

PACS numbers: 68.35.bg, 68.47.Gh, 68.55.-a, 68.55.J-, 81.15.Rs, 82.47.Rs, 84.37.+q

Отримання, структурно-морфологічні характеристики та сенсорні властивості наносистем ZnO/CuO

Г. С. Корнющенко, В. В. Наталіч, В. І. Перекрестов

*Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2,
40007 Суми, Україна*

В роботі були вивчені процеси формування наносистем у вигляді мереж на основі ZnO/CuO та їх сенсорні властивості по відношенню до LPG (Liquefied Natural Gas), CO₂ і CO₂ + LPG. Відпрацьовано процеси окислення вихідних наносистем цинку в атмосфері повітря за різних температур та швидкостей початкового розігріву. В якості основного параметра оптимізації виступала можливість розпізнавання різних газових реагентів. Як було встановлено, найбільш оптимальним варіантом отримання розширеного масиву інформації, необхідної для розпізнавання реагентів, є дослідження вольт-амперних характеристик в цифровому варіанті зі строго визначеною швидкістю розгортки напруги. При цьому комплексні дослідження структурно-морфологічних характеристик та зарядопереносу показали, що ємність наносистем ZnO/CuO, в основному, обумовлена флуктуаціями товщин нанониток ZnO, а наявність складової CuO, в окремих випадках, підсилює сенсорну чутливість.

Ключові слова: наносистеми ZnO/CuO, сенсорні властивості, вольт-амперні характеристики, зарядоперенос, реактивний газ.

Peculiarities of ZnO/CuO nanowire systems formation with network morphology and their sensor properties with respect to LPG (Liquefied Natural Gas), CO₂ and CO₂ + LPG are studied in the work. The processes of oxidation

Corresponding author: Hanna Serhiyivna Korniyushchenko
E-mail: ganna.korniushchenko@fulbrightmail.org

*Sumy State University,
2 Rymsky-Korsakov Str., UA-40007 Sumy, Ukraine*

Citation: A. S. Korniyushchenko, V. V. Natalich, and V. I. Perekrestov, Formation, Structural, Morphological Characteristics and Sensor Properties of ZnO/CuO Nanosystems, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 7: 953–963 (2019) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.41.07.0953](https://doi.org/10.15407/mfint.41.07.0953).

of the initial zinc nanosystems in the atmosphere under different temperatures and initial heating rates are determined. The main optimization parameter is the ability of final oxide nanosystems to register different gaseous reagents. As established, the recording of current-voltage characteristics with strict velocities of the voltage change allows to obtain an extending data required to distinguish between different reagents. At the same time, comprehensive research of structural, morphological characteristics and charge transfer mechanisms are shown that capacity of ZnO/CuO nanosystems is determined mainly by fluctuations of ZnO nanosystems thickness. The presence of CuO component increases sensor sensitivity in some cases.

Key words: ZnO/CuO nanosystems, sensor properties, current-voltage characteristic, charge transfer, reactive gas.

В работе были изучены процессы формирования наносистем в виде нанонитей на основе ZnO/CuO и их сенсорные свойства по отношению к LPG (Liquefied Natural Gas), CO₂ и CO₂ + LPG. Отработаны процессы окисления исходных наносистем цинка в атмосфере воздуха при различных температурах и скоростях начального разогрева. В качестве основного параметра оптимизации выступала возможность распознавания различных газовых реагентов. Как было установлено, наиболее оптимальным вариантом получения расширенного массива информации, необходимой для распознавания реагентов, является исследование вольт-амперных характеристик в цифровом варианте со строго определённой скоростью развёртки напряжения. При этом комплексные исследования структурно-морфологических характеристик и переноса заряда показали, что ёмкость наносистем ZnO/CuO, в основном, обусловлена флуктуациями толщин нанонитей ZnO, а наличие составляющей CuO, в отдельных случаях, усиливает сенсорную чувствительность.

Ключевые слова: наносистемы ZnO/CuO, сенсорные свойства, вольт-амперные характеристики, зарядоперенос, реактивный газ.

(Отримано 13 липня 2018 р.; остаточн. варіант — 12 березня 2019 р.)

1. ВСТУП

Останнім часом все більше використовуються матеріали на основі нанорозмірних структур оксидів металів. Серед них набули широкого розповсюдження наносистеми на основі ZnO і CuO. Так, зазначені окисли використовуються в якості газових сенсорів, електродів акумуляторних батарей, каталізаторів, активних шарів сонячних елементів (фотовольтаїчні елементи) та високочутливих сенсорів у фізико-хімічних дослідженнях [1–7].

Аналізуючи розвиток технологій отримання сенсорів з підвищеною селективністю можна зробити висновок про те, що вирішити цю проблему можна шляхом підвищення обсягу різноманітної інформації, яка надходить від сенсора при дії на нього різних газових

реагентів [8–13]. Як правило, підвищену чутливість і селективність мають сенсори, що складаються з 1D елементів. У свою чергу об'єм сенсорної інформації визначається різноманітністю структурно-морфологічних характеристик та елементним складом сенсору, а також способом отримання сенсорних характеристик. В зв'язку з цим в запропонованій нами роботі поставлено завдання підвищення обсягу інформації, і, відповідно, селективності, при використанні фрактально-перколяційних наносистем ZnO/CuO.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

До важливих технологічних задач формування наносистем ZnO/CuO слід віднести відтворюваність їх структурно-морфологічних характеристик, однорідність за товщиною та відсутність суцільної плівки цинку безпосередньо на підкладці. Як показали проведені нами дослідження [14, 15], важливу роль у вирішенні цих проблем відіграють процеси самоорганізації. Так, в цьому випадку відтворювані та однорідні за товщиною наносистеми можна отримати навіть при зміні в певних зонах таких технологічних параметрів, як тиск робочого газу і потужність розпорошувача. В зв'язку з цим, на першому етапі отримання наносистем ми використовували розроблений нами метод конденсації іонно-розпорошених атомів Zn в високочистому аргоні за методикою, що викладена в [14–16]. Основою розробленої нами методики є самоорганізація наднизьких стаціонарних пересичень осаджуваних парів цинку. При цьому базовим елементом пристрою, що використовувався для отримання наносистем цинку, є магнетронний розпорошувач, в середній частині якого є порожнина (порожнистий катод) для розміщення підкладок [17]. Розроблена математична модель, що базується на нелінійних зв'язках таких технологічних параметрів, як відносне пересичення осаджуваної пари, температура ростової поверхні та інтенсивність осаджуваних потоків, підтверджує процеси самоорганізації [17]. Причиною утворення тривимірних мереж у вигляді з'єднаних між собою нанониток є закріплення на поверхні нарощування адатомів цинку з реалізацією максимально міцних хімічних зв'язків. В цьому випадку просторово розