

УДК 539.234:661.847.22
 EDN: GKBI0B

PACS: 81.40.Ef + 68.55.-a



Получение микропористых слоев оксида цинка

А. Ш. Асваров, А. К. Ахмедов, В. М. Каневский

Пористые слои полупроводниковых оксидных материалов привлекают все большее внимание как потенциальные материалы для использования в различных приложениях, требующих большой удельной поверхности (катализаторы, датчики, суперконденсаторы, фотоэлектрохимические преобразователи энергии и др.). В работе предложен двухстадийный способ формирования микропористых слоев ZnO, заключающийся в предварительном формировании композитных слоев ZnO–Zn и последующем их вакуумном отжиге. На основании данных рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии, рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии показано, что часовой вакуумный отжиг композитных слоев при 400 °C приводит к полному удалению избыточного цинка, в результате чего формируются слои ZnO с микропористой структурой.

Ключевые слова: цинк, оксид цинка, слой, композит, магнетронное распыление, вакуумный отжиг, пористость.

DOI: 10.51368/1996-0948-2023-1-66-71

Введение

Высокая удельная поверхность и реакционная способность пористых полупроводниковых слоев на основе оксида цинка привлекают все большее внимание в контексте

потенциальной возможности их использования в различных областях электронной техники, таких как накопление и преобразование энергии, катализ, газовые сенсоры и датчики излучения [1–5]. Очевидно, что такие физические характеристики, как диффузионная проницаемость, адсорбционные свойства, транспорт носителей заряда, сильно зависят от структуры и характера пористости слоев [6–10]. Согласно классификация пористых материалов по размеру пор, предложенной Международным союзом чистой и прикладной химии, пористые структуры со средним размером пор от 2 до 50 нм относятся к мезопористым материалам, а при среднем размере до 2 нм – к микропористым [11].

Среди многочисленных методов синтеза пористых тонкопленочных структур ZnO [2–6, 12–16] наиболее простым и контролируемым выглядит двухстадийный метод, заключающийся в предварительной конденсации на подложке осадков цинка с аномально развитой поверхностью и последующем окислении осадков до оксида [10, 15, 16]. Формирую-

Асваров Абил Шамсудинович^{1,2}, с.н.с., к.ф.-м.н.

E-mail: abil-as@list.ru

Ахмедов Ахмед Кадиевич², в.н.с., к.ф.-м.н.

E-mail: cht-if-ran@mail.ru

Каневский Владимир Михайлович¹, зав. лаб., д.ф.-м.н.

E-mail: kanev@crys.ras.ru

¹ Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова, Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук.

Россия, 119333, Москва, Ленинский проспект, 59.

² Институт физики им. Х. И. Амирханова, Дагестанский федеральный исследовательский центр Российской академии наук.

Россия, 367015, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, 94.

 Статья поступила в редакцию 14.10.2022

После доработки 1.11.2022

Принята к публикации 9.11.2022

© Асваров А. Ш., Ахмедов А. К., Каневский В. М., 2023

щиеся в ходе окисления цинка пленки ZnO характеризуются мезопористой структурой, которая в первую очередь зависит от морфологии сформированного на первом этапе пористого слоя металла. Однако такие слои как правило представляют собой рыхлые осадки со слабой адгезией к подложке. В то же время в [17] отмечалось снижение пористости слоев, формирующихся при магнетронном распылении цинковой мишени, с увеличением парциального давления кислорода в вакуумной камере. Было также отмечено, что формирующиеся в данных условиях композитные слои Zn–ZnO становятся более гладкими, а их адгезия к подложки заметно улучшается. Нами также было обнаружено, что при распылении металлокерамической мишени ZnO–Zn, содержащей до 30 массовых процента цинка, в атмосфере чистого аргона на относительно холодные подложки ($T \leq 50^\circ\text{C}$) осаждаются гладкие непрозрачные слои с высокими адгезионными характеристиками, имеющие плотную столбчатую структуру и состоящие из нанокристаллической фазы ZnO и рентгеноаморфной фазы Zn [18]. Очевидно, что избыточный цинк в таких слоях может находиться как внутри зерен ZnO в виде дефектов внедрения, так и на межзеренных границах в виде кластеров. Нам представляется интересным исследование трансформации структуры таких композитных слоев при вычитании из их состава металлической фазы, поскольку формирующаяся при этом структура может характеризоваться наличием системы каналов и замкнутых микропор с характерным размером, не превышающим размер рентгеноаморфных кластеров Zn.

