

СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК И МАССИВОВ НАНОСТЕРЖНЕЙ ZnO

Б.Ж. Нурахмет, Ж.К. Калкозова, Х.А. Абдуллин

Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа КазНУ им.

аль-Фараби МОН РК, г. Алматы, Казахстан

E-mail: baha_nur92@mail.ru

Аннотация

Гидротермальным методом синтезированы массивы наностержней и тонкие пленки. Определена зависимость морфологии массивов наностержней от концентрации нитрата цинка в растворе и от времени синтеза. При низкой концентрации раствора (10-15 мМ) получены массивы наностержней со средними поперечными размерами 40-50 нм, поперечные размеры наностержней линейно растут с ростом концентрации вплоть до концентрации 200 мМ, в интервале концентраций 200-300 мМ получены сплошные пленки. Обнаружено, что при времени синтеза менее 1 часа наблюдается рост длины наностержней до ~1000 нм и рост среднего диаметра стержней, затем рост замедляется. Достигнуты электрические параметры образцов ZnO: концентрации n , подвижности μ и удельного сопротивления ρ соответственно $9.8 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $\sim 10 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, $\sim 0.006 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Ключевые слова: оксид цинк, гидротермальное осаждение, массивы наностержней ZnO

Гидротермальное осаждение является низкочастотным методом, позволяет получать тонкие пленки и массивы наностержней ZnO, не требует сложного оборудования и длительных времен синтеза. Преимуществами гидротермального метода является высокая скорость синтеза и возможность контроля над морфологией получаемых образцов ZnO. Выбором режимов синтеза можно получать высокопрозрачные проводящие поликристаллические пленки, синтезировать массивы монокристаллических наностержней,

обладающие высокой удельной площадью. Поскольку такие структуры имеют высокий потенциал практического применения в различных областях [1-3], таких, как солнечные элементы, сенсоры, датчики и пр., важной является задача разработки методов управления синтезом, определения оптимальных параметров роста для получения структур с необходимыми свойствами.

Гидротермальный синтез структур из оксида цинка осуществлялся на кремниевых или стеклянных подложках, на которых золь–гель методом предварительно был нанесен тонкий затравочный слой ZnO. Рабочий раствор для гидротермального синтеза приготавливался путем растворения равных молярных количеств нитрата цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и уротропина $C_6H_{12}N_4$ в деионизованной (18.2 МОм) воде. Легирование осуществлялось путём добавления в рабочий раствор определенных количеств борной кислоты H_3BO_3 или хлорида алюминия $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

Гидротермальный синтез проводился при температурах до 95°C на магнитной мешалке с подогревом, в стеклянном стакане, помещенном в водяную баню. Определена зависимость морфологии массивов наностержней от концентрации раствора.

Проведены синтезы с варьированием концентрации ростового раствора от 10 мМ до 100 мМ при фиксировании остальных параметров синтеза. На рис. 1 и 2 показана морфология массива наностержней ZnO, выращенных в растворе 10 мМ и в течение 1 часа при температуре 95°C. Рентгеноструктурные исследования (рис. 3) показывают, что в дифрактограмме образцов массива наностержней ZnO, выращенных гидротермальным методом, преобладает рефлекс (002). Совместное рассмотрение SEM и XRD результатов свидетельствует о том, что образцы состоят из монокристаллических стержней ZnO, и ось стержней совпадает с кристаллографическим направлением (002), которое является направлением преимущественного роста. Стержни ориентированы преимущественно перпендикулярно подложке.

