

**ТЕРМО- И МЕХАНОДЕСОРБЦИЯ ЦИНКА И КИСЛОРОДА С ПОВЕРХНОСТИ
НАНОПОРОШКОВ ZNO ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ КИСЛОРОДА**

**THERMO- AND MECHANODESORPTION OF ZINC AND OXYGEN FROM THE
SURFACE OF ZNO NANOPOWDERS AT REDUCED OXYGEN PRESSURE**

**А.Х.Абдуев¹, А.Ш.Асваров², А.К.Ахмедов², А.М.Амиров³, Г.И.Баландина¹,
В.В.Беляев¹, А.С.Борисова¹, Л.С.Фляжникова¹ / a_abduev@mail.ru**

**A.Kh.Abduev¹, A.Sh.Asvarov², A.K.Akhmedov, A.M.Amirov³, G.I.Balandina¹,
V.V.Belyaev¹, A.S.Borisova¹, L.S.Flyazhnikova¹**

¹Российский университет дружбы народов, г. Москва

²Институт физики, Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН,
г.Махачкала

³Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН, Аналитический центр
коллективного пользования, Махачкала

Исследованы процессы термо- и механодесорбции цинка и кислорода в порошках чистого ZnO и смеси ZnO-Zn в замкнутом объеме при пониженном давлении кислорода. Показано, что механоактивация порошков ZnO и смесей ZnO-Zn в среде Ar сопровождается десорбцией кислорода с поверхности частиц и увеличением фазы Zn в системе. Дериватографический анализ показал, что по мере роста температуры исходных смесей ZnO-Zn происходит десорбция кислорода при температуре около 230°C. Увеличение температуры до 820°C приводит к окислению частиц Zn, формированию частиц Zn/ZnO со структурой «ядро-оболочка» (core/shell) и дальнейшему разрыву оболочки и выбросу наночастиц цинка.

The processes of mechano- and thermal- desorption of zinc and oxygen in ZnO powders and ZnO-Zn powder mixture in a closed volume at a reduced oxygen pressure have been investigated. It was shown that the mechanical activation of ZnO powders and ZnO-Zn powder mixtures in an Ar medium is accompanied by oxygen desorption from the particle surface and an increase in the Zn phase in the system. Derivato-graphic analysis showed that as the temperature of the initial ZnO-Zn mixtures increases, oxygen desorption occurs at a temperature of about 230°C. An increase in temperature to 820°C leads to the oxidation of Zn particles, the formation of Zn / ZnO particles with a core / shell structure and further rupture of the shell and the release of zinc nanoparticles.

Ключевые слова: *термо- и –механодесорбция, механоактивация, дериватографический анализ, наночастицы цинка.*

Key words: *thermo-and-mechanodesorption, mechanical activation, derivato-graphic analysis, zinc nanoparticles.*

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие слои и структуры с аномально развитой поверхностью на основе оксида цинка находят широкое применение в широком ряде современных устройств: сенсоры [1], солнечные преобразователи [2], светоизлучающие приборы [3], низкоэмиссионные покрытия [4,5]. Как бертолид, оксид цинка обнаруживает значительную склонность к отклонению от стехиометрии при различных внешних воздействиях: УФ облучении, ионной бомбардировке, термическом воздействии [6,7]. Эти факторы существенно влияют как на состав материала на основе оксида цинка, так и на состав атмосферы в результате десорбции цинка и кислорода. Эти процессы делают весьма критичным наличие цинка

и/или оксида цинка в вакуумных системах, существенно затрудняя очистку вакуумной системы [8].

Следует также принимать во внимание необходимость учета стехиометрии распыляемых мишеней при магнетронном осаждении оксидных мишеней, а также осаждаемых слоев в условиях ионной бомбардировки [9]. Очевидно, что воздействие магнетронной плазмы вблизи к поверхности мишени приводит к интенсивной десорбции кислорода под действием и УФ облучения, и ионной бомбардировки, а также термодесорбции кислорода и цинка в результате плазменного нагрева поверхности мишени в зоне эрозии [10].

