

04

## Получение и механизм роста наноструктур из оксида цинка в дуговом разряде

© В.В. Покропивный, М.М. Касумов

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАНУ, Киев  
Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАНУ,  
Киев  
E-mail: pokropivny@mail.ru

Поступило в Редакцию 4 апреля 2006 г.

Синтезированы трубки, иглы, тетраиглы из ZnO длиной до  $\sim 1 \mu\text{m}$  и диаметром до сотен нанометров с применением впервые метода дугового разряда. Особенностью дугового синтеза является широкое разнообразие продуктов испарения и образующихся частиц. Предложены механизмы их образования и роста. Листы на поверхности осадка сворачиваются в рулоны и трубки, которые трансформируются в иглы. Тетраиглы кристаллизуются и растут из газовой фазы и осаждаются в виде белого снега.

PACS: 73.63.Bd, 81.07.-b

**Введение.** Наноструктурный оксид цинка — перспективный материал для создания ультрафиолетовых низкобарьерных лазеров [1], полевых эмиттеров и других приборов нанoeлектроники [2]. За последние годы были синтезированы разные одномерные наноструктуры ZnO — нанопроволоки, наноленты, наноштыри, нанопрутки, нанотрубки, нанотетраподы, нанопропеллеры и наносамолетика, нанокантилеверы, двумерные скопления вискерсов [3–8]. Их получают разными методами, в частности, методом парохимического транспорта и осаждения [9], молекулярно-пучковой эпитаксии [10], газофазного осаждения [11], химического смачивания [12], лазерной абляции и осаждения [13] и других, в том числе в присутствии катализаторов и на шаблонах-подложках [14]. Однако, насколько нам известно, метод дугового разряда применялся только в работе [15] для синтеза нанопрутков и нанопроволок ZnO.

Цель данной работы — получить наноструктуры ZnO методом дугового разряда.

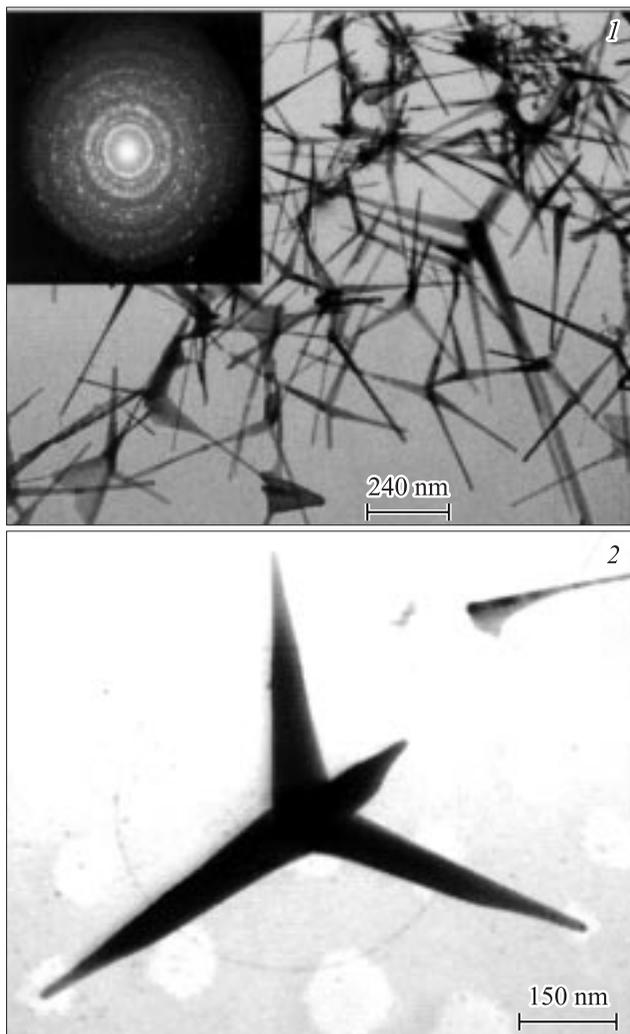
**Методика синтеза и характеристика образцов.** Дуговой синтез проводили в разрядной цилиндрической камере диаметром 40 mm и высотой 100 mm. Цинковые цилиндрические электроды диаметром  $d = 3.5$  mm и длиной  $l_1 = l_2 = 30$  mm крепились на держателях, которые с помощью прокладок из резины и фторопласта вакуумно-плотно закреплены на камере. Камера соединена с вакуумной системой для предварительного вакуумирования и с баллонами для подачи инертного (Ar, Ne) и рабочего ( $O_2$ ) газов под давлением 1.2 atm. Стенки камеры и держатели охлаждались водой. Режим дугового разряда: напряжение  $U = 20-26$  V, ток  $I = 80$  A. Разряд зажигался в момент сведения электродов, которые выгорали на 5–6 mm за доли секунды  $t = 0.3$  s, и дуга гасла. Следующее зажигание происходило через 5–6 секунд. Примерно за одну минуту в течение 10–12 импульсов оба электрода массой 3–4 g полностью израсходовались, осаждаясь на стенках камеры в виде снега и широких нитей между электродом и стенками камеры после окончания процесса синтеза.

