

06;15

Формирование покрытий на основе ZnO с использованием растворов, содержащих высокомолекулярный поливинилпирролидон

© Евстропьев С.К.^{1,2}, Сошников И.П.^{3,4,5,6}, Хребтов А.И.³

¹ АО „Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова“, Санкт-Петербург

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики

³ Санкт-Петербургский Академический университет — научно-образовательный центр нанотехнологий РАН

⁴ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

⁵ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина)

⁶ Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург
E-mail: evstropiev@bk.ru

Поступило в Редакцию 19 ноября 2015 г.

Описан метод формирования прозрачных наноразмерных покрытий на основе ZnO на поверхности стекол с использованием растворов, содержащих высокомолекулярный поливинилпирролидон. Разработанный метод нанесения покрытий позволяет формировать прозрачные и однородные покрытия на основе ZnO с повышенной шириной запрещенной зоны и не требует сложного технологического оборудования.

Тонкие покрытия на основе оксида цинка используются в качестве прозрачных электродов для различных фотоэлектрических устройств, элементов солнечной энергетики и оптоэлектроники, применяются в энергосберегающем остеклении. Свойства и морфология этих покрытий, а также разработка методов их получения являются в настоящее время объектом интенсивных исследований [1–8].

Жидкостные методы получения покрытий на основе оксида цинка [1,2,8,9] являются перспективными благодаря гибкости и универсаль-

ности самого технологического процесса, а их практическая реализация не требует сложного технологического оборудования.

В [10,11] была показана возможность формирования высокооднородных прозрачных оксидных покрытий при применении растворов нитратов металлов и высокомолекулярного ($M_s = 1\,300\,000$; Sigma-Aldrich) поливинилпирролидона (ПВП). На первом этапе процесса на поверхности подложки формируется тонкое однородное композиционное покрытие, состоящее из полимера и плотноупакованных частиц соли, имеющих размер $10\text{--}15\text{ nm}$ [11]. При последующей термообработке происходит полное разложение нитратов металлов и ПВП и удаление газообразных остатков.

Покрытия из оксида цинка, состоящие из довольно крупных ($0.7\text{--}1.1\ \mu\text{m}$) агрегатов нанокристаллов, были получены аналогичным методом в [9] из растворов ацетата цинка и значительно более низкомолекулярного ПВП ($M_s = 40\,000$) (PVPK-30; Himedia).

Существенным отличием жидкостного метода с использованием водорастворимых полимеров от широко известных методов золь-гель получения покрытий (например, [1,2,8,9]) является отсутствие стадии образования коллоидного раствора (золя). Это позволяет предотвратить образование в пленкообразующем растворе агрегатов коллоидных частиц и значительно увеличить однородность покрытий.

Задачей данной работы являлось исследование возможности применения жидкостного метода с использованием водорастворимых полимеров для получения прозрачных покрытий на основе ZnO на стеклах, а также изучение особенностей морфологии и спектральных свойств полученных покрытий. В качестве исходных материалов в работе были использованы водный раствор $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и раствор высокомолекулярного ($M_s = 1\,300\,000$; Sigma-Aldrich) ПВП в пропанол-2. После добавления раствора нитрата цинка к раствору ПВП полученная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 15 min . Полученный пленкообразующий раствор содержал $3.8 \cdot 10^{-6}\text{ mol/l}$ ПВП и $5.7 \cdot 10^{-2}\text{ mol/l}$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и представлял собой прозрачную однородную жидкость.

Покрытия на поверхность пластины из щелочно-силикатного стекла (Menzel-Glazer, артикул № 021102) наносились путем ее погружения при комнатной температуре в пленкообразующий раствор с последующим извлечением и сушкой при 80°C в течение 3 h . Такая методика обеспечивала получение тонких однородных композиционных покрытий

с обеих сторон стеклянной подложки. По химическому составу полученное покрытие представляло собой пленку ПВП, содержащую нитрат цинка.

