

Синтез и структура нанопорошков, керамики и тонких слоев на основе системы ZnO-C

А.Х. Абдуев, А.К. Ахмедов, А.Ш. Асваров, *К.Ш. Рабаданов

Институт физики Дагестанского научного центра РАН, Махачкала, Россия

*Аналитический центр коллективного пользования ДНЦ РАН, Махачкала, Россия

Изучены процессы трансформации микроструктуры порошковой смеси ZnO-графит в ходе ее диспергирования в шаровой мельнице и спекании в зависимости от времени диспергирования. Исследования комбинационного рассеяния показали, что диспергирование приводит к формированию композитных частиц, образованных ядром ZnO и оболочкой оксида графена. При спекании дисперсных порошков ZnO-C методом электроискрового спекания на межзеренных границах керамики в процессе спекания в вакууме формируется фаза восстановленного оксида графена. Слои, синтезированные методом магнетронного распыления мишеней ZnO:G-C, имеют удельные сопротивления около $2.5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ при $T_{\text{подл}} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Synthesis and structure of nanopowders, ceramics and thin films of ZnO-C system. A.Kh.Abduev, A.K. Akhmedov, A.Sh. Asvarov, K.Sh. Rabadanov. The transformation processes of the microstructure of ZnO-graphite powder mixture, formed during the ball milling process and by the following spark-plasma sintering as a function of the dispersion time have been studied. Based on Raman scattering studies it is shown that the continuous grinding of the mixture leads to the formation of composite particles formed by the ZnO nucleus and a shell of graphene oxide. In the SPS sintering of the grinded ZnO-C mixture the formation of reduced graphene oxide on the grain boundaries of ZnO ceramics is revealed. Transparent conductive thin films deposited further by magnetron sputtering of the composite ZnO:G-C target have a resistivity of $2.5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ at $T_{\text{SUB}} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Исследование интерфейсов структур ZnO-C представляет большой интерес в связи с перспективами создания прозрачных электродов на основе систем ZnO-графен для систем отображения информации, солнечных панелей, светоизлучающих устройств [1,2]. В настоящей работе изучены изменения структуры при длительном диспергировании сухих порошков ZnO и смесей порошков ZnO-C. Исследованы также процессы SPS спекания (spark plasma sintering) керамических материалов на основе ZnO и ZnO-C с различной дисперсностью. Исследованы процессы синтеза прозрачных проводящих слоев при магнетронном распылении мишеней ZnO:Ga-C, синтезированных SPS методом.

Эксперимент

Для синтеза исходных смесей были использованы порошок ZnO чистотой 3N и графит чистотой 5N в пропорции, соответствующей молярному соотношению ZnO : C = 10 : 1. Механоактивация порошков проводилась в шаровой мельнице с мелющими телами из стабилизированного ZrO₂ в атмосфере аргона при начальном соотношении массы мелющих тел к массе порошка 16/1. Синтез керамики производился путем электроискрового спекания SPS (spark plasma sintering) в вакууме (0.5 Па) порошков ZnO и ZnO-C, прошедших процедуру механоактивации от 0 до 100 часов. Спекание проводилось в течение 3 минут при температуре 800°C и давлении 50 МПа. Для характеристики механоактивированных порошков и синтезированной керамики использовались методы порошковой рентгеновской дифракции (дифрактометр Empyrean, PANalytical B.V., Нидерланды), комбинационного рассеяния (КР-микроскоп Senterra, Bruker, Германия) и математического описания физической адсорбции (метод БЭТ, прибор СОРБИ-MS, ЗАО «МЕТА», Новосибирск).

Сравнение структуры порошков и керамики ZnO и ZnO-C

Для исследования влияния углерода на процессы диспергирования была проведена механохимическая активация в идентичных условиях порошка чистого оксида цинка и порошковой смеси ZnO-C. На рис. 1 приведены зависимости удельной поверхности (а), среднего размера кристаллитов (б), микроискажений $\Delta d/d \times 100\%$ (в) и соотношения параметров решетки c/a (г) порошков ZnO и ZnO-C от длительности активации.