В настоящей работе исследованы процессы термодесорбции оксида цинка и смесей ZnO-Zn до и после механоактивации (диспергирования) порошков в условиях пониженного парциального давления кислорода в температурном диапазоне до 850°C.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследований являлись порошки ZnO и смеси порошков ZnO:Zn (30 вес. % Zn) до и после механоактивации. В качестве исходных материалов были использованы порошки ZnO чистотой 99,95 со средним размером частиц $0,5 \div 1 \mu\text{м}$ и металлические порошки Zn чистотой 99,8 % со средним размером частиц $10 \div 50 \mu\text{м}$.

Механоактивация выполнялась в шаровой мельнице в полиэтиленовом контейнере при избыточном давлении аргона (10кПа) в течение 27 часов. Соотношение массы порошка и мелющих шаров диаметром 10мм из стабилизированного иттрием оксида циркония (YSZ) 1: 10. Скорость вращения контейнера 60 об/мин.

Для исследования фазового состава и микроструктуры порошков был задействован порошковый дифрактометр Shimadzu XRD-7000 с источником отфильтрованного излучения $\text{CuK}\alpha$, Япония. Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия исследуемых составов проводились с помощью дериватографа Netzsch STA 409 PC/PG.

РЕЗУЛЬТАТЫ

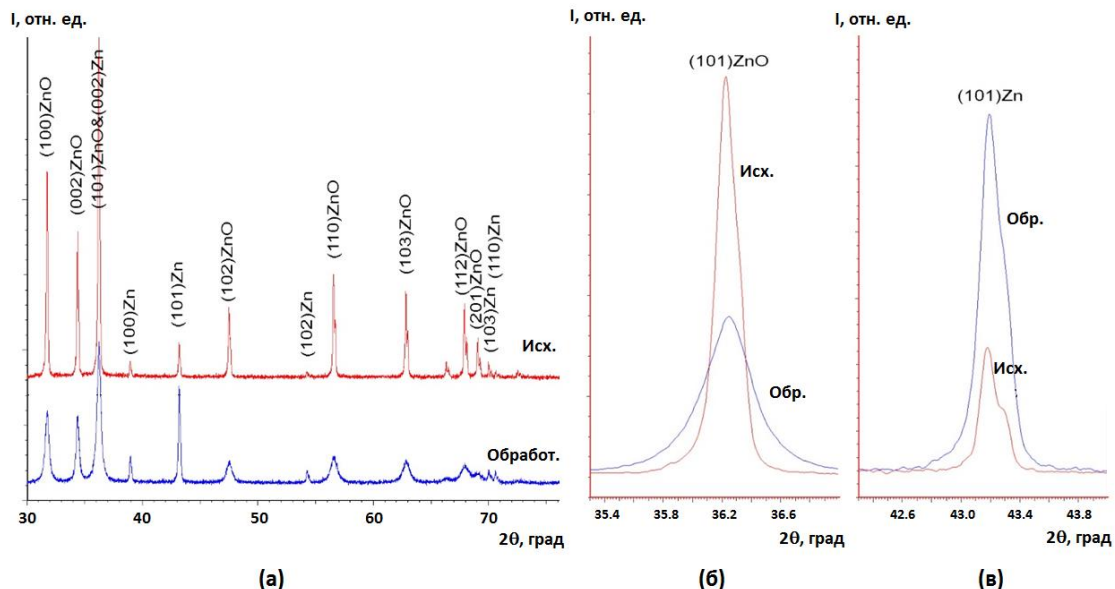


Рис.1. Дифрактограммы смеси порошков ZnO-Zn до и после механоактивации (а) и участки дифрактограмм в области расположения рефлексов (101)ZnO (б) и (101)Zn (в).

На рис. 1 приведены данные рентгеноструктурных исследований исходной смеси порошков ZnO–Zn и порошков, подвергнутых механоактивации в шаровой мельнице в атмосфере аргона. На рис. 1 б, и в показаны профили рефлексов (101)ZnO и (101)Zn до и после механоактивации. Уменьшение интенсивности рефлекса (101)ZnO и увеличение его ширины на половине высоты свидетельствует о снижении структурного совершенства в процессе диспергирования.

Механоактивация смеси приводит к росту интенсивности рефлекса (101)Zn при неизменной его полуширине, что свидетельствует об увеличении поверхности фазы металлического цинка.

Исследования процессов десорбции цинка и кислорода с поверхностей порошков ZnO и порошковых композитов ZnO-Zn

Для установления закономерностей термодесорбции в системе ZnO-Zn были привлечены дериватографические методы анализа.

На рис. 2 приведены данные термогравиметрического (ТГ) анализа исходных порошков чистого ZnO и смеси ZnO-Zn до и после механоактивации.

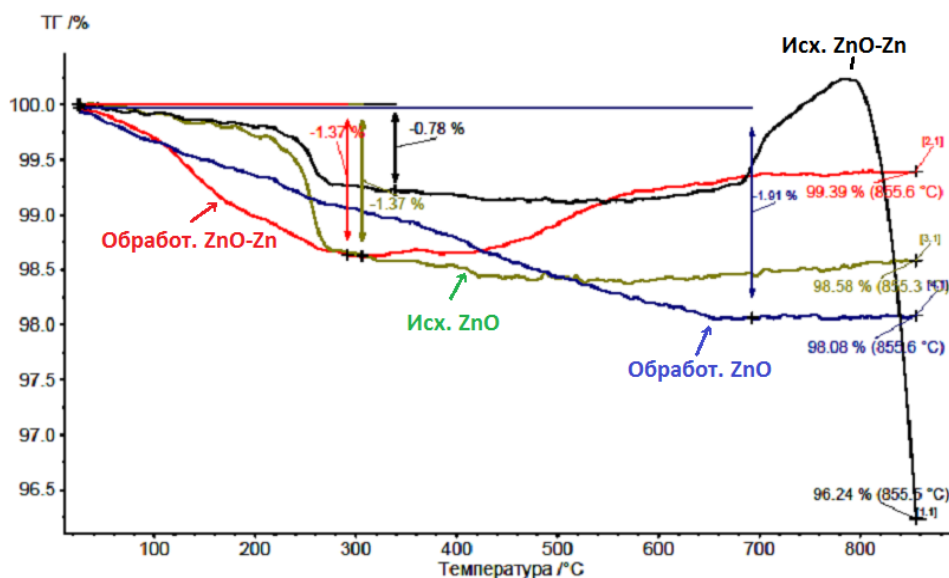


Рис.2. Термогравиметрический анализ порошков ZnO и ZnO-Zn до и после механоактивации.

ТГ исходных порошков ZnO и смеси ZnO-Zn обнаруживают значительную потерю массы при температурах (240-280)°C, обусловленную десорбцией кислорода и адсорбированных паров воды с поверхности частиц.

Неожиданным результатом представляется плавное увеличение массы навески исходной неактивированной смеси ZnO-Zn в створе 700-820°C с последующим резким ее снижением выше 820°C. Резкое взрывное разрушение оксидной оболочки на поверхности частиц металла (Zn/ZnO, core/shell) при их нагреве широко известно [11,12].

Наблюдаемое явление может быть интерпретировано следующим образом. Самостоятельная фаза Zn в процессе нарастания температуры приобретает тонкую оксидную оболочку за счет неконтролируемого наличия кислорода в окружающей среде [13,14]. При достижении температуры 820°C рост давления паров цинка приводит к разрыву оксидной оболочки с выбросом капельной фазы цинка, способствующим быстрой потере массы навески.

