

Синтез нанопорошков ZnO и ZnO : Mn методом ультразвукового пиролиза аэрозоля

М.Ф. Буланый, В.Ю. Воровский, А.В. Коваленко, О.В. Хмеленко

ДНУ имени Олеса Гончара,
пр. Гагарина, 72, 49010 Дніпро, Украина

(Получено 11.02.2016, опубликовано online 21.06.2016)

В работе проанализировано влияние типа газа-носителя: гелий, воздух, азот на физические свойства нанокристаллов ZnO и ZnO:Mn, синтезированных методом ультразвукового пиролиза аэрозоля. Исследована морфология поверхности образцов, их кристаллическое качество и спектры ЭПР, проведен рентгеноструктурный анализ. Изучено влияние термообработки на свойства нанокристаллов. Показано, что нанокристаллы ZnO:Mn, синтезированные в атмосфере азота, могут обладать *p*-типом проводимости.

Ключевые слова: Оксид цинка, Метод ультразвукового пиролиза аэрозоля, Газ-транспорт: гелий, воздух, азот, Морфология поверхности образцов, Нанокристаллы, Термообработка, Спектры ЭПР, Спектры фотолюминесценции, Рентгеноструктурный анализ.

DOI: [10.21272/jnep.8\(2\).02043](https://doi.org/10.21272/jnep.8(2).02043)

PACS number: 78.55.Et

Наноструктуры на основе ZnO обладают люминесцентными, пьезоэлектрическими и ферромагнитными свойствами. Эти материалы имеют высокую радиационную, химическую и термическую стойкость, широкое окно прозрачности. Они могут обладать как *n*- так и *p*-типом проводимости, перспективны для создания излучающих структур в ультрафиолетовой области спектра, газовых датчиков, элементов оптоэлектроники, устройств функциональной наноэлектроники и спинтроники [1-3].

Как известно, окись цинка диамагнитна. Для этого материала характерен в большей степени *n*-тип проводимости. Поэтому в процессе синтеза и легирования актуальной технологической задачей является получение ZnO с *p*-типом проводимости. Сложность решения этой задачи заключается в том, что оксид цинка обладает большим количеством природных точечных дефектов, обуславливающих проводимость *n*-типа. Он также склонен к эффекту самокомпенсации примесей, обуславливающих *p*-тип проводимости. При легировании акцепторные примеси в ZnO проявляют тенденцию связываться с дефектами кристалла и образуют электрически неактивные комплексы.

В работе [4] показана возможность создания *p*-типа проводимости в нанопленках ZnO : Mn за счет легирования их азотом. Для получения таких пленок применялся метод ультразвукового пиролиза аэрозоля. При этом использовался 0.5 молярный водный раствор (0.5 М) ацетатов цинка и марганца, в который дополнительно добавлялся ацетат аммония в количестве 2.5 М. По мнению авторов работы, легирование акцепторной примесью - азотом приводит к замещению в кристаллической решетке ZnO ионов кислорода ионами азота и появлению в нанокристаллах ZnO:Mn *p*-типа проводимости.

Метод ультразвукового пиролиза аэрозоля основан на термическом разложении раствора, содержащего исходные компоненты синтезируемого материала в потоке газа-носителя [5]. Твердая фаза образуется за счет испарения растворителя и термолитиза солей исходных компонентов в атмосфере транс-

портного газа. Поэтому в этом методе синтеза существует возможность влияния на физические свойства нанокристаллов ZnO путем изменения типа транспортного газа. Возможно, что дефицит кислорода при формировании кристаллической решетки ZnO в инертной атмосфере может привести к возникновению собственных дефектов акцепторного типа и образованию в полученных образцах *p*-типа проводимости.

Целью данной работы является получение нанопорошков ZnO и ZnO : Mn с *p*-типом проводимости методом ультразвукового пиролиза аэрозоля при использовании различных видов газа-носителя.

