток мають близький до стехіометричного елементарний склад та відповідні до оксиду цинку параметри гексагональної решітки. На основі РЕМ – досліджень було встановлено, що окремі елементи нанониток мають товщину, меншу ніж 100 нм. Оскільки така товщина не перевищує дві довжини дебаєвського екранування, такі наносистеми можна віднести до фрактально-перколяційних.

На основі досліджень ВАХ в фрактально-перколяційних наносистемах ZnO показана принципова можливість розпізнавання таких реагентів, як ацетон, метанол та метан-бутанова суміш. Зроблено припущення про те, що характер ВАХ для різних реагентів залежний від змін поверхневих адсорбційно-десорбційних реакцій, які в свою чергу призводять до формування різних за конфігурацією кластерів, що забезпечують зарядоперенос.

Obtaining, Structure and Sensory Properties of Fractal-percolation ZnO Nanosystems

A.S. Kornyushchenko, V.V. Natalich, V.I. Perekrstov, Yu.O. Kosminska

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

Fractal-percolation ZnO nanosystems were obtained in the form of interconnected nanowires with a close to stoichiometric elemental composition and with hexagonal lattice parameters suitable for zinc oxide. For the first time, the possibility of recognizing such reagents as acetone, methanol and methane-butane mixture is shown on the basis of studies of current-voltage characteristic in fractal-percolation ZnO nanosystems. The assumption that charge transfer and, as a result, current voltage characteristics are defined by radiuses of separate nanowires which it is less, than length of Debye screening is made. Thus the adsorption-desorption reactions of various reagents on the surface of the nanowires lead to the formation of clusters, various on a configuration, in turn provide current voltage characteristics, different in character.

Keywords: Nanosystem, Zinc, Zinc oxide, Oxidation, Sensory properties.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Multisensor signal processing, in Sensors: a Comprehensive Survey* (Ed. R. Muller) (Berlin: Wiley-VCH: 1989).
2. E.J. Wolfrum, R.M. Meglen, D. Peterson, J. Sluiter, *Sensor. Actuat. B-Chem.* **115**, 322 (2006).
3. P.C. Chen, F.N. Ishikawa, H.K. Chang, K. Ryu, C. Zhou, *Nanotechnology* **20**, 125503 (2009).
4. N. Nasiri, *Adv. Mater.* **27** No 29, 4336 (2015).
5. J. Jose, M.A. Khadar, *Nanostruct. Mater.* **11** No8, 1091 (1999).
6. 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).
7. V.I. Perekrstov, A.I. Olemskoi, Y.O. Kosminska, A.A. Mokrenko, *Phys. Lett. A* **373**, 3386 (2009).
8. B. Mun, D. Lee, *Langmuir* **29**, 6174 (2013).
9. R. Cong, *Mater. Chem. Phys.* **129** No 1, 611 (2011).
10. R. Gazia, *Thin Solid Films* **524**, 107 (2012).
11. A.S. Kornyushchenko, A.H. Jayatissa, V.V. Natalich, V.I. Perekrstov, *Thin Solid Films* **604**, 48 (2016).
12. В.І. Перекрестов, *Приборы и техника эксперимента* **3**, 123 (2002) (V.I. Perekrstov, *Pribory i tekhnika eksperimenta* **3**, 123 (2002)) [In Ukrainian].
13. A.S. Kornyushchenko, Yu.A. Rybalko, V.I. Perekrstov, *J. Nano- Electron. Phys.* **10** No 1, 01021 (2018).