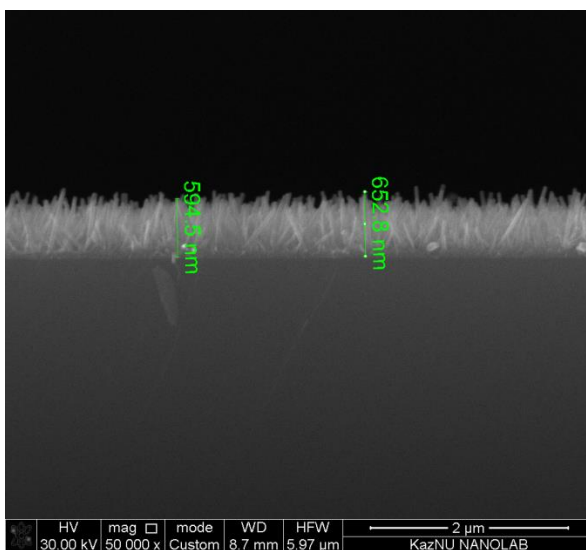
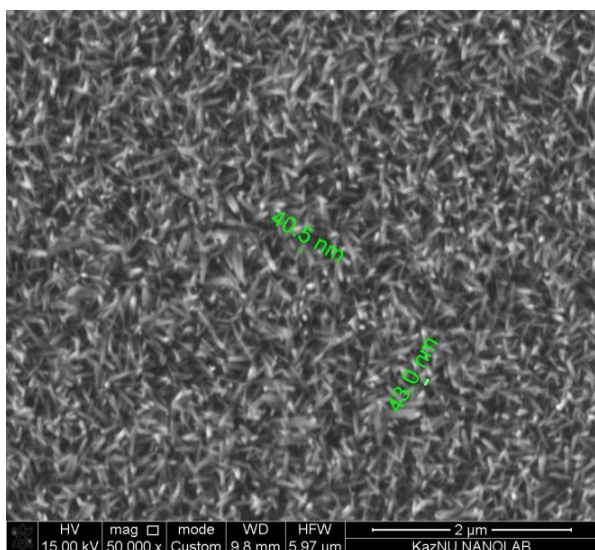


Рис. 1. SEM снимок образца из массива наностержней ZnO, выращенных в растворе 10 мМ в течение 1 часа при температуре 95°C.

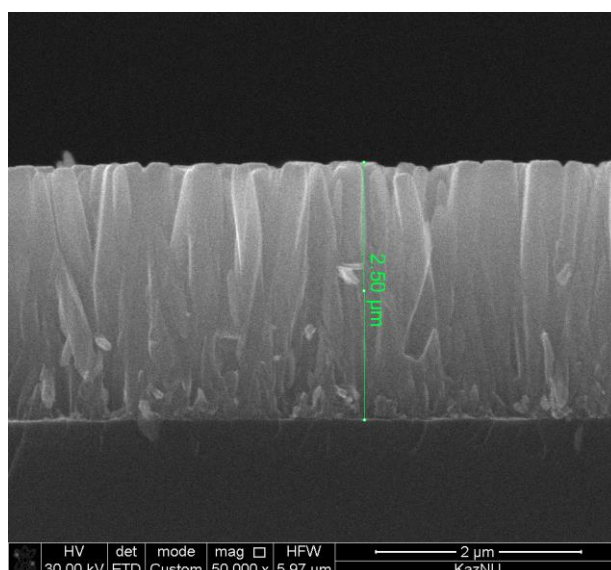
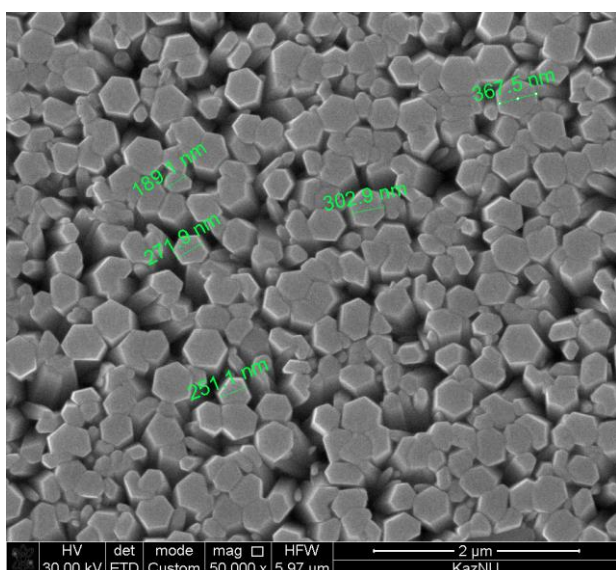


Рис. 2. SEM снимок образца из массива наностержней ZnO, выращенных в растворе 200 мМ в течение 1 часа при температуре 95°C.

На рисунке 4 приведены зависимости среднего диаметра наностержней и их длины от концентрации ростового раствора при оптимальном проведении синтеза. Видно, что зависимость близка к линейной. Минимальный диаметр наностержней лежит в области 40 нм, аспектное отношение (отношение длины

к диаметру) для массивов наностержней составляет 10-15 при малых концентрациях и падает до 7-10 при больших.

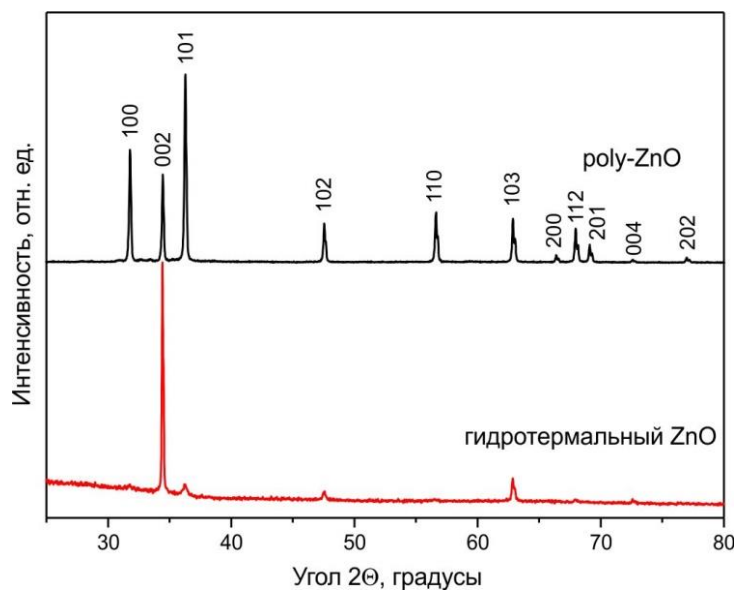


Рис. 3. XRD результаты для образца из массива наностержней ZnO, выращенных в растворе 10 мМ в течение 1 часа при температуре 95°C на стеклянной подложке, для сравнения показан также образец поликристаллического порошкового ZnO.

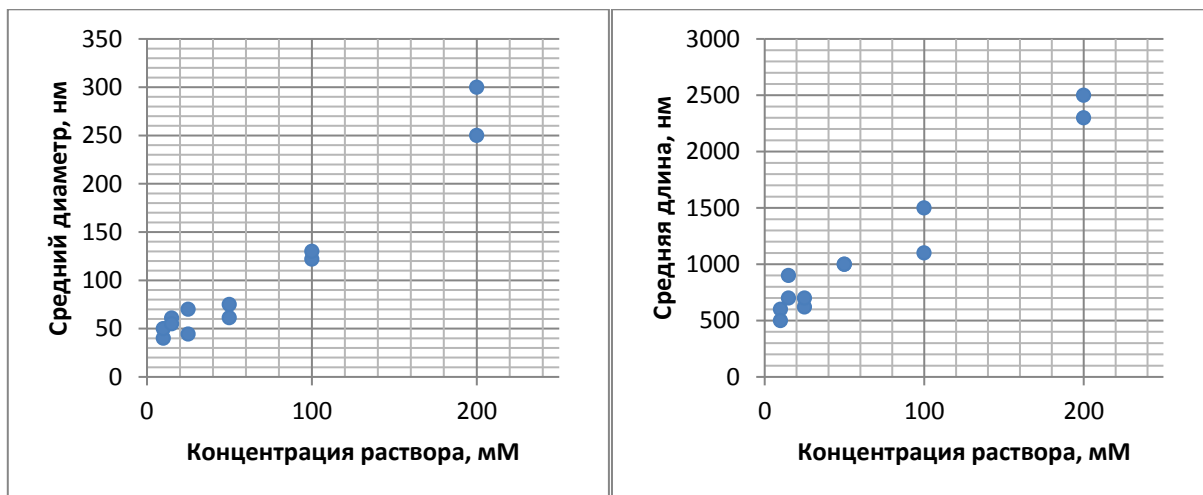


Рисунок 4. Зависимости среднего диаметра наностержней и их длины от концентрации ростового раствора при времени синтеза 1 час и температуре 95°C.

Определена зависимость морфологии массивов наностержней от времени синтеза при концентрации ростового раствора 50 мМ (по нитрату цинка и уротропину) и температуре синтеза 95°C. На рисунках 5-6 показана морфология слоев наностержней при продолжительности синтеза 30 мин и 1 час. Длина стержней 630 нм и 1000 нм, диаметр около 35 нм и 60 нм соответственно.