Образцы стекол с покрытиями подвергались термообработке на воздухе при температуре 550°C в течение 2 h, что практически полностью соответствовало условиям термообработки, использованным в [9]. Измерение спектров пропускания образцов в диапазоне 200–2000 nm осуществлялось на спектрофотометре Shimadzu UV3600. Исследования морфологии полученных покрытий проводились на растровом электронном микроскопе (РЭМ) С. Zeiss SUPRA 25.

На рис. 1, *a* приведены спектры пропускания исходного стекла и стекла с покрытием. Из рисунка видно, что нанесение покрытия заметно изменяет спектр пропускания стекла в двух спектральных диапазонах — в УФ-области спектра (280–350 nm) и ближней ИК-области (800–1300 nm).

Определение ширины запрещенной зоны для синтезированных систем наноразмерных частиц ZnO проводилось по методике, предложенной Тауком [12], по зависимостям

$$(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g), \quad (1)$$

где hv — энергия фотона, E_g — ширина запрещенной зоны полупроводника, A — постоянная, α — коэффициент поглощения. Построение графиков в координатах $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ позволяет определить E_g в исследованных нами покрытиях как точку пересечения линейной экстраполяции зависимости из области с высоким поглощением в область с низким поглощением света.

На рис. 1, *b* показан график $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ для покрытия из оксида цинка, изготовленного с использованием высокомолекулярного ПВП. Видно, что ширина запрещенной зоны ZnO в покрытии составляет ~ 4.1 eV, что близко к значениям E_g , полученным в [9] для аналогичных покрытий, сформированных при использовании низкомолекулярного ПВП. Эти величины значительно превышают значения ширины запрещенной зоны объемного макроскопического оксида цинка (3.36 eV) и величины E_g в покрытиях из ZnO, полученных ионно-лучевым распылением (3.21–3.26 eV) [13] и синтезированных в низкотемпературном плазменном разряде (3.26–3.32 eV) [14]. Отметим также, что в наноструктурах ZnO, полученных методом осаждения из

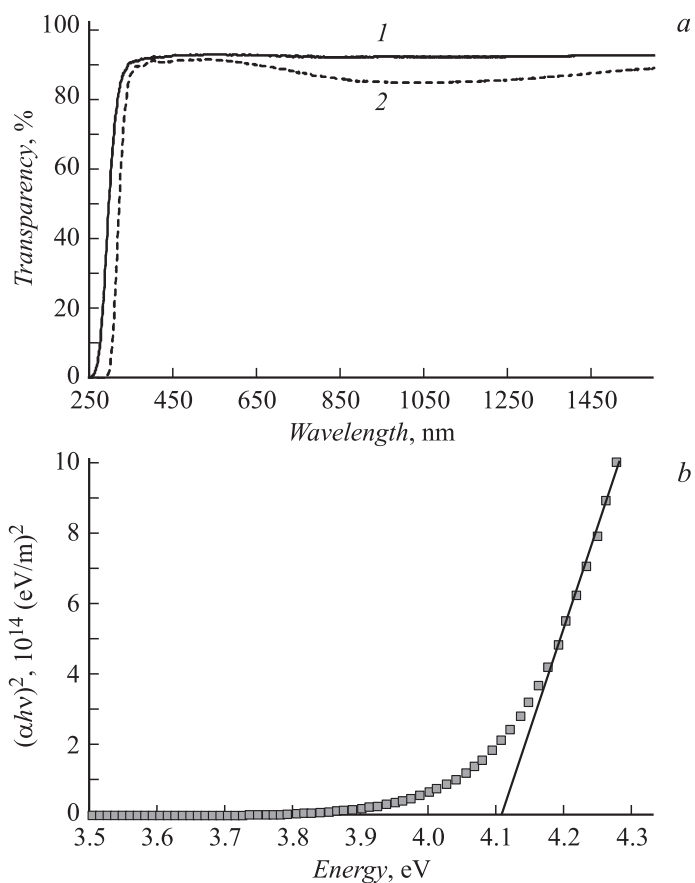


Рис. 1. *a* — спектры пропускания исходного щелочно-силикатного стекла (кривая 1) и стекла, на обе противоположные поверхности которого были нанесены покрытия из оксида цинка (кривая 2). *b* — зависимость $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ для материала покрытия.

