

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ КВАЗИОДНОМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР ZnO НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЦИНКА

Гаврилов А.И.

Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова

В последнее десятилетие большой интерес вызывает получение и исследование свойств функциональных материалов на основе наноструктурированных систем с заданными физико-химическими свойствами. Это, безусловно, относится и к материалам на основе оксида цинка. Так, по литературным данным, одномерные наноструктуры на основе оксида цинка, широко используются в различных областях науки и техники.

Одним из важных направлений исследований оксида цинка является изучение зависимости строения и морфологии его частиц, электрических и оптических свойств от условий синтеза и содержания различных добавок, то есть допирования. Допирование является эффективным методом регулирования оптических, электрических и магнитных свойств конечных продуктов. Типичными допантами увеличивающими концентрацию носителей заряда в ZnO являются элементы III (например, Al) и V групп (например, Sb).

Для получения нанокристаллического оксида цинка используются такие методы, как синтез из газовой фазы (CVD и PVD) и из растворов, включая темплатный метод, электрофоретическое осаждение и др. Особый интерес представляет метод гидротермальной кристаллизации, который позволяет (а) варьировать в достаточно широких пределах форму и размеры получаемых кристаллитов за счет изменения температуры, состава растворов, присутствия примесей-модификаторов; (б) вести процесс при относительно низких температурах (ниже 300°C), что позволяет существенно снизить энергозатраты. Одним из наиболее перспективных и в тоже время недостаточно изученных методов синтеза оксида цинка в гидротермальных условиях является рост наноструктур ZnO на подложке металлического цинка в присутствии органических реагентов. Предполагается, что использование подобного подхода позволит синтезировать упорядоченные полупроводниковые наноструктуры на проводящих металлических подложках; получаемые материалы могут найти применение в перспективных оптоэлектронных устройствах.

В связи с этим, целью настоящей работы являлось получение квазиодномерных наноструктур ZnO на подложках из металлического цинка гидротермальным методом и установление взаимосвязи между параметрами синтеза, микроморфологией и оптическими характеристиками конечных материалов.

Для проведения гидротермального синтеза использовали цинковые пластины (Aldrich) толщиной 0.25 мм, а также специально приготовленные пластины цинка, содержащие 1; 2 ат.% Al и 1; 3 ат.% Sb. Реагентами служили растворы этилендиамина (ЭДА) в воде с концентрацией 1 (0.15 M), 3 (0.45 M), 30 (4.5 M) и 60 об. %. (9 M).

Гидротермальный синтез проводили в изотермическом режиме при температурах 140, 180 и 220°C и продолжительности процесса 3, 6 и 24 часа.

Гидротермальным методом получены наноструктуры оксида цинка. Изучено влияние температуры синтеза и времени синтеза, а также концентрации этилендиамина на морфологию и фотолюминесцентные свойства конечных образцов. Установлено, что оптимальная концентрация ЭДА до 30% способствует образованию менее дефектных и более упорядоченных структур. Контрольные эксперименты свидетельствуют, что гидротермальный синтез без добавления органических реагентов не приводит к формированию наноструктур.

Если цинковая фольга не была специально укрыта от конвекционных потоков, то ее текстура и зернистая структура слабо влияют на конечную морфологию оксидного слоя. Однако даже в этом случае можно отметить существование областей размером несколько десятков микрон со стержнями, сильно различающимися как по средней ширине, так и по сонаправленности роста.

В случае специального укрытия фольги от конвекционных потоков (верхнюю поверхность подложки закрывали тефлоновой вставкой) наблюдается строго однонаправленный рост в пределах одного зерна, предварительно используемая подложка была подвергнута электрохимическому травлению.

Кроме того в нашей работе был проведен гидротермально-микроволновой (ГТМВ) синтез наноструктур ZnO в 30% растворе ЭДА при $T = 180^\circ$ в течение 1 и 3 часов. По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) в результате ГТМВ синтеза на поверхности цинковых пластин происходит образование зародышей, размеры которых существенно меньше размеров стержней получаемых при обычном гидротермальном синтезе, так, например, для образца, полученного при ГТМВ обработке в течение 3 ч длина стержней составляет – 500-700 нм, ширина ~50 нм. В случае ГТМВ обработки в течение 1 ч образующие зародыши образуют паутинообразную структуру на поверхности цинковой фольги.

Полученные ГТМВ методом образцы использовались как подложки для гидротермального синтеза ($T = 180^\circ\text{C}$, $t = 6$ ч), предполагался рост стержней из зародышей, образовавшихся при ГТМВ обработке. В результате гидротермального синтеза на образце, полученном при ГТМВ обработке в течение 1 ч, получались стержни со средней шириной 200-600 нм, что в 2 раза меньше, чем стержни, получаемые при непосредственной гидротермальной обработке.

Таким образом, предшествующая ГТМВ обработка может быть использована для получения стержней оксида цинка меньших размеров, чем при непосредственной гидротермальной обработке.

Наностержни демонстрируют эффект лазерной генерации при наносекундном фотовозбуждении. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что определенные моды обусловлены группами схожих по размерам и ориентации наностержней.

В нашей работе были проведены синтезы, в которых в качестве исходного прекурсора использовались сплавы цинка с алюминием и сурьмой, приготовленные методом вакуумной плавки.

Концентрации алюминия в сплавах (1 и 2% Al) подбирались таким образом, чтобы она была несколько меньше эвтектической концентрации (2.4% Al). В случае сплавов с сурьмой один состав (1% Sb) обладал концентрацией несколько меньшей, чем эвтектический (1.4%), другой – большей (3%). Для исходных образцов использовались следующие сокращения - Zn1%Al, Zn2%Al, Zn1%Sb, Zn3%Sb.

По данным РЭМ в результате гидротермальной обработки (ГТО) образцов Zn1%Al и Zn2%Al в среде 30% ЭДА ($T = 180^\circ$, $t = 6$ ч) происходит формирование ориентированных наноструктур, кроме того в обоих случаях на концах некоторых стержней наблюдается формирование сферических частиц.

Установлено, что в случае гидротермальной обработки образца Zn1%Al происходит вхождение алюминия в структуру оксида цинка. В случае ГТО образца Zn2%Al наблюдается иная картина. Согласно полученным данным гидротермальный синтез в этом случае приводит к формированию дефектных стержней оксида цинка.

По данным РЭМ, в результате гидротермальной обработки образцов Zn1%Sb и Zn3%Sb в среде 30% ЭДА ($T = 180^\circ$, $t = 6$ ч) происходит формирование ориентированных наноструктур, образование каких-либо других частиц не наблюдается.

Дальнейшие исследования подтвердили факт допирования оксида цинка сурьмой.