

05;11;12

Рост трубчатых структур оксида цинка

© А.Х. Абдуев, А.К. Ахмедов, В.Г. Барышников, Ш.О. Шахшаев

Институт физики Дагестанского НЦ РАН, Махачкала

Поступило в Редакцию 25 мая 1999 г.

Изучены условия и механизмы формирования полых кристаллических и дендритных структур, а также вискерообразования оксида цинка при отжиге прессованных смесей оксида цинка и углерода. Показано, что рост полых структур обусловлен взаимодействием реагентов в таблетке, образованием газонепроницаемой внешней оболочки ZnO и доставкой паров Zn и CO₂ по растущей трубке. Ориентация полых кристаллов определяется направлением потока паров Zn. Процесс воспроизведен при истечении паров Zn из ячейки Кнудсена.

Широко известные модели роста вискерообразования [1,2] были привлечены рядом исследователей для описания процессов роста вискерообразования, полых дендритов и трубчатых кристаллов оксида цинка, синтезированных в различных условиях [3–8].

Все привлеченные модели объединяет общее предположение, что доставка реагентов к растущей поверхности происходит извне.

В настоящей работе исследовано формирование полых кристаллов и дендритов ZnO при отжиге прессованных таблеток ZnO с различным содержанием углерода. Подготовка таблеток для отжига производилась путем холодного прессования ($P = 0.15$ GPa) предварительно перемешанных порошков оксида цинка и углерода. Рост структур наблюдался при равномерном нагреве таблеток в открытой печи до 1700 К. Наблюдения показывают, что зарождение кристаллических трубок и дендритов происходит при температурах около 1450 К. Визуально наблюдается также истечение паров ZnO из растущей трубки. Скорость роста составляет около 0.1 mm/s. Зависимость типа структуры от содержания углерода в таблетке показана на рис. 1.

1. При содержании С около 3% наблюдается прямолинейный рост полых трубки диаметром около 0.5–1.0 mm и длиной до нескольких десятков сантиметров (рис. 1, *a*). Эксперименты показали, что длина трубки ограничена лишь объемом исходной таблетки. Микрофотография острия трубчатого кристалла приведена на рис. 1, *b*. Заращение канала

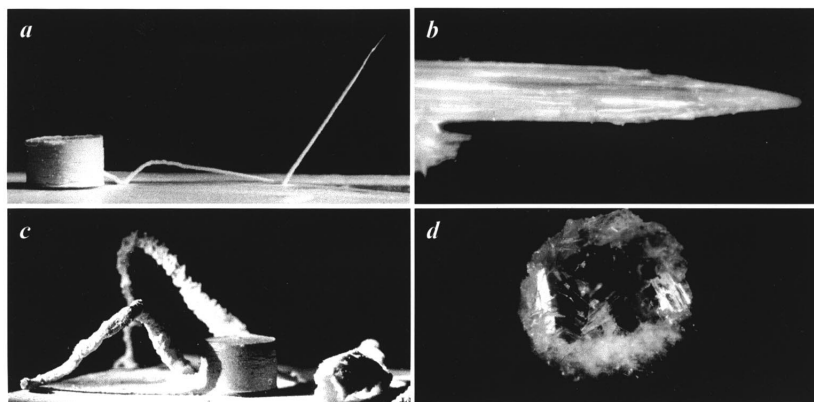


Рис. 1. Фотографии трубчатого кристалла ZnO (*a*) и его острия (*b*), трубчатой дендритной структуры ZnO (*c*) и ее поперечного сечения (*d*).

кристалла обусловлено изменением режима истечения потока реагентов при выключении печи или при истощении источника. Рентгеноструктурный анализ показал, что стенки трубки образованы рядом кристаллов, ориентированных по направлению (0001). При изменении направления истечения паров (например, при достижении стенки камеры отжига) изменяется и направление роста.

2. Увеличение содержания С до 5% приводит к росту полых дендритов сложной формы с внешним диаметром до 10 mm (рис. 1, *c*). На микрофотографии сечения дендрита (рис. 2, *d*) можно видеть, что его стенки образованы хаотически ориентированными нитевидными кристаллами. Вискеры имеют сечение около $10\ \mu\text{m}$ и длину до $1000\ \mu\text{m}$. Они имеют характерную для гексагональных кристаллов огранку и ориентированы в направлении (0001).

3. Результат отжига прессованной таблетки существенным образом зависит от количества внесенного в оксид цинка углерода. Общей особенностью является образование на поверхности таблетки плотной оболочки, препятствующей истечению паров Zn и CO_2 через стенки таблетки.