В настоящей работе исследованы процессы трансформации состава, морфологии и структуры композитных слоев ZnO–Zn в результате удаления металлической рентгеноаморфной фазы цинка методом вакуумного отжига.

Эксперимент

Композитные тонкопленочные образцы были получены методом магнетронного распыления на постоянном токе с использованием металлокерамической мишени ZnO–Zn с содержанием цинка 30 мас. %. Более деталь-

ная информация о металлокерамической мишени, использованной в работе, представлена в [19].

Осаждение слоев проводили на установке «Магнетрон» (Россия) с вращающимся держателем подложек барабанного типа и протяженным распылительным магнетроном, расположенным вдоль оси барабана. Скорость вращения барабана составляла 30 об/мин, а минимальное расстояние от мишени до подложки в момент ее прохождения над магнетроном 150 мм. Перед началом распыления мишеней рабочую камеру установки откачивали до остаточного давления $P_0 < 5 \times 10^{-4}$ Па. В качестве подложек использовались стеклянные пластины (Corning 1737) размером $25 \times 25 \times 1,1$ мм. Распыление мишеней проводили в среде аргона при рабочем давлении 0,1 Па и плотности тока разряда 3 mA/cm^2 . Длительность процесса осаждения составляла 60 мин. В данных условиях распыления и в отсутствие внешнего нагрева температура подложки в ходе напыления не поднималась выше 50°C . Далее напыленные композитные слои, отжигались в условиях вакуума ($P_{\text{отж}} = P_0 < 5 \times 10^{-4}$ Па) в течение 1 часа при температуре 200, 300 и 400°C . Более высокие температуры отжига не использовались для предотвращения заметной рекристаллизации оксидной фазы.

Морфологию поверхности, толщину и химический состав композитных пленок до и после отжига определяли с использованием автоэмиссионного растрового электронно-ионного микроскопа Scios (FEI, США), оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром. Рентгеноструктурные исследования проводили на порошковом дифрактометре X'PERT PRO (PANalytical, Нидерланды), оснащенного источником CuK α -излучения ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Результаты и обсуждение

На рис. 1 показано изменение внешнего вида тонкопленочного композитных слоев ZnO–Zn в зависимости от температуры вакуумного отжига. Исходные слои характеризуются гладкой темной поверхностью, свидетельствующей о значительном содержании сверхстехиометрического цинка. Ранее нами было

показано, что при наличии в составе потока реагентов избыточного металлического компонента, формирующиеся при относительно низкой температуре подложек ($T \leq 50^\circ\text{C}$) слои представляют собой двухфазную композитную систему, состоящую из сильно разупорядоченной нанокристаллической фазы ZnO и рентгеноаморфной фазы Zn [18, 20].

Очевидно, что при последующем отжиге композитных слоев ZnO–Zn в условиях вакуума, когда давление насыщенных паров цинка (P_{Zn}) значительно выше остаточного давления в вакуумной камере (P_0), создаются благоприятные условия для испарения избыточного цинка. При этом скорость испарения растет с ростом отношения P_{Zn}/P_0 . Из рис. 1 можно видеть, что заметный уход цинка начинается при 300°C , а при дальнейшем увеличении температуры отжига до 400°C слои полностью осветляются. Эти результаты находятся в согласии со справочными данными, согласно которым при температуре 200°C давление

насыщенных паров $P_{\text{Zn}} = 6 \times 10^{-4}$ Па сопоставимо с давлением остаточных газов в камере в ходе отжига, а при увеличении температуры отжига до 400°C давление насыщенных паров цинка достигает 10 Па, что существенно выше давления остаточных газов в вакуумной камере [21].