При синтезе чистого нанопорошка ZnO на первом этапе применялся инертный газ-носитель: гелий. При этом из растворов нитрата цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ с концентрациями 0.3М и 0.03М были синтезированы два вида нанопорошков ZnO. Растворы распылялись ультразвуковым излучателем, работающим на частоте 1,7 МГц. Частицы аэрозоля (диаметром 1÷5 мкм) в потоке газа-носителя (расход 4.5 л/ч) поступали в предварительно разогретую до температуры $T = 650 \div 700$ °С печь. Время термического синтеза в печи составляло 7÷10 с. Полученные частицы нанопорошка ZnO отделялись от водяного пара и других продуктов синтеза с помощью фильтра из нержавеющей сетки, разогретого до температуры $T = 150 \div 200$ °С. Изображения частиц синтезированных порошков, полученные с помощью растрового электронного микроскопа РЕММА-102-02, приведен на рис. 1. На приведенных рисунках видно, что синтезированные частицы нанопорошков имеют сферическую форму. Размер сферических частиц уменьшается с понижением концентрации нитрата цинка в растворе, что соответствует выводам работы [5]. Диаметр сферических частиц оказался равен 1.0÷3,0 мкм для раствора с концентрацией нитрата цинка 0.3 М и 0.3÷1.0 мкм для раствора с концентрацией нитрата цинка 0.03 М соответственно (рис. 1). Рентгеноструктурные исследования порошков, проведенные на дифрактометре ДРОН-2.0, показали, что нанопорошки ZnO имеют кри-

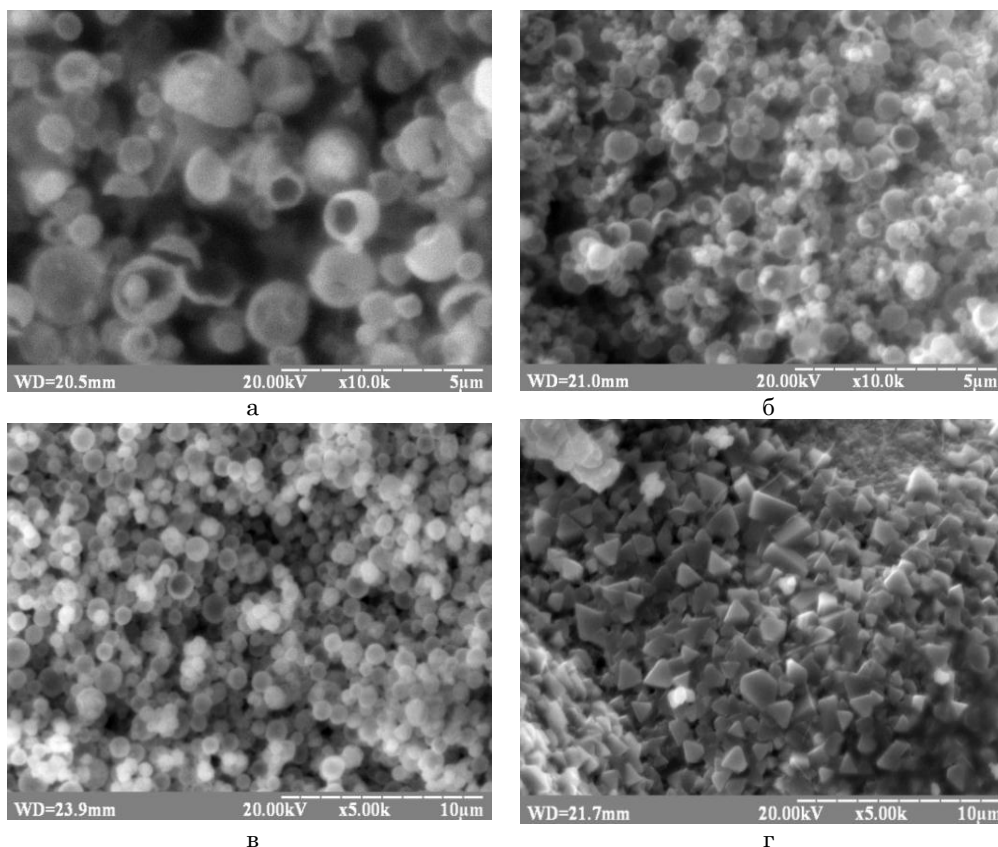


Рис. 1 – Внешний вид частиц порошка ZnO, полученных из раствора содержащего нитрат цинка с концентрацией 0,3 М (а) и 0,03 М (б), а также частиц порошка ZnO : Mn, полученных из раствора содержащего нитрат цинка с концентрацией 0,3 М и нитрата марганца с концентрацией 0,01 М до (в) и после отжига (г) в окружающей атмосфере

сталлическую структуру с решеткой типа вюрцит. Оценка средних размеров нанокристаллов ZnO, выполненная по методу Шеррера [6, 7] показала, что для этих концентраций вещества средние размеры кристаллов, из которых состоят сферические частицы, равны $d \sim 56$ нм и $d \sim 37$ нм соответственно.

Процесс легирования и синтез нанопорошка ZnO : Mn производился из раствора нитрата цинка с концентрацией 0,3 М, в который был добавлен нитрат марганца ($Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) в количестве, соответствующем концентрации ионов марганца 0,01 М. В начале образцы, легированные Mn, были получены в инертной среде при газе-носителе гелии. В результате термического разложения раствора, содержащего нитраты цинка и марганца, образуются частицы порошка, внешний вид которых приведен на рис. 1в. Данные по исследованию морфологии полученных частиц позволяют сделать вывод о том, что частицы порошка ZnO:Mn сохранили сферическую форму. Средний размер сферических частиц оказался ~ 1 мкм, что в свою очередь меньше, чем размеры сферических частиц чистого нанопорошка ZnO с такой же концентрацией нитрата цинка в растворе (рис. 1а).

С технологической точки зрения было важным определить возможность легирования нанопорошка ZnO ионами Mn в процессе синтеза. Для установления факта легирования исследовались спектры ЭПР полученных нанопорошков. Эти исследования показали, что легирование порошка ZnO ионами мар-

ганца в процессе синтеза при использовании в качестве газа-носителя: гелия не происходит. Последующий отжиг порошка в гелии при температуре $T = 800$ °С в течение 1ч. также не приводит к легированию. Только после отжига образцов на воздухе при температуре $T = 800$ °С в течение 1ч. в спектрах ЭПР было обнаружено шесть характерных линий сверхтонкой структуры иона Mn^{2+} , что свидетельствует о легировании кристаллов ZnO ионами марганца. Таким образом, только после термообработки нами были получены нанокристаллы ZnO:Mn. Наблюдаемый спектр ЭПР для примеси Mn^{2+} в ZnO имеет следующие параметры: фактор спектрометрического расщепления $g = 2.001$, константа сверхтонкой структуры $A = 65.94$ эрст. Данные параметры характерны для ионов Mn^{2+} в гексагональной решетке оксида цинка [8].

Внешний вид частиц порошка ZnO:Mn после отжига на воздухе приведен на рис. 1г. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что после отжига частиц порошка, произошла его перекристаллизация, в результате которой из сферических частиц образовались кристаллы различных форм роста. Средний размер кристаллов оказался равным $\sim 1 \div 2$ мкм, а размер кристаллитов, из которых они состоят, увеличился до значения $d \sim 120$ нм. Этот факт предопределил изменения в спектрах фотолуминесценции нанопорошков (рис. 2).

Мало интенсивный, слабо структурированный спектр фотолуминесценции, сосредоточенный в

зелено-голубой области спектра, исходного нанопорошка ZnO : Mn свидетельствует о большой дефектности кристаллической структуры образцов (рис. 2а). После отжига в кислородосодержащей среде в результате перекристаллизации, увеличения размеров отдельных кристаллов, степень их дефектности уменьшилась, а кристаллическая структура стала более совершенной. В результате интенсивность излучения возросла, а спектр фотолюминесценции стал более структурирован, сосредоточился, в основном, в голубой области спектра (рис. 2б). Теперь в нем можно выделить три максимума излучения: $\lambda_{\max} \sim 416$ нм, вероятнее всего он связан с излучательной рекомбинацией в донорно-акцепторной паре, а также $\lambda_{\max} \sim 441$ нм и $\lambda_{\max} \sim 470$ нм, которые