водных растворов, значения ширины запрещенной зоны составили в зависимости от температуры термообработки материала 3.2–3.3 eV [15], что близко к значению E_g макроскопического материала и значительно меньше, чем в полученных нами покрытиях.

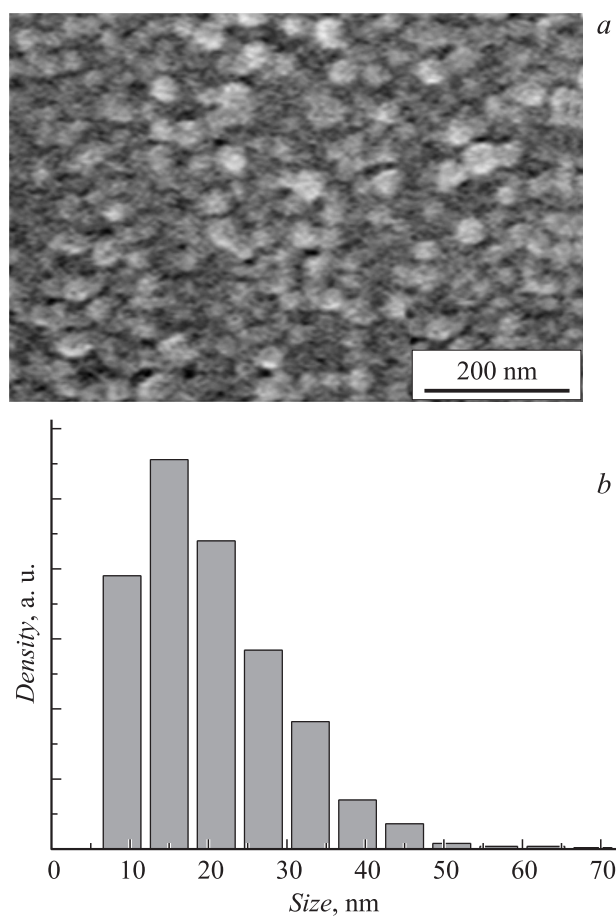


Рис. 2. *a* — РЕМ-изображение в геометрии plan view поверхности покрытия. *b* — анализ распределения размеров наночастиц в покрытии с помощью программы DIAnaTEM [17].

Таким образом, на основании полученных нами данных и результатов работы [9] можно заключить, что применение как высокомолекулярного, так и низкомолекулярного ПВП обеспечивает получение по растворной технологии покрытий из ZnO со значительно более широкой

запрещенной зоной по сравнению с традиционным макроскопическим материалом.

Обращает на себя внимание, что нанесение даже тонкого наноразмерного покрытия вызывает заметное снижение пропускания стеклянного образца в ближней ИК-области спектра. Как известно, покрытия на стеклах, характеризующиеся прозрачностью в видимой части спектра в сочетании с повышенным поглощением или отражением света в ближней ИК-области, находят широкое применение в промышленности для производства современных энергосберегающих стекол [16]. Приведенные на рис. 1, *a* спектры пропускания иллюстрируют возможность использования разработанного технологически несложного метода формирования покрытий на основе оксида цинка для развития технологии энергосберегающих стекол.

На рис. 2, *a* представлено РЕМ-изображение поверхности покрытия. Видно, что покрытие состоит из наночастиц, имеющих размер, как правило, менее 25 нм и с плотностью порядка $3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Анализ распределения размеров наночастиц с помощью программы DIAnaTEM [17] (рис. 2, *b*) показывает, что дисперсия размеров составляет не более 10 нм. Наблюдаемый малый размер наночастиц, из которых состоит покрытие, по-видимому, является существенным фактором для увеличения ширины запрещенной зоны материала вследствие квантово-размерного эффекта [18].