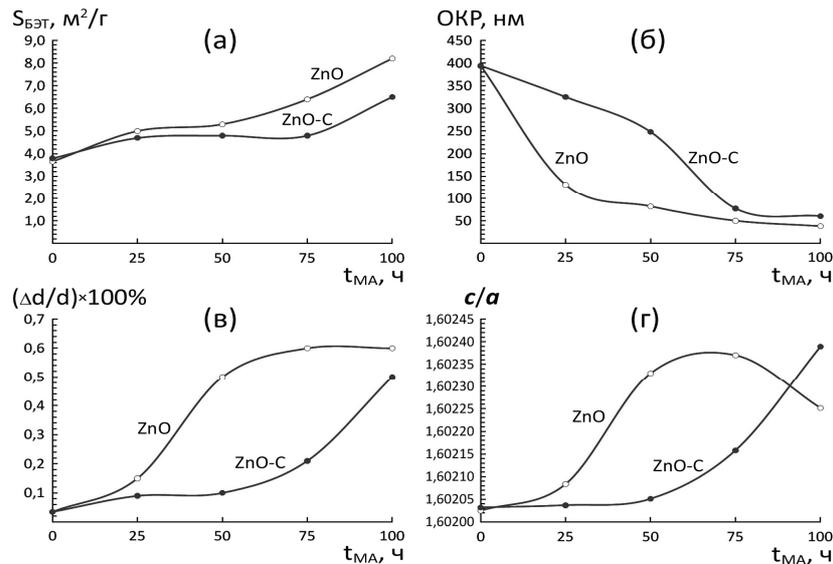


Рис. 1. Зависимости удельной поверхности S_{BET} (а), среднего размера области когерентного рассеяния (б), микроискажений $(\Delta d/d) \times 100\%$ (в) и соотношения параметров элементарной ячейки c/a (г) порошка ZnO и смеси порошков ZnO–C от длительности механоактивации t_{MA} .

Кривые зависимости удельной поверхности от времени активации обнаруживают рост удельной поверхности с промежуточной «полкой». Можно предположить, что нарастание величины удельной поверхности порошков ZnO и ZnO-C на временном участке до 25 ч обусловлено разрушением исходных слабосвязанных агрегатов. При их разрушении происходит увеличение удельной поверхности чистого порошка ZnO и ZnO-C. Последующая полка обусловлена периодом времени, необходимым для накопления механических напряжений до уровня, приводящего к стадии разрушения зерен и к соответствующему этапу роста удельной поверхности. При этом для порошков ZnO наблюдается существенное нарастание напряжений, в то время как для порошков ZnO-C оно незначительно (рис. 1в). Это может быть вызвано антифрикционными свойствами графита, приводящими к уменьшению трения между частицами ZnO и, как результат, к уменьшению скорости диспергирования (рис. 1б).

Как показывает зависимость размера зерен от времени диспергирования порошка ZnO, дальнейшее механическое воздействие мелющих тел на временном участке от 25 до 50 ч не ведет к заметному диспергированию частиц. Из рис. 1в можно видеть, что на данном участке происходит увеличение микроискажений в кристаллической решетке ZnO. После 50 ч диспергирования напряжения достигают некоторой пороговой величины, приводящей к механическому разрушению частиц и росту величины удельной поверхности.

На рис. 1г показаны зависимости отношения величин параметров решетки c/a порошков ZnO (а) и ZnO-C (б) от времени диспергирования. Зависимость для порошка ZnO обнаруживает максимум отношения в окрестностях 75 ч, в то время как отношение c/a для порошка ZnO-C монотонно возрастает во всем временном интервале диспергирования. Наблюдаемый на рис. 1г рост соотношения величин параметров решетки c/a может быть обусловлен трансформацией структуры в результате формирования кислородных вакансий при высокоэнергетичном механическом воздействии в бескислородной среде [3].

Спектры КР порошков ZnO (рис. 2а) обнаруживают характерный набор полос в спектральной области $100\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$. В спектре КР исходного порошка ZnO наблюдаются следующие колебательные моды: $2E_2(L)$ (201.16 cm^{-1}); $E_2(H) - E_2(L)$ (330.65 cm^{-1}); $A_1(TO)$ (379.36 cm^{-1}); $E_2(H)$ (436.57 cm^{-1}); составная широкая полоса, образованная модами $E_1(LO)$ и $A_1(LO)$, в области 600 cm^{-1} ; и составная полоса ($2E_1(LO)$, $2A_1(LO)$) в области $1100\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$. Мода $A_1(LO)$ в ZnO обусловлена присутствием в решетке собственных дефектов Vo и Zn_i [4]. Наблюдаемое увеличение интенсивности и уширение рефлекса 1147 cm^{-1} с увеличением времени диспергирования свидетельствует о снижении кристалличности, десорбции кислорода и встраивании избыточного цинка в междоузлия при механообработке в инертной атмосфере.