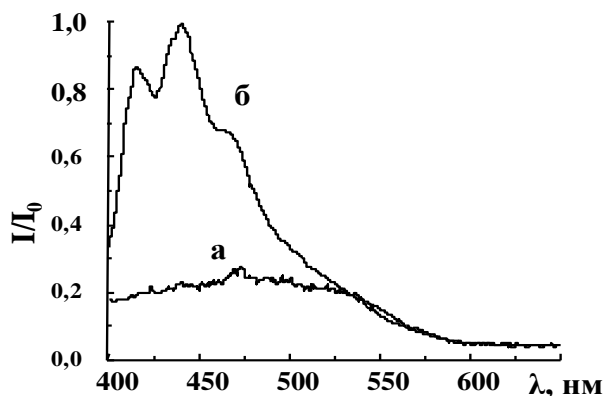


Рис. 2 – Спектры фотолюминесценции исходного нанопорошка ZnO:Mn с концентрацией в растворе нитрата цинка 0,3 М и нитрата марганца 0,01 М, синтезированные в атмосфере гелия, до (а) и после (б) отжига в окружающей атмосфере

связаны с комплексами, включающими примеси и собственные дефекты [9].

Далее нами были проведены исследования процесса синтеза нанопорошков ZnO и легирования его марганцем с применением других газов-носителей: воздуха и азота. Водные растворы для синтеза имели состав $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ с концентрацией 0,3 М и $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ с концентрацией 0,01 М. Температура синтеза $T = 670$ °С.

Порошки, синтезированные при различных газах-носителях, также подвергались отжигу при температуре $T = 800$ °С на воздухе в течение 1 ч. Полученные образцы исследовались методами ЭПР и рентгенофазового анализа (рис. 3).

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что в обоих случаях в спектрах ЭПР нанопорошков ZnO:Mn после синтеза уже присутствуют шесть характерных линий сверхтонкой структуры парамагнитной примеси Mn^{2+} , что доказывает факт легирования в процессе синтеза. После отжига интенсивность этих линий и площадь под резонансной кривой увеличивается, что свидетельствует о дополнительном внедрении парамагнитной примеси Mn^{2+} в кристаллическую решетку ZnO.

На рентгенограмме нанопорошка ZnO:Mn, синтезированного в воздушной атмосфере, присутствует рефлекс вторичной фазы $\beta-MnO_2$, (угол $2\theta = 26,7$ град.). После отжига на воздухе вторичная фаза исчезает. Нанопорошок ZnO : Mn становится однофазным с кристаллической структурой типа вюрцит. При этом избыток марганца внедряется в кристаллическую решетку ZnO, что подтверждается исследованием спектров ЭПР. Из рентгенограммы,

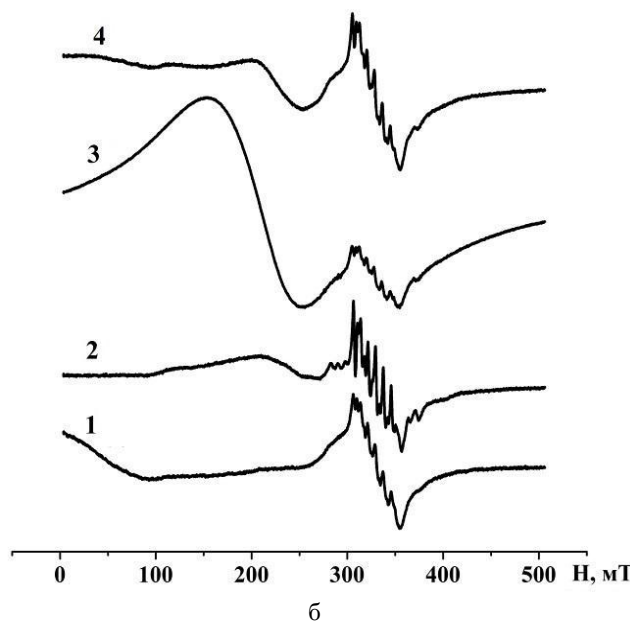
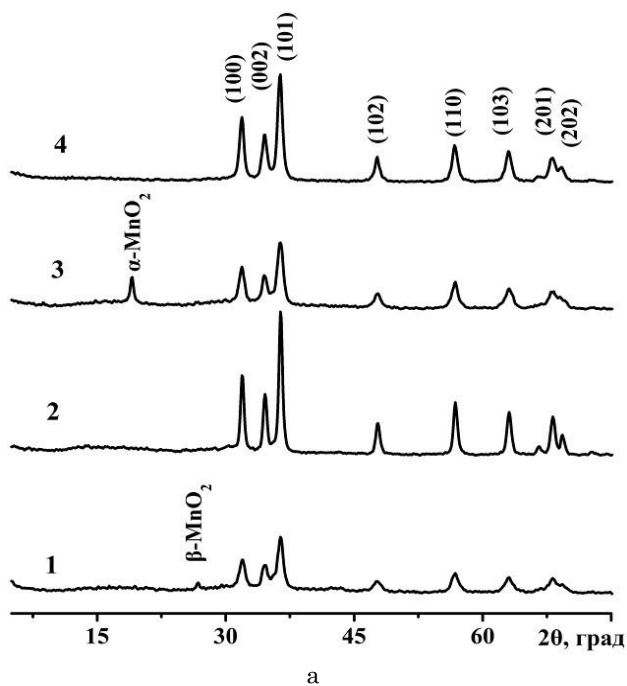


Рис. 3 – Рентгенограммы нанопорошков ZnO:Mn (а) и их спектры ЭПР (б), полученные при газе-носителе: воздух до (1) и после отжига (2), а также полученные при газе-носителе: азот до (3) и после отжига (4) на воздухе

приведенной на рис. 3, можно сделать вывод о наличии в нанопорошке ZnO:Mn, синтезированного в азотной атмосфере, дополнительной фазы α -MnO₂ (угол $2\theta = 19,0$ град.), которая исчезает после отжига на воздухе.

Данные приведенные на рис. 3 свидетельствуют о том, что в спектре ЭПР нанопорошка ZnO : Mn при использовании газа-носителя азота в области малых магнитных полей появляется широкая линия поглощения с $g = 4,2874$. Наличие этой линии связано с образованием дефектов в ZnO, которые возникают при формировании кристаллов в инертной среде при дефиците кислорода и, возможно, за счет внедрения в кристаллическую решетку атомов азота. Такие дефекты, судя по величине g -фактора, являются центрами акцепторного типа, поэтому порошок ZnO : Mn может обладать р-типом проводимости. После отжига нанопорошка ZnO : Mn на воздухе указанные дефекты исчезают, оксид цинка доокисляется, поэтому в спектре ЭПР линия с $g = 4,2874$ исчезает. В нем сохраняются только шесть линий сверхтонкой структуры спектра ЭПР ионов Mn²⁺.

После такой термообработки в результате уменьшения дефектности следует ожидать улучшение кристаллического качества синтезированного материала, что и было подтверждено дальнейшими исследованиями. Проведенный рентгенодифракционный анализ показал изменение параметров кристаллической решетки нанопорошка ZnO (параметры a и c) до и после легирования марганцем при различных условиях синтеза. В табл. 1 приведены результаты соответствующих расчетов для нанопорошков ZnO и ZnO : Mn с концентрацией нитрата марганца в растворе 0,01 М, синтезированных при различных видах газа-носителя, до и после отжига в воздушной атмосфере. Приведена оценка среднего размера кристаллов в этих нанопорошках. Из табл. 1 видно, что параметр кристаллической решетки нанопорошка ZnO : Mn значительно увеличился по отношению к значению этого параметра $a = 3,2415$ Å для чистого нанопорошка ZnO. После отжига при температуре $T = 800$ °С в течение 1 ч. параметр a уменьшается, но он оказывается все же большим, чем для чистого порошка ZnO.

Таблица 1 – Параметры кристаллической решетки и размеры кристаллов, исследуемых нанопорошков ZnO

№ п/п	Вид нанопорошка	Газ-носитель:воздух				Газ-носитель:азот			
		Параметры, Å		d , нм	c/a	Параметры, Å		d , нм	c/a
		a	c			a	c		
1	ZnO	3,2415	5,1946	56,0	1,6025	3,2389	5,1932	38,0	1,6034
2	ZnO : Mn до отжига	3,2431	5,1972	32,0	1,6025	3,2458	5,1961	35,0	1,6009
3	ZnO : Mn после отжига	3,2399	5,1936	70,0	1,6015	3,2441	5,1930	48,0	1,6007