Образцы характеризовались с помощью просвечивающей электронной микроскопии, электронной и рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния.

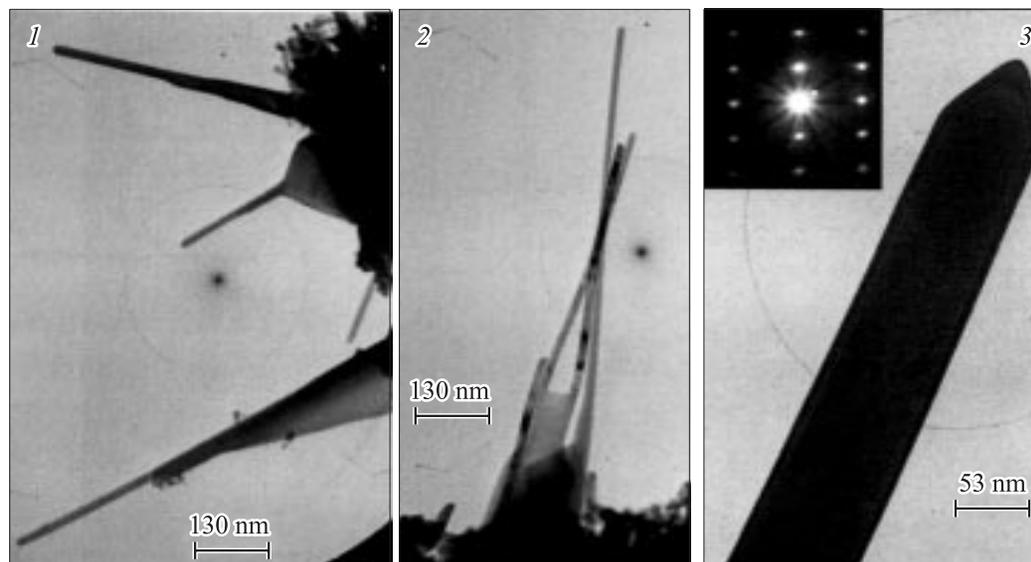
**Продукты синтеза и механизм их роста.** В дуговом разряде реализуются сильнонеравновесные и неоднородные условия, поэтому в процессе синтеза могут: 1) возникать разнообразные продукты испарения дуги (атомы, кластеры, капли, куски, листы); 2) действовать разные механизмы образования структур; 3) формироваться различные типы конечных продуктов.

На рис. 1 и 2 показаны типичные изображения полученных образцов. Рис. 1, I иллюстрирует многообразие продуктов синтеза — игл, биигл, триигл, тетраигл, лент, листов и свитков из них в виде рулонов, трубок, муфт, бочек, а также агломератов частиц. Рис. 1, 2 показывает структуру отдельной тетраиглы или тетрапода в виде самолетика. Отдельные иглы имеют длину 0.5–1  $\mu$ m и высокое отношение длины к диаметру. Диаметр уменьшается от  $\sim 100$  nm у основания до  $\sim 10$  nm на конце. Концы имеют форму конуса, заостренного под углом  $\sim 60-120$  градусов (рис. 2, 3).

Дифрактограмма на вставке рис. 1, I дает расчетные межплоскостные расстояния, соответствующие структуре вюртцитного ZnO (карточка 5-0664 [16]).



**Рис. 1.** Наноструктуры дугового синтеза из ZnO: 1 — иглы, трииглы, тетраиглы и их агломераты, свернутые из листов; 2 — тетраигла в виде самолетика и сверток одной иглы.



**Рис. 2.** Трубки и иглы из ZnO на разных стадиях роста: 1 — сворачивание рулона из листа, образование трубки и наростов; 2 — сворачивание одного листа в два рулона; 3 — заостренный конец иглы.

Рис. 2 показывает три стадии механизма роста отдельных игл на поверхности матричной фазы: 1) сворачивание листа в рулон, на что указывает затемнение с одного конца и изменение прозрачности конуса; 2) образование из конусного рулона цилиндрической трубки. Дислокационный механизм такого превращения типа застежки „молния“ предложен в работе [17]. Трубочатая полая структура видна на рис. 2, 1–2. Можно предположить, что это не обычные нанотрубки типа слоистых углеродных нанотрубок, а нанотрубочатые волокна 2-го типа согласно классификации [18], поликристаллические стенки которых состоят из нанозерен вюртцитного ZnO; 3) трансформация полой трубки в цельную иглу. Отсутствие характерных темных оболочек вблизи заостренных концов на рис. 2, 3 указывает на отсутствие полых каналов и цельнокристаллическую структуру этих игл. Электронограмма на вставке рис. 2, 3 показывает направление оси иглы [2110]. Зарастание полостей и превращение трубки в иглу возможно путем дислокационного скольжения, диффузионной ползучести и послойного двойникования.

На некоторых трииглах видна четкая граница между отдельной иглой и центральным сростком трииглы. Это дает основание предполагать, что это сросшиеся ранее независимые структуры. Действие механизма прилипания и сращивания игл подтверждает и агломерация частиц на рис. 1, 1.

Объемные тетраиглы могут образовываться в условиях свободного нестесненного роста, т. е. в объеме, а не на поверхности, где растут иглы перпендикулярно поверхности. В разрядной камере рост игл происходит в полете, в атмосфере кислорода, поэтому до стенок камеры долетают уже почти готовые тетраиглы. На них осаждаются, налипают последующие, поэтому образуется хаотическое скопление тетраигл в виде снега (рис. 1, 1). Отсутствие катализатора и промежуточной жидкой фазы свидетельствует в пользу механизма роста типа „пар–твердое тело“, который считается ответственным за рост нанодендритов, нанотетраигл, нанолент, наносамолетиков ZnO [8]. В наших условиях в одном импульсе разряда выделялась энергия  $U = 600 \text{ J}$ , достаточная для испарения концов обоих электродов, поэтому дуга гаснет. Приняв за энергию испарения энергию связи цинка  $E_c = 1.35 \text{ eV}$ , можно оценить число испарившихся атомов, равное  $N = U/E_c = 2.8 \cdot 10^{21}$ , что составляет  $N/N_A = 0.3 \text{ g}$  цинка. Это значение близко к оценке расхода всей массы электродов  $m = Sl\rho = 0.3 \text{ g}$ . Следовательно, испаряются отдельные