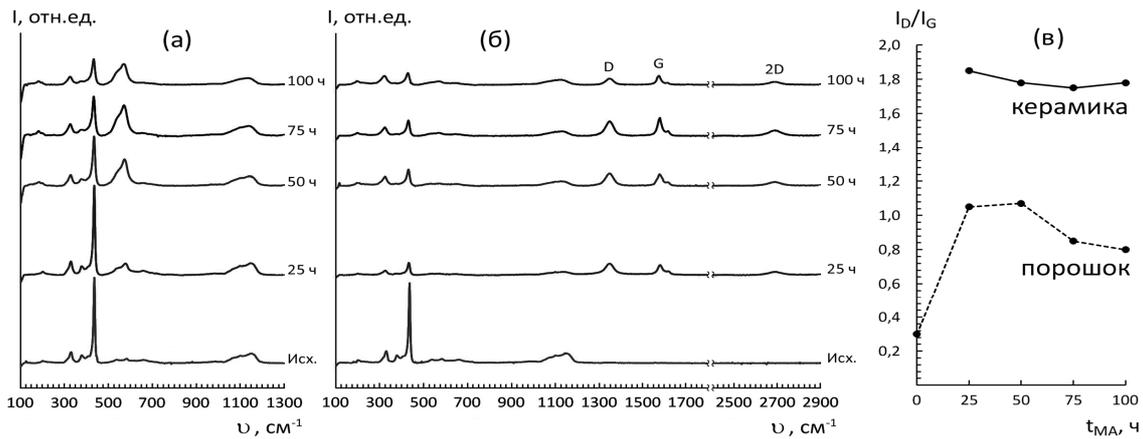


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния порошков ZnO (а) и ZnO-C (б), исходных и прошедших процедуру механоактивационного измельчения различной длительности и зависимость отношения интенсивностей колебательных мод I_D/I_G механоактивированных порошков и керамики ZnO-C в зависимости от времени диспергирования порошков t_{MA} (в).

Спектры КР смесей порошков ZnO-C с различной длительностью диспергирования (рис. 2б) содержат блок рефлексов, соответствующий оксиду цинка, и самостоятельный блок, относящийся к углеродной фазе композитного порошка. После 25 ч диспергирования в спектрах КР смеси ZnO-C, помимо появления в окрестностях $1200\text{-}1500$ и 2500 см^{-1} основных колебательных мод, присущих углероду, наблюдается заметное подавление основной моды оксида цинка $E_2(H)$, соответствующей колебаниям атомов кислорода, которое может быть обусловлено, как десорбцией кислорода с поверхности частиц при механоактивации в инертной атмосфере, так и экранированием излучения решетки ZnO оболочкой углерода.

Рефлексы в окрестностях $1200\text{-}1600$ и 2500 см^{-1} отвечают состоянию графитовых оболочек на поверхности частиц ZnO. Согласно литературным данным рефлексы в окрестности частот 1350 см^{-1} (D) и 1600 см^{-1} (G) связаны с колебаниями sp^3 -гибридизованных (полоса D) и sp^2 -гибридизованных (полоса G) фрагментов оксида графена. Отношение интенсивностей D и G полос (I_D/I_G) пропорционально количественному отношению областей со связями углерода sp^3 -гибридизации и областей со связями углерода sp^2 -гибридизации [5]. На рисунке 2в можно видеть, что SPS спекание в вакууме обработанных порошков ZnO-C приводит к росту величины I_D/I_G до значения 1,8, что обусловлено формированием фазы восстановленного оксида графена в керамике [6].

На рис. 3 приведены величины размеров зерен порошков и керамики ZnO и ZnO-C, рассчитанным по данным анализа рефлексов 002 и 100 ZnO. Примечательно, что после 25 часов диспергирования порошка ZnO и после 50 часов – ZnO-C рост размеров зерен керамики минимизируется.