Как известно, изменение соотношение параметров кристаллической решетки (c/a) оксида цинка в сравнении с величиной этого соотношения для идеальной кристаллической решетки является критерием структурного совершенства. Монокристаллический ZnO, полученный в равновесных условиях, кристаллизуется в структуре вюрцита с параметрами элементарной ячейки: $a = 3,249$ Å, $c = 5,205$ Å и соотношение $c/a = 1,6020$ [10]. Сравнивая отношения c/a , приведенное в табл. 1, можно сделать вывод о том, что нанопорошки ZnO : Mn, синтезованные в атмосфере азота, имеют значение c/a значительно меньшее равновесного значения. Этот факт является признаком дефектности кристаллической решетки нанокристаллов ZnO : Mn.

Важным показателем совершенства кристаллической решетки веществ является наличие в ней

дислокаций, плотность которых зависит от условий проведения процесса кристаллизации. В работе [11] показано, что в монокристаллах ZnO, полученных в равновесных условиях гидротермальным методом при скорости роста 0.01-0.1 мм в сутки, плотность дислокаций $D \sim 10$ см⁻². В кристаллах, полученных газофазным методом при неравновесных условиях и скорости роста в пределах 0.1-0.2 мм в сутки, плотность дислокаций $D \sim 104$ см⁻². Как показывает анализ рентгенограмм, нанокристаллы ZnO, полученные методом пиролиза аэрозоля, имеют плотность дислокаций на шесть порядков больше. Данные о плотности дислокаций чистого нанопорошка ZnO и легированных нанопорошков ZnO : Mn при различных концентрациях марганца для газов-носителей воздуха и азота приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Плотность дислокаций в нанопорошках ZnO и ZnO : Mn

№ п/п	Вид газа-носителя	Плотность дислокаций в нанопорошках, $D \times 10^{10}$ см ⁻²					
		ZnO	ZnO : Mn (0,01 M)	ZnO : Mn (0,01 M) после отжига	ZnO : Mn (0,02 M)	ZnO : Mn (0,04 M)	ZnO : Mn, (0,16 M)
1	Воздух	35,8	45,0	12,4	49,2	62,5	98,6
2	Азот	45,2	53,0	26,4	57,7	87,1	140,1

Таким образом, полученные результаты подтверждают тот факт, что при синтезе нанопорошков ZnO методом пиролиза аэрозоля, условия кристаллизации характеризуются повышенным уровнем

неравновесности, образованием большого количества дислокаций. Легирование нанопорошка ZnO марганцем приводит к дальнейшему увеличению количества дислокаций. Синтез нанопорошка ZnO:Mn в

среде азота стимулирует этот процесс – в этом случае количество дислокаций становится большим, чем при синтезе нанопорошка ZnO : Mn в кислородосодержащей среде. В связи с этим можно утверждать, что дефицит кислорода при формировании кристаллической решетки ZnO в инертной атмосфере азота увеличивает количество собственных дефектов и, возможно, за счет внедрения в кристаллическую решетку атомов азота, приводит к образованию в

полученных образцах центров акцепторного типа. Результаты выполненной работы показывают, что при синтезе и легировании оксида цинка примесью марганца методом пиролиза аэрозоля вид газаносителя существенно влияет на физические свойства нанокристаллов, а нанопорошок ZnO : Mn, синтезированный в атмосфере азота, может обладать *p*-типом проводимости.

Синтез нанопорошків ZnO та ZnO : Mn методом ультразвукового піролізу аерозолі

М.Ф. Буланий, В.Ю. Воровський, О.В. Коваленко, О.В. Хмеленко

ДНУ імені Олесь Гончара,
пр. Гагаріна, 72, 49010 Дніпро, Україна

У роботі проаналізовано вплив типу газу-носія: гелій, повітря, азот на фізичні властивості нанопорошків ZnO та ZnO : Mn, синтезованих методом ультразвукового піролізу аерозолі. Досліджено морфологію поверхні зразків, їх кристалічну якість та спектри ЕПР, проведено рентгеноструктурний аналіз. Виявлено вплив термообробок на властивості нанокристалів. Доведено, що нанопорошок ZnO:Mn, синтезований в атмосфері азоту, може мати *p*-тип провідності.