На рис. 2 представлены результаты исследования исходного образца и образца, подвергнутого вакуумному отжигу при 400°C методами растровой электронной микроскопии и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии. Можно видеть, что в результате отжига морфология поверхности не меняется. В обоих случаях поверхность характеризуется развитым рельефом и структурой, образованной сросшимися нанозернами с характерным латеральным размером ~ 30 нм. Микрофотографии поперечных сколов слоев до и после отжига свидетельствуют о том, что процесс удаления избыточного цинка происходит без изменения их толщины.

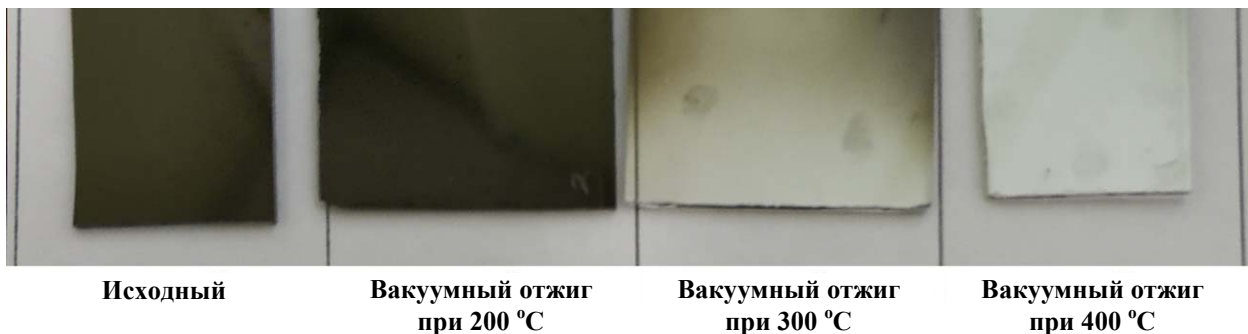


Рис. 1. Внешний вид композитных слоев ZnO–Zn до и после вакуумных отжигов в течение 1 ч

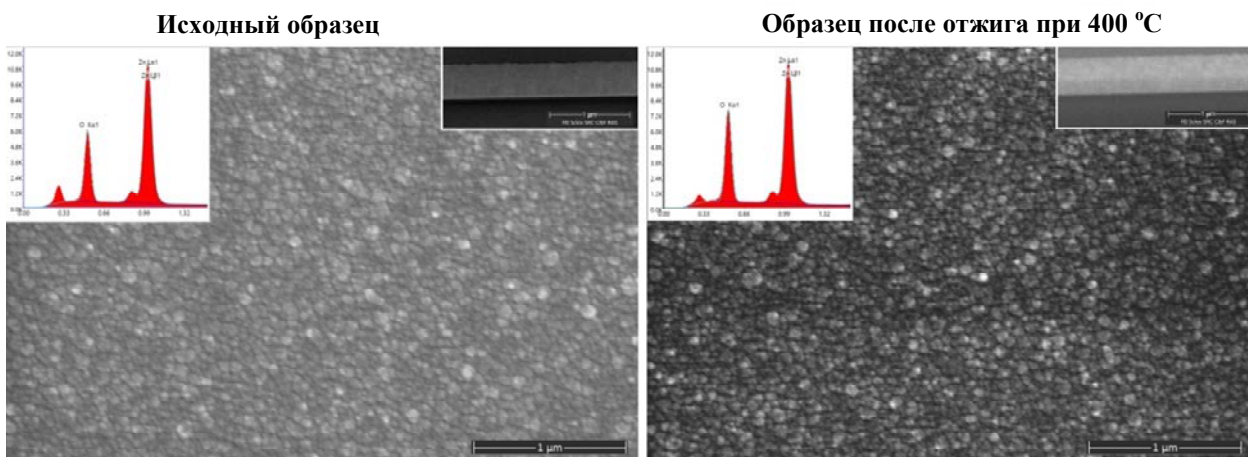


Рис. 2. Микрофотографии поверхности композитных слоев до и после вакуумного отжига при 400°C . На вставках в правых верхних углах приведены микрофотографии поперечного скола соответствующих слоев, а на вставках в верхних левых углах соответствующие рентгеновские энергодисперсионные спектры

При сравнении энергодисперсионных спектров, приведенных на вставках рис. 2, можно видеть, что вакуумный отжиг приводит к росту интенсивности пика, соответствующего линии $OK\alpha_1$, что свидетельствует об относительном увеличении содержания кислорода в слоях. Обработка данных энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа с использованием программного обеспечения eZAF показала, что соотношение Zn/O меняется от 1,28 для исходного образца до 0,99 для образца, отожженного в вакууме при 400 °С, что свидетельствует о полном удалении избыточного цинка при данной температуре отжига.

Результаты исследования влияния вакуумного отжига на микроструктуру исходно композитных слоев методом рентгеновской дифракции представлены на рис. 3. Согласно данным рентгенофазового анализа в исходном и отожженном слоях присутствует только кристаллическая фаза оксида цинка со структурой вюрцита. В результате вакуумного отжига сохраняется преимущественная ориентация полярной оси c кристаллитов ZnO по нормали к поверхности слоя. В то же отжиг приводит к росту интенсивности рефлекса (002) ZnO и сдвигу его положения в сторону больших углов без изменения его интегральной ширины.

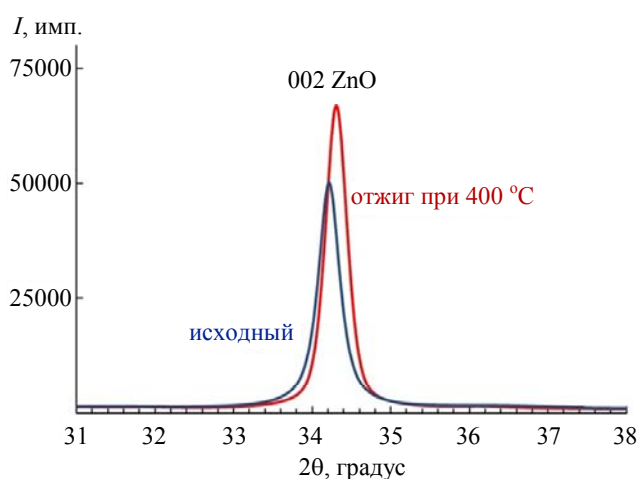


Рис. 3. Дифрактограммы композитных слоев ZnO–Zn до (синяя кривая) и после вакуумного отжига при 400 °С (красная кривая)

Отсутствие рефлексов фазы Zn на дифрактограмме исходного композитного слоя ZnO–Zn свидетельствует о том, что избыточный цинк может находиться как внутри кристаллитов ZnO в виде дефектов внедрения

(Zn_i), так и на межкристаллитных границах в аморфном кластеризованном состоянии. Наблюдаемый в исходном слое значительный сдвиг рефлекса (002) ZnO в малоугловую область свидетельствует об увеличенном межплоскостном расстоянии d_{002} по сравнению с табличным значением, что может быть связано со значительными микроискажениями кристаллической решетки ZnO из-за высокой концентрации дефектов Zn_i. В свою очередь, рост интенсивности рефлекса и его сдвиг в сторону табличного значения в образце, подвергнутому отжигу, обусловлен термодиффузией междоузельного цинка из объема кристаллитов ZnO к их поверхности с последующей его сублимацией вместе с основной массой металла, находящегося на межкристаллитных границах. При этом, неизменность значения интегральной ширины рефлекса до и после отжига свидетельствует об отсутствии значительных рекристаллизационных процессов в слоях в ходе отжига. Оценка области когерентного рассеяния с использованием формулы Селякова-Шеррера показала, что средний размер нанокристаллитов ZnO в исходном и отожженном при 400 °С образцах составляет ~ 20 нм.

Сопоставление результатов анализа микроструктуры плотных композитных слоев ZnO–Zn до и после вакуумного отжига позволяет нам сделать вывод о том, что в результате вакуумного отжига при остаточном давлении $P_0 < 5 \times 10^{-4}$ Па и температуре 400 °С имеет место сублимация избыточного цинка с межкристаллитного пространства, в результате чего на подложке должна формироваться пленка ZnO с микропористой системой каналов в ее объеме.

Заключение

На основании полученных результатов можно констатировать, что в результате термической десорбции цинка из межкристаллитного пространства исходно плотный композитный слой, состоящий из нанокристаллической фазы ZnO и рентгеноаморфной фазы Zn, может трансформироваться в прозрачный текстурированный слой ZnO с микропористой структурой. Слои с такой структурой представляют определенный интерес с точки зрения их практического использования

в качестве активных элементов фотодетекторов и газовых сенсоров. На следующем этапе планируется более детальные исследования микроструктуры таких слоев, их оптических, электрических свойств, а также чувствительности к воздействиям электромагнитного излучения и газовых сред.

Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ДФИЦ РАН в рамках госзаданий институтов и частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-02-00373).

ЛИТЕРАТУРА

1. Laurenti M., Cauda V. / *Coatings*. 2018. Vol. 8. № 2. P. 67. DOI: 10.3390/coatings8020067
2. Lee P.-Ch., Hsiao Y.-L., Dutta J., Wang R.-Ch., Tseng Sh.-W., Liu Ch.-P. / *Nano Energy*. 2021. Vol. 82. P. 105702. DOI: 10.1016/j.nanoen.2020.105702
3. Nirmal A., Kyaw A. K. K., Sun X. W., Demir H. V. / *Opt. Express*. 2014. Vol. 22. № S6. P. A1412. DOI: 10.1364/OE.22.0A1412
4. Han L., Zhang S., Zhang B., Zhang B., Wang Y., Bala H., Zhang Zh. / *Front. Mater. Sci.* 2021. Vol. 15. P. 621. DOI: 10.1007/s11706-021-0580-6
5. Jezeh Z. A., Efafi B., Ghafary B. / *Appl. Opt.* 2021. Vol. 60. № 31. P. 963. DOI: 10.1364/AO.439956
6. Yong Y., Lou X., Li Sh., Yang Ch., Yin X. / *Comput. Math. Appl.* 2014. Vol. 67. № 2. P. 412. DOI: 10.1016/j.camwa.2013.08.032
7. Kumar P. S., Korving L., Keesman K. J., van Loosdrecht M. C. M., Witkamp G.-J. / *Chem. Eng. J.* 2019. Vol. 358. P. 160. DOI: 10.1016/j.cej.2018.09.202
8. Han M. A., Kim H.-J., Lee H. Ch., Park J.-S., Lee H.-N. / *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 481. P. 133. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.03.043
9. Saini Sh., Mele P., Oyake T., Shiomi J., Niemelä J.-P., Karppinen M., Miyazaki K., Li Ch., Kawaharamura T., Ichinose A., Molina-Luna L. / *Thin Solid Films* 2019. Vol. 685. P. 180. DOI: 10.1016/j.tsf.2019.06.010
10. Perekrestov V., Latyshev V., Kornyushchenko A., Kosminska Y. / *J. Electron. Mater.* 2019. Vol. 48. P. 2788. DOI: 10.1007/s11664-019-06977-2
11. Rouquerol J., Avnir D., Fairbridge C. W., Everett D. H., Haynes J. M., Pernicone N., Ramsay J. D. F., Sing K. S. W., Unger K. K. / *Pure Appl. Chem.* 1994. Vol. 66. № 8. P. 1739. DOI: 10.1351/pac199466081739
12. Sun Y. W., Gospodyn J., Kurasa P., Sit J., DeCorby R. G., Tsui Y. Y. / *Appl. Surf. Sci.* 2005. Vol. 248. № 1-4. P. 392. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.03.064
13. Allah F. K., Abe S. Y., Nunez C. M., Khelil A., Cattin L., Morsli M., Bernede J. C., Bougrine A., del Valle M. A., Diaz F. R. / *Appl. Surf. Sci.* 2007. Vol. 253. № 23. P. 9241. DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.05.055
14. Ottone C., Rivera V. F., Fontana M., Bejtka K., Onida B., Cauda V. / *J. Mater. Sci. Technol.* 2014. Vol. 30. № 12. P. 1167. DOI: 10.1016/j.jmst.2014.11.005
15. Kornyushchenko A. S., Jayatissa A. H., Natalich V. V., Perekrestov V. I. / *Thin Solid Films*. 2016. Vol. 604. P. 48. DOI: 10.1016/j.tsf.2016.03.017
16. Асваров А. Ш., Абдуев А. Х., Ахмедов А. К., Каневский В. М., Муслимов А. Э. / *Кристаллография*. 2018. Т. 63. № 6. С. 952. DOI: 10.1134/S0023476118060036
17. Park S.-Y., Rho S.-H., Lee H.-S., Kim K.-M., Lee H.-C. / *Materials*. 2021. Vol. 14. № 20. P. 6112. DOI: 10.3390/ma14206112
18. Абдуев А. Х., Ахмедов А. К., Асваров А. Ш., Муслимов А. Э., Каневский В. М. / *Кристаллография*. 2020. Т. 65. № 6. С. 953. DOI: 10.31857/S0023476120060028
19. Асваров А. Ш., Ахмедов А. К., Мурлиев Э. К., Каневский В. М. / *Прикладная физика*. 2022. № 3. С. 73. DOI: 10.51368/1996-0948-2022-3-73-78
20. Абдуев А. Х., Ахмедов А. К., Асваров А. Ш., Муслимов А. Э., Каневский В. М. / *Поверхность*. 2021. № 1. С. 87–92. DOI: 10.31857/S1028096021010027
21. *Brazing Handbook*. Fifth Ed. – AWS, 2007. P. 113.