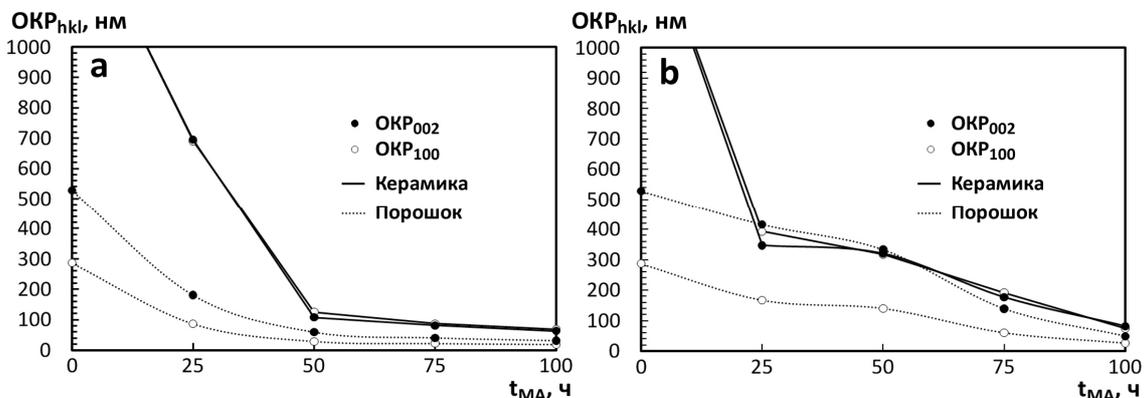


Рис. 3. Зависимость размеров зерен порошков и керамики ZnO и ZnO-C от времени диспергирования пресс-порошков.

Снижение размеров зерен керамики ZnO и ZnO-C по мере роста времени диспергирования обусловлено формированием на межзеренных границах новых фаз. Известно, что при механоактивации материалов сложного состава на поверхности частиц могут формироваться оксидно-армированные композиты [7]. В нашем случае активация порошков ZnO приводит к формированию на поверхности зерен армированных цинком поверхностных металло-керамических оболочек, а порошков ZnO-C – покрытий восстановленного оксида графена.

Формирование покрытий на основе оксида графена на поверхности частиц порошка ZnO протекает в результате механического воздействия, аналогичного «ленточному методу», примененному Геймом и Новоселовым [8]. Получивший в дальнейшем широкое распространение метод «micro-mechanical cleavage» [9] в нашей работе реализован путем диспергирования смеси порошков ZnO- графит в шаровой мельнице.

Синтез слоев ZnO:Ga-C

Для оценки электрических и оптических характеристик прозрачных проводящих слоев на основе систем ZnO-C были синтезированы мишени методом SPS спекания предварительно диспергированных в шаровой мельнице смесей порошков ZnO:Ga и графита. Далее путем dc магнетронного распыления синтезированной мишени были напылены слои ZnO:Ga при различных температурах подложки. На рис. 5а приведены спектры оптического пропускания синтезированных слоев. Тонкие пленки, полученные при $T_{SUB} \geq 100$ °C, характеризовались высоким коэффициентом пропускания в видимой области ($T\% > 80\%$). Увеличение температуры синтеза пленок также приводит к монотонному сдвигу края оптического поглощения в ультрафиолетовую область и снижению коэффициента пропускания в ближней инфракрасной области. На рис. 5 также представлены результаты измерения удельного сопротивления, концентрации носителей заряда и холловской подвижности, слоев ZnO:Ga, напыленных с использованием керамической ZnO:Ga и композитной ZnO:Ga-C мишеней. Можно видеть, что с ростом температуры подложки удельное сопротивление пленок, напыленных с использованием композитной мишени, становится заметно ниже по сравнению с традиционной керамической мишенью и достигает значения $2.5 \times 10^{-4} \Omega \text{ см}$ при $T_{подл} = 300$ °C.

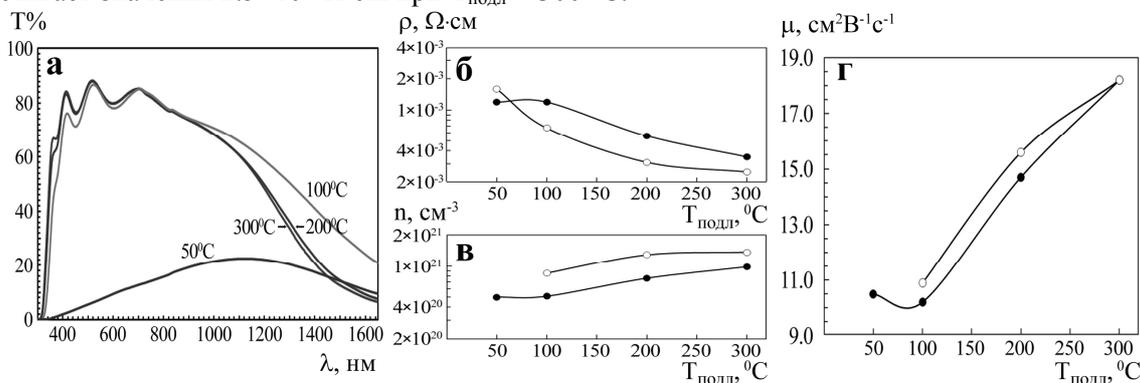


Рис. 4. Спектры оптического пропускания слоев, синтезированных с использованием ZnO:Ga-C мишени (а) и зависимости удельного сопротивления (б), концентрации носителей заряда (в) и холловской подвижности (г) тонких пленок ZnO:Ga, напыленных с использованием керамической (●) и композитной (○) мишеней.