Ключові слова: Оксид цинку, Метод ультразвукового піролізу аерозолі, Газ-носії: гелій, повітря, азот, Морфологія поверхні зразків, Нанокристали, Термообробка, Спектри ЕПР, Спектри фотолумінесценції, Рентгеноструктурний аналіз.

Synthesis of Nanopowders ZnO and ZnO : Mn by Ultrasonic Spray Pyrolysis

M.F. Bulaniy, V.Yu. Vorovsky, A.V. Kovalenko, O.V. Khmelenko

Oles Gonchar DNU, 72, Gagarina Ave., 49010 Dnipro, Ukraine

The paper analyzes the influence of the type of carrier gas: helium, air, nitrogen on the physical properties of nanopowders of ZnO and ZnO : Mn, synthesized by ultrasonic spray pyrolysis. It has been investigated the surface morphology of samples, their crystal quality and EPR spectra, conducted X-ray analysis. Turn out the effect of heat treatment on the properties of nanocrystals. It is shown that nanopowders ZnO : Mn, synthesized in a nitrogen atmosphere, may be have the *p*-type conductivity.

Keywords: Zinc Oxide, Method of ultrasonic spray pyrolysis, Gas-transport: helium, air, nitrogen, Surface morphology of the samples, Nanocrystals, Heat treatment, EPR spectra, Photoluminescence spectra, X-ray analysis.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. S. Kasap, P. Capper, *The Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* (Berlin: Springer: 2007).
2. D.D. Awschalom, D. Loss, N. Samarth, *Semiconductor Spintronics and Quantum Computation* (Berlin: Springer: 2002).
3. Ю.А. Данилов, Е.С. Демидов, А.А. Ежевский, *Новые магнитные материалы и приборы на их основе. Учебное пособие* (Нижегород: НГУ: 2010) (Yu.A. Danilov, Ye.S. Demidov, A.A. Yezhevskiy, *Novyye magnitnyye materialy i pribory na ikh osnove. Uchebnoye posobiye* (Nizhniy Novgorod: NGU: 2010)).
4. V.O. Pelenovich, Sh.U. Yuldashev, A.S. Zakirov, *Physica B* **404**, 5266 (2009).
5. В.В. Паньков, *Вестник БГУ* **2** № 2, 3 (2007) (V.V. Pankov, *Vestnik BGU* **2** № 2, 3 (2007)).
6. A.L. Patterson, *Phys. Rev.* **56**, 978 (1998).
7. С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ* (Москва: МИСИС: 1994) (S.S. Gorelik, Yu.A. Skakov, L.N. Rastorguyev, *Rentgeno-graficheskiy i elektronno-opticheskiy analiz* (Moskva: MISIS: 1994)).
8. М.В. Власова, Н.Г. Казакей, А.М. Калининченко, А.С. Литовченко, *Радиоспектроскопические свойства неорганических материалов* (Киев: Наук. думка: 1987) (M.V. Vlasova, N.G. Kakazey, A.M. Kalinichenko, A.S. Litovchenko, *Radiospektroskopicheskiye svoystva neorganicheskikh materialov* (Kiyev: Nauk. dumka: 1987)).
9. Е.В. Кортунова, В.И. Лютин, *Гидротермальные монокристаллы цинкита. Исследование физических свойств. Сборник, том 1* (Александров: ВНИИСИМС: 2000) (E.V. Kortunova, V.I. Lyutin, *Gidrotermal'nyye monokristally tsinkita. Issledovaniye fizicheskikh svoystv. Sbornik, tom 1* (Aleksandrov: VNIISIMS: 2000)).
10. В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко, *Оптические свойства полупроводников. Справочник* (Киев: Наук. думка: 1987) (V.I. Gavrilenko, A.M. Grekhov, D.V. Korbutyak, V.G. Litovchenko, *Opticheskiye svoystva poluprovodnikov. Spravochnik* (Kiyev: Nauk. dumka: 1987)).
11. М.М. Мездрогина, Э.Ю. Даниловский, Р.В. Кузьмин, и др., *ФТП* **4**, 445 (2010) (M.M. Mezdrogina, E.Yu. Danilovskiy, R.V. Kuzmin, *Semiconductors* **44**, 321 (2010)).