атомы и, вероятно, кластеры  $Zn_x$ . В атмосфере кислорода атомы цинка окисляются  $2Zn + O_2 = 2ZnO$ , образуя молекулы и кластеры  $ZnO_x$ , самые большие из которых становятся центрами зарождения. Кристаллическая структура кластеров — вюртцит, решетка которого состоит из тетраэдров  $ZnO_4$ , связанных вершинами по четыре одновременно и ориентированных вдоль одной оси. Ориентировка тетраэдров  $ZnO_4$  задает и ориентировку затравочного кластера  $(ZnO_4)_x$ , который будет иметь четыре направления — оси  $\langle 0001 \rangle$ . По сравнению с другими гранями  $\{1010\}$  или  $\{1120\}$  плоскости  $\{0001\}$  имеют максимальную энергию и являются стоками для адсорбентов. Именно на этих  $\{0001\}$  плоскостях будут осаждаться и диффундировать другие атомы и гантели  $ZnO$ , поэтому скорость роста в этих четырех направлениях будет максимальной. В результате затравочные кристаллы приобретают форму четырех игл, растущих из одного центра (тетраигл). Боковые поверхности игл в неравновесных условиях вблизи дуги можно представить как неоднородную лестницу, состоящую из ступенек. Поэтому попадающие на них атомы пара будут быстро диффундировать, скатываться на острие иглы. Часть из них за время реакции не успевает продиффундировать и остается на боковой поверхности, поэтому игла приобретает форму утолщенной у основания острой пирамиды. Длина отдельных игл и тетраиглы в целом лимитируется общим временем реакции. В описанном выше случае за одну минуту выростали иглы длиной  $0.6 \mu m$ . Число тетраигл в скоплении определяется числом затравочных кластеров и зависит от мощности дуги, диаметра электродов и других параметров. Это направленная самосборка тетраигл, в которой роль катализатора играют сами частицы  $ZnO$ .

Рамановский спектр содержит смещенный интенсивный пик  $\omega_1 = 540 \text{ cm}^{-1}$ , характерный для 1D-наноигл  $ZnO$  и отражающий проявление эффекта размерного квантования фононных колебаний наночастиц  $ZnO$ .

**Заключение.** Метод дугового разряда в отличие от других позволяет синтезировать разнообразные типы и формы структур, а также отрабатывать режимы получения более однородных фракций наночастиц из  $ZnO$ . Полученные ультрадисперсные порошки могут быть использованы для производства компактированных полупроводниковых материалов, полевых эмиттеров, газовых сенсоров, квантовых точек и гибких прозрачных пленок.

## Список литературы

- [1] *Mao S.S.* // *Int. J. Nanotechnology*. 2004. V. 1. N 1/2. P. 42–85.
- [2] *Semiconductor Nanostructures for optoelectronic applications.* / Ed. T. Steiner.- Artech House, Inc.-Boston, London, 2004. 424 p.
- [3] *Ивановский А.А.* // *Успехи химии*. 2002. Т. 71. № 3. С. 203–224.
- [4] *Vayssieres L.* // *Int. J. Nanotechnology*. 2004. V. 1. N 1/2. P. 1–41.
- [5] *Arnold M.S., Avouris P., Pan Z.W.* et al. // *J. Phys. Chem. B*. 2003. V. 107. N 3. P. 659–663.
- [6] *Zhang Y.* et al. // *J. Phys. Chem. B*. 2003. V. 107. N 33. P. 8289–8293.
- [7] *Chen Z., Shan Z., Cao M.S.* et al. // *Nanotechnology*. 2004. V. 15. N 3. P. 365–369.
- [8] *Liu F., Cao P.J., Zhang H.R.* et al. // *Nanotechnology*. 2004. V. 15. N 5. P. 949.
- [9] *Haupt M.* et al. // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93. N 10. P. 6252–6257.
- [10] *Heo Y.M.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. N 16. P. 3046–3048.
- [11] *Wu J., Liu S.* // *Adv. Mater.* 2002. V. 14. N 3. P. 215–218.
- [12] *Vayssieres L.* // *Adv. Mater.* 2003. V. 15. N 5. P. 464–466.
- [13] *Park J.* et al. // *J. Cryst. Growth*. 2003. V. 258. N 3–4. P. 342–348.
- [14] *Li Y.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 76. N 15. P. 2011–2013.
- [15] *Choi Y.C., Kim W.S., Park Y.S.* et al. // *Adv. Mater.* 2000. V. 12. P. 746.
- [16] *International Tables of X-Ray Crystallography.* The Int. Union of Crystallography, 1965.
- [17] *Покропивный А.В., Покропивный В.В.* // *Письма в ЖТФ*. 2003. Т. 29. В. 12. С. 21–24.
- [18] *Покропивный В.В., Силенко П.М.* // *Теор. и эксп. химия*. 2006. Т. 42. № 1. С. 3–13.