Из рис. 2 следует, что в механоактивированной порошковой смеси ZnO-Zn с ростом температуры выше 400°C также наблюдается рост массы образца, однако взрыва оболочки ZnO не происходит, поскольку формирующиеся при активации ультрадисперсные частицы цинка окисляются практически полностью без формирования структуры «core/shell».

Приведенная интерпретация подтверждается на рис. 3 данными дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исходных порошков чистого ZnO и смеси ZnO-Zn до и после выполнения механоактивации. Можно видеть, что при температуре 668,8°C начинается стремительное нарастание экзотермической реакции формирования оксидной оболочки в исходных порошках ZnO-Zn [15]. Окисление цинка с аномально развитой поверхностью в механоактивированных порошках ZnO-Zn начинается при температурах около 360°C и завершается около 490°C. В активированных порошках чистого оксида цинка, подвергнутых механоактивации, наблюдается монотонный процесс протекания экзотермической реакции вплоть до 680°C, обусловленный окислением нестехиометричной фазы ZnO_{1-x}, формирующейся на поверхности частиц оксида цинка при механоактивации в инертной атмосфере.

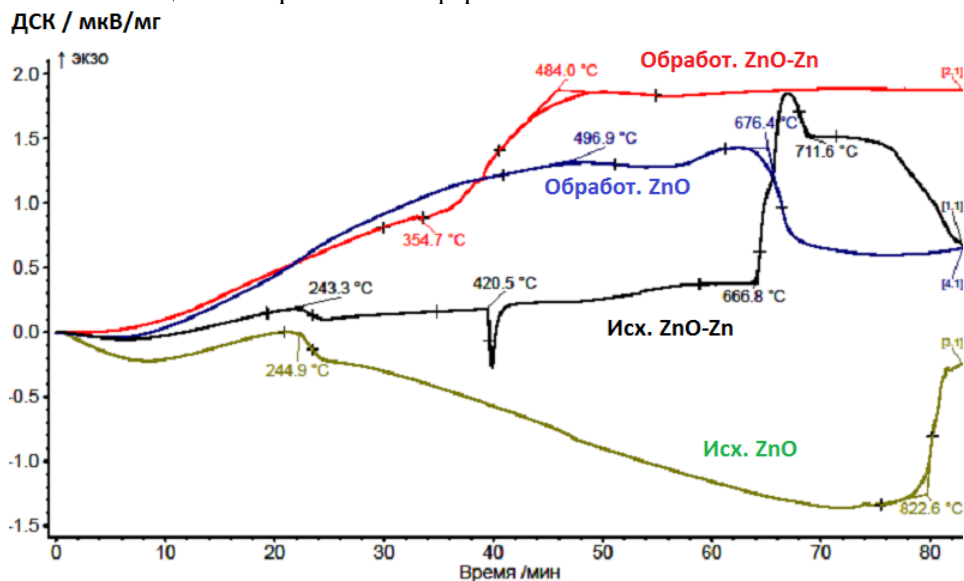


Рис.3. Дифференциальная сканирующая калориметрия исходных порошков чистого ZnO и смеси ZnO-Zn до и после механоактивации.

ВЫВОДЫ

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- Нагрев порошка оксида цинка выше 230°C приводит к десорбции кислорода с поверхности частиц ZnO.
- Интенсивность термодесорбции кислорода с поверхности частиц ZnO пропорциональна температуре и удельной поверхности порошка.
- В диапазоне температур до 680°C частицы цинка являются геттерами кислорода. При дальнейшем увеличении температуры происходит разрыв оксидных оболочек частиц со структурой Zn/ZnO (“core/shell”) с выбросом микро- и наноразмерных капель цинка.

Выполненные исследования указывают на существенное влияние наличия в рабочей камере ультрадисперсного цинка или оксида цинка на процессы адсорбции-десорбции кислорода с внутренних стенок вакуумных технологических камер и, как следствие, на характер протекания технологических процессов.