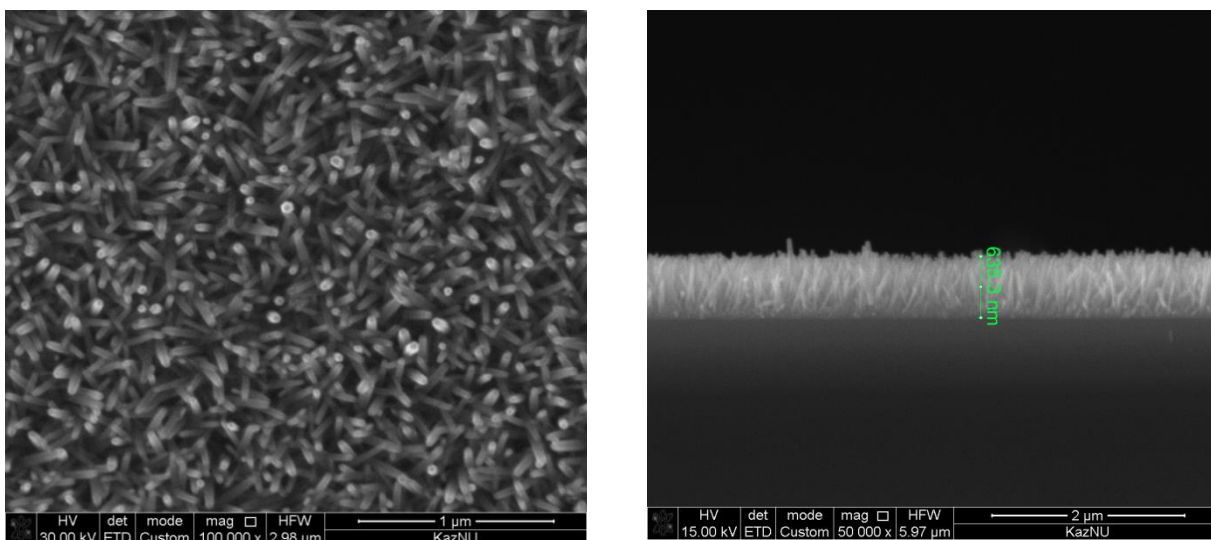


Рисунок 5. Морфология слоя наностержней при продолжительности синтеза 30 мин, концентрация раствора 50 мМ, температура синтеза 95°C.

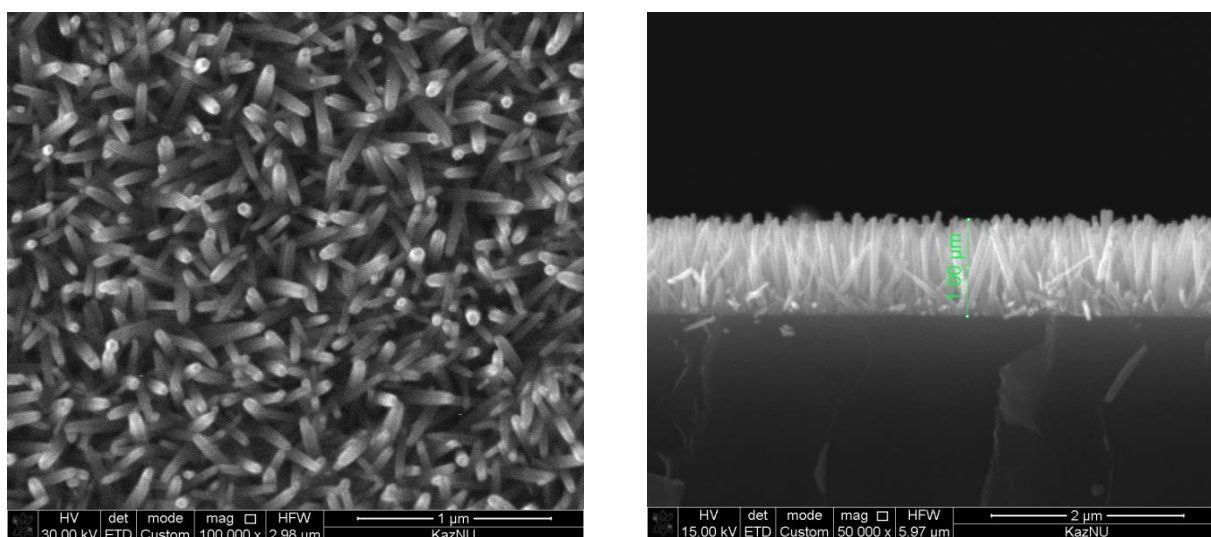


Рисунок 6. Морфология слоя наностержней при продолжительности синтеза 60 мин, концентрация раствора 50 мМ, температура синтеза 95°C.