Сопоставление данных рис. 2, *a* с результатами исследований, приведенных в [9], показывают, что использование высокомолекулярного ПВП позволяет сформировать значительно более однородные по структуре покрытия из оксида цинка.

Таким образом, в работе показана возможность формирования на поверхности стекол тонких однородных покрытий на основе оксида цинка из растворов, содержащих высокомолекулярный поливинилпирролидон. Полученные покрытия состоят из наночастиц с характерными размерами порядка 20 нм и плотностью порядка $3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Разработанный растворный метод нанесения покрытий позволяет формировать покрытия на основе ZnO с повышенной шириной запрещенной зоны и не требует сложного технологического оборудования.

Работа частично поддержана грантом правительства Российской Федерации № 074-U01, грантом РФФИ 15-07-06964 и проектом Министерства образования и науки РФ (договор № 02.G25.31.0058 от 12.02.2013 г.)

Список литературы

- [1] Kaneva N.V., Dushkin C.D., Bojinova A.S. // Bulgarian Chem. Comm. 2012. V. 44. P. 63–69.
- [2] Cao Y., Miao L., Tanemura S., Tanemura M., Kuno Y., Hayashi Y. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 251116.
- [3] Zondehnam A., Zarrinkhameh M., Shirazi M., Hosseini M. // Micro Nanosystems. 2015. V. 7. N 4. P. 218–226.
- [4] Jaffe M.S. // USA Patent 2791521 A (07.05.1957); H01 B1/08; H01 C7/00; C03 C17/27; C03 C17/25.
- [5] Wang J., Tsuzuki T., Tang B., Cizek P., Sun L., Wang X. // Colloid Polym. Sci. 2010. V. 288. P. 1705–1711.
- [6] Chen S., Carrara G., Barreca D. et al. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 13039–13049.
- [7] Sadananda Kumar N., Kasturi V. Banger, Shivakumar G.K. // ФТП. 2015. Т. 49. В. 7. С. 920–924.
- [8] Habibi M.H., Sardashti M.K. // J. Nanomater. 2008. V. 2008. Article ID 356765. 5 pages.
- [9] Dhanalakshmi A., Amutha C., Lawrence B. et al. // Int. J. Current Res. 2013. V. 5. N 11. P. 3408–3413.
- [10] Jung K.T., Evstropiev S.K., Lee K.Y., Lee K.S. // Society of Information Displays International Symposium Digest of Technical Papers. 2007. Long Beach, USA. SID-2007 (SID 07 Digest), 22–25 May 2007. P. 1844–1847.
- [11] Дукельский К.В., Евстропьев С.К. // Опт. журнал. 2011. Т. 78. № 2. С. 71–81.
- [12] Таус J. // Mat. Res. Bull. 1968. V. 3. N 1. P. 37–46.
- [13] Достанко А.П., Агеев О.А., Голосов Д.А., Завадский С.М., Замбург Е.Г., Вакулов Д.Е., Вакулов З.Е. // ФТП. 2014. Т. 48. В. 9. С. 1274–1279.
- [14] Сердобинцев А.А., Веселов А.Г., Курясова О.А. // ФТП. 2008. Т. 42. В. 4. С. 496–499.
- [15] Kumar S.S., Venkateswarlu P., Rao V.R., Rao G.N. // Int. Nano Lett. 2013. V. 3. P. 30 (<http://www.inl-journal.com/content/3/1/300>).
- [16] Chen Ching-Mu, Chen Shen-Yuar, Chuang Wei-Ching, Shieh Jen-Yu // Adv. Mat. Res. 2011. V. 314–316. P. 10–16.
- [17] Сошников И.П., Горбенко О.М., Голубок А.О., Устинов В.М. // ФТП. 2001. Т. 35. В. 3. P. 361–367.
- [18] Екимов А.И., Онущенко А.А. // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 34. С. 363–366.