PACS: 81.40.Ef + 68.55.-a

A route for formation of microporous ZnO films

A. Sh. Asvarov^{1,2}, A. K. Akhmedov² and V. M. Kanevsky¹

¹ Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Center “Crystallography and Photonics” of Russian Academy of Sciences
59 Leninskiy Prospekt, Moscow, 119333, Russia
E-mail: abil-as@list.ru

² Institute of Physics, Dagestan Federal Research Center of Russian Academy of Sciences
94 Yaragskogo st., Makhachkala, 367015, Russia

Received 14.10.2022; revised 1.11.2022; accepted 9.11.2022

Porous films based on semiconductor oxide materials have gained growing attention as potential materials for use in various fields requiring larger specific surface areas, such as catalysts, sensors, supercapacitors, photoelectrochemical energy converters, etc. This study reports a route to form microporous ZnO films, wherein in order to fabricate a porous thin film structure a vacuum annealing process for as-deposited dense ZnO–Zn composite films is employed. Based on the XRD, SEM and EDX data, it was shown that one-hour vacuum annealing of the ZnO–Zn films at 400 °C leads to the complete removal of excess Zn from the composite film, resulting in the formation of ZnO layers with a microporous structure.

Keywords: Zn, ZnO, film, composite, magnetron sputtering, vacuum annealing, porosity.