Заключение

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Механоактивация порошков ZnO в инертной атмосфере приводит к формированию на поверхности частиц нестехиометричных поверхностных слоев ZnO_{1-x} .
2. Механохимическая смесей порошков оксида цинка и графита приводит к формированию на поверхности частиц оксида цинка слоев оксида графена в результате механического переноса чешуек графита на поверхность частиц оксида цинка.
3. Отжиг при 800°C механоактивированных нанопорошков ZnO-C приводит к формированию композитного керамического материала на основе ZnO с межзеренными границами на основе восстановленного оксида графена.

4. Слои, синтезированные методом магнетронного распыления мишеней ZnO:G-C имеют удельные сопротивления около $2.5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ при $T_{\text{SUB}} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ при сохранении высокой прозрачности в видимом диапазоне ($T\% > 80\%$).

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ДНЦ РАН и ЦКП «Аналитическая спектроскопия» ДГУ, в рамках выполнения Госзадания и частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты №16-07-00503, 16-07-00469, 17-47-500752).

Литература

1. B.J. Kwon, J.-Y. Kim, S.-M. Choi, et al. // Nanotechnology. 2014. V. 25. P. 085701.
2. P.-P. Li, Ch.-L. Men, Z.-P. Li, et al. // J. Shanghai Jiaotong Univ. 2014. V. 19(3). P. 378.
3. N. Salah, S. S. Habib, Z. H. Khan, et al. // Int. J. of Nanomed. 2011. V. 6. P. 863.
4. A. Ismail, M.J. Abdullah. // Science. 2013. V. 25. P. 209.
5. Е.П. Неустров, Г.Н. Александров, М.В. Ноговицына // Вестник СВФУ. 2015. Т. 6(50). С. 87.
6. Narayana M.V., Jammalamadaka S.N. // Graphene. 2016. V. 5. P. 73.
7. A. Hedayati, Z. Golestan, Kh. Ranjbar, et al. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2011. V. 50. P. 268.
8. K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, et al. // Science. 2004. V. 306. P. 666.
9. П.Б. Сорокин, Л.А. Чернозатонский // УФН. 2013. Т. 183. С. 113.

Формирование структур SiC/Si методом замещения атомов и их использование для роста III-нитридов

*А.В. Редьков, А.В. Осипов, С.А. Кукушкин
Санкт-Петербург, ИПМаш РАН, Большой пр. В.О., д. 61;
E-mail: avredkov@gmail.com*

Рассмотрены особенности роста тонких плёнок карбида кремния на кремнии методом замещения атомов и продемонстрирована возможность получения низкодефектных слоев III-нитридов при использовании подобных подложек SiC/Si. Предложен способ уменьшения локальных механических напряжений в подобных структурах, вызванных разницей в коэффициентах термического расширения материалов, путем предварительного формирования системы периодических пор на подложке. Методом численного моделирования показана его эффективность.

Formation of SiC/Si structures by the method of atom substitution and their use for growth of III-nitrides, A.V. Redkov, A.V. Osipov, S.A. Kukushkin. The work is devoted to the growth of thin SiC films on silicon by the method of atoms substitution and the possibility of obtaining low-defect III-nitride layers using such SiC/Si substrates is demonstrated. A method is proposed for reducing local mechanical stresses in such structures, caused by differences in coefficients of thermal expansion of materials. The method is based on preliminary formation of periodic system of pores, and its efficiency is shown by numerical simulation.

В последние годы одним из актуальных направлений развития тонкопленочных технологий является разработка методов роста малодефектных плёнок широкозонных полупроводников, таких как: нитрид алюминия (AlN), нитрид галлия (GaN), карбид кремния (SiC) и других. Основная трудность при эпитаксии подобных материалов состоит в том, что их собственные подложки либо отсутствуют, либо дороги. В связи с этим продолжают поиски чужеродных подложек, позволяющих выращивать тонкие плёнки GaN и AlN качества, необходимого для приборных структур. Наиболее подходящими для этой цели являются сапфир, широко применяемый в на-