Работы выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 20-07-00760_A, № 19-07-00537_A) с привлечением оборудования Аналитического центра коллективного пользования ДФИЦ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bhatia S., Verma N., Aggarwal M. Thermal, optical and gas sensing properties of ZnO films prepared by different techniques. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2018. V.81. P. 10101. doi.org/10.1051/epjap/2017170270
2. Zhou C., Ghodsa A., Yunghansa K. L., et al. ZnO for Solar Cell and Thermoelectric Applications. *SPIE*. 2017. V. 10105. P. 101051K. DOI: 10.1117/12.2262772.
3. Kwon D.-K., Porte Y., Myoung J.-M. Fabrication of ZnO Nanorods p-n Homojunction Light-Emitting Diodes Using Ag Film as Self-Doping Source for p-Type ZnO Nanorods. *J. Phys. Chem. C*. 2018. V. 122. P. 11993. doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b02330.
4. Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties and Applications. Chennupati Jagadish, S. J. Pearton, 2006, 589.
5. Vaseem M., Umar A., Hahn Y.-B. Zinc Oxide Nanoparticles: Growth, Properties and their Applications in “Metal Oxide Nanostructures and Their Applications”, Edited by Ahmad Umar and Y. B. Hahn, 2009. V. 5. Chapter 4. PP. 1-36.
6. Sportelli M.C., Valentini M., Picca R.A. New Insights in the Ion Beam Sputtering Deposition of ZnO-Fluoropolymer Nanocomposites. *Appl. Sci.* 2018. V. 8. P. 77. doi:10.3390/app8010077.
7. Hsua C.-W., Cheng T.-C., Yang C.-H., et al. Effects of oxygen addition on physical properties of ZnO thin film grown by radio frequency reactive magnetron sputtering. *J. Alloys Compound*. 2011. V. 509. P. 1774.
8. Иванов В.И. Вакуумная техника: Учеб. пособие. СПб.: Университет ИТМО, 2016. 129.
9. Abdallah B., Jazmati A.K., Refaai R. Oxygen Effect on Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering. *Mat. Res.* 2017. V.20. P. 3.
10. Abduev A.Kh., Asvarov A.Sh., Akhmedov A.K., Emirov R.M., Belyaev V.V. UV-assisted growth of transparent conducting layers based on zinc oxide. *Tech. Phys. Lett.* 2017. V. 43. P. 1016.
11. Lin J.-H., Patil R.A., Devan R.S., et al. Photoluminescence mechanisms of metallic Zn nanospheres, semiconducting ZnO nanoballoons and metal-semiconductor Zn/ZnO nanospheres. *Sci. Rep.* 2015. V. 4. P. 6967.
12. Weibel D., Jovanovic Z.R., Gálvez E., et al. Mechanism of Zn Particle Oxidation by H₂O and CO₂ in the Presence of ZnO. *Chem. Mater.* 2014. V. 26. P. 6486.
13. Wang Z., Wang F., Lu Y., Xu M., Li Q. Induction of zinc particles on the morphology and photoluminescent property of globular Zn/ZnO core/shell nanorod heterojunction array architectures. *J. of Experimental Nanoscience*. 2016. V. 11. P. 383. doi.org/10.1080/17458080.2015.1072879.
14. Vabbina P.K., Sinha R., Ahmadvand A. Sonochemical Synthesis of a Zinc Oxide Core-Shell Nanorod Radial p-n Homojunction Ultraviolet Photodetector. *Appl. Mater. Interfaces*. 2017. V.9. P. 19791. DOI:10.1021/acsami.7b02634ACS.
15. Noothongkaew S., Pukird S., Sukkabot W., et al. Zinc Oxide Nanostructures Synthesized by Thermal Oxidation of Zinc Powder on Si Substrate. *Applied Mechanics and Materials*. 2013. V. 328. P. 710.