На рисунке 7 показаны зависимости среднего диаметра наностержней и их длины от времени синтеза при концентрации ростового раствора 50 мМ и температуре синтеза 95°C. Видно, что рост диаметра и длины наностержней быстро насыщается уже при времени синтеза 1 час, дальнейшее увеличение времени не приводит к значительному росту длины стержней, наоборот, их длина может быть меньше, чем при более коротком синтезе.

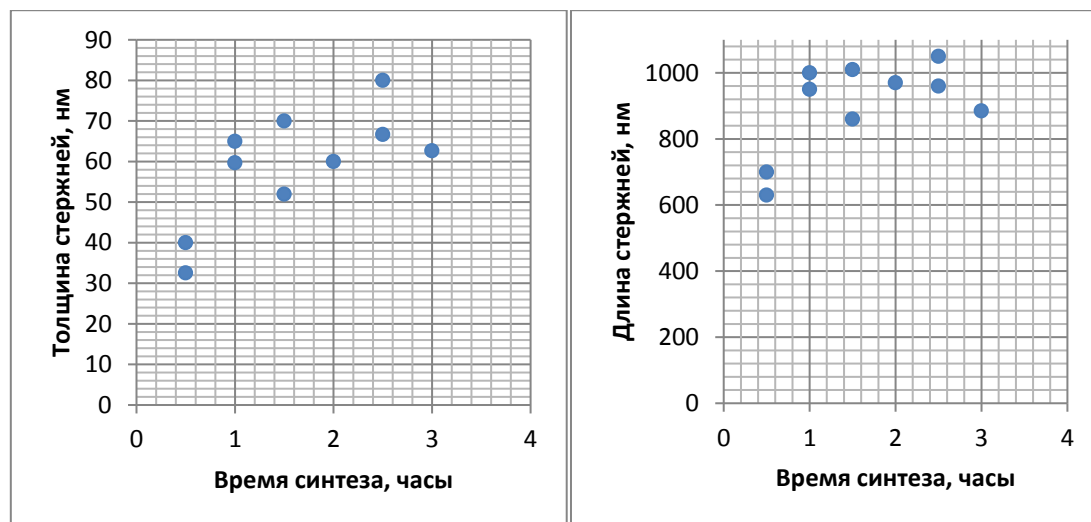


Рисунок 7. Зависимости среднего диаметра наностержней и их длины от времени синтеза при концентрации ростового раствора 50 мМ и температуре 95°C.

Таким образом, синтезированы золь–гель методом образцы ZnO, как нелегированные, так и легированные примесями бора и алюминия. Образцы обладают высокой прозрачностью в видимой области, демонстрируют спектры ФЛ, типичные для поликристаллического ZnO. Электропроводность исходных образцов ZnO низкая, однако при отжиге образцов в вакууме электропроводность значительно увеличивается, достигнуты наилучшие значения концентрации n , подвижности μ и удельного сопротивления ρ после отжига 450-550°C соответственно $9.8 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $\sim 10 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, $\sim 0.006 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Установлено, что в нелегированных образцах при хранении на воздухе

происходит значительный спад электропроводности, а в легированных образцах высокое значение электропроводности остается стабильным.

Список литературы

1. Chin Boon Ong, Law YongNg, Abdul Wahab Mohammad. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81, Part 1 (2018) 536-551.
2. Happy Agarwal, S. Venkat, Kumar S. Rajeshkumar. A review on green synthesis of zinc oxide nanoparticles – An eco-friendly approach. *Resource-Efficient Technologies* 3, Issue 4 (2017) 406-413.
3. A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski. Zinc Oxide-From Synthesis to Application: A Review. *Materials* 2014, 7(4), 2833-2881.