DOI: 10.51368/1996-0948-2023-1-66-71

REFERENCES

1. Laurenti M. and Cauda V., *Coatings* **8** (2), 67 (2018). DOI: 10.3390/coatings8020067
2. Lee P.-Ch., Hsiao Y.-L., Dutta J., Wang R.-Ch., Tseng Sh.-W. and Liu Ch.-P., *Nano Energy* **82**, 105702 (2021). DOI: 10.1016/j.nanoen.2020.105702
3. Nirmal A., Kyaw A. K. K., Sun X. W. and Demir H. V., *Opt. Express* **22** (S6), A1412 (2014). DOI: 10.1364/OE.22.0A1412
4. Han L., Zhang S., Zhang B., Zhang B., Wang Y., Bala H. and Zhang Zh., *Front. Mater. Sci.* **15**, 621 (2021). DOI: 10.1007/s11706-021-0580-6
5. Jezech Z. A., Efafi B. and Ghafary B., *Appl. Opt.* **60** (31), 963 (2021). DOI: 10.1364/AO.439956
6. Yong Y., Lou X., Li Sh., Yang Ch. and Yin X., *Comput. Math. Appl.* **67** (2), 412 (2014). DOI: 10.1016/j.camwa.2013.08.032
7. Kumar P. S., Korving L., Keesman K. J., van Loosdrecht M. C. M. and Witkamp G.-J., *Chem. Eng. J.* **358**, 160 (2019). DOI: 10.1016/j.cej.2018.09.202
8. Han M. A., Kim H.-J., Lee H. C., Park J.-S. and Lee H.-N., *Appl. Surf. Sci.* **481**, 133 (2019). DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.03.043
9. Saini S., Mele P., Oyake T., Shiomi J., Niemelä J.-P., Karppinen M., Miyazaki K., Li C., Kawaharamura T., Ichinose A. and Molina-Luna L., *Thin Solid Films* **685**, 180 (2019). DOI: 10.1016/j.tsf.2019.06.010
10. Perekrestov V., Latyshev V., Korniyushchenko A. and Kosminska Y., *J. Electron. Mater.* **48**, 2788 (2019). DOI: 10.1007/s11664-019-06977-2
11. Rouquerol J., Avnir D., Fairbridge C. W., Everett D. H., Haynes J. M., Pernicone N., Ramsay J. D. F., Sing K. S. W. and Unger K. K., *Pure Appl. Chem.* **66** (8), 1739 (1994). DOI: 10.1351/pac199466081739
12. Sun Y. W., Gospodyn J., Kurska P., Sit J., DeCorby R. G. and Tsui Y. Y., *Appl. Surf. Sci.* **248** (1-4), 392 (2005). DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.03.064
13. Allah F. K., Abe S. Y., Nunez C. M., Khelil A., Cattin L., Morsli M., Bernede J. C., Bougrine A., del Valle M. A. and Diaz F. R., *Appl. Surf. Sci.* **253** (23), 9241 (2007). DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.05.055
14. Ottone C., Rivera V. F., Fontana M., Bejtka K., Onida B. and Cauda V., *J. Mater. Sci. Technol.* **30** (12), 1167 (2014). DOI: 10.1016/j.jmst.2014.11.005
15. Korniyushchenko A. S., Jayatissa A. H., Natalich V. V. and Perekrestov V. I., *Thin Solid Films* **604**, 48 (2016). DOI: 10.1016/j.tsf.2016.03.017
16. Abduev A. Kh., Akhmedov A. K., Asvarov A. Sh., Alikhanov N. M.-R., Emirov R. M., Muslimov A. E. and Belyaev V. V., *Crystallogr. Rep.* **62**, 133 (2017). DOI: 10.1134/S1063774517010023
17. Park S.-Y., Rho S.-H., Lee H.-S., Kim K.-M. and Lee H.-C., *Materials* **14** (20), 6112 (2021). DOI: 10.3390/ma14206112
18. Abduev A. K., Akhmedov A. K., Asvarov A. S., Muslimov A. E. and Kanevsky V. M., *Crystallogr. Rep.* **65** (6), 995 (2020). DOI: 10.1134/S1063774520060024
19. Asvarov A. Sh., Akhmedov A. K., Murliev E. K. and Kanevsky V. M., *Applied Physics*, № 3, 73 (2022) [in Russian]. DOI: 10.51368/1996-0948-2022-3-73-78
20. Abduev A. Kh., Akhmedov A. K., Asvarov A. Sh., Muslimov A. E. and Kanevsky V. M., *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* **15** (1), 76 (2021). DOI: 10.1134/S102745102101002X
21. *Brazing Handbook*, Fifth Ed. (AWS, 2007), p. 113.