Уход из таблетки части материала приводит к образованию пористой керамики, плотность которой уменьшается с увеличением содержания

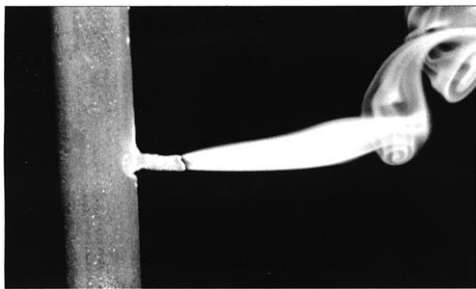


Рис. 2. Фотография трубчатой структуры ZnO, формирующейся при истечении паров цинка из ячейки Кнудсена

углерода в исходной таблетке. При избыточном содержании углерода в результате отжига образуется полая плотная поликристаллическая оболочка из оксида цинка с толщиной стенок около 2 мкм.

Формирование трубчатых структур связано с образованием в результате реакции ZnO с C избыточного давления CO₂ и паров Zn. При этом Zn, выходя на поверхность таблетки, окисляется и образует плотную оболочку. Дальнейшее повышение давления в таблетке приводит к локальному разрушению оболочки и росту полой структуры.

Для моделирования процессов роста из таблеток мы изучили процесс истечения паров цинка из эффузионной ячейки Кнудсена, разогретой до температуры кипения цинка. Истечение Zn сопровождается горением паров в факеле и ростом полой поликристаллической трубки (рис. 2). При относительно низкой температуре окружающей среды образующиеся трубки не содержат на стенках вискеров, а сами образованы из мелкодисперсного оксида цинка с преимущественным направлением (0001).

Контроль температуры внутри таблетки показал отсутствие заметных отличий от температуры в печи. Это связано с близостью энтальпий образования оксида цинка ($H = -350.8 \text{ kJ/mol}$) и диоксида углерода ($H = -393.5 \text{ kJ/mol}$). Таким образом, практически вся энергия реакции образования CO₂ выделяется на торце растущей трубки в результате сгорания паров Zn.

Интерпретация описанного процесса роста не нуждается в привлечении диффузионной модели, так как весь материал в газовой фазе поступает по трубке непосредственно к растущей грани. При этом на

ее поверхности достигаются пересыщения, существенно превышающие те, что предполагаются в модели пар–жидкость–кристалл (ПЖК). Что касается диффузионной модели, то в нашем эксперименте исключалась сама возможность поступления паров Zn или ZnO на боковую поверхность, так как при истечении паров из среза трубки цинк окисляется и осаждается на торце трубки или уносится конвекционным потоком.

Переход от роста кристаллов к формированию дендритов происходит при увеличении содержания углерода в таблетке и, следовательно, при увеличении потока паров цинка. В результате вытеснения кислорода парами цинка возрастает диаметр трубки. Высокие пересыщения приводят к образованию большого числа новых центров кристаллизации и интенсивному росту вискерсов с произвольной ориентацией.

Таким образом, в настоящей работе прямыми наблюдениями установлен факт подачи одного из реагентов (паров цинка) к растущей поверхности по каналу полого кристалла. В [4] предполагается, что нагрев цинка в воздухе приводит к образованию оксидной оболочки, ее разрушению при нагреве до температуры кипения цинка, образованию паров цинка и росту трубчатых кристаллов. Наши наблюдения и простые оценки показывают, что разрыв оболочки не может приводить лишь к образованию паров цинка, а приводит к выбросу множества мелких капель цинка, их повторному поверхностному окислению и росту трубок ZnO.

Список литературы

- [1] *Гиваргизов Е.И.* Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977. 304 с.
- [2] *Бережкова Г.В.* Нитевидные кристаллы. М.: Наука, 1969. 158 с.
- [3] *Makoto Ishii, Hatsujiro Hashimoto* // Jap. J. Appl. Phys. 1969. V. 8. N 9. P. 1107–1113.
- [4] *Park Y.S., Renolds D.C.* // Appl. Phys. 1967. V. 38. N 2. P. 756–760.
- [5] *Ikumaro Kubo* // Jap. J. Appl. Phys. 1965. V. 4. 225–226.
- [6] *Ram Bilas Sharma* // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. N 4. P. 1866–1867.
- [7] *Sharma S.D., Subhash C. Kashyap* // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. N 13. P. 5302–5304.
- [8] *Hiroshi Iwanaga, Noboru Shibata* // J. Crystal Growth. 1974. V. 24/25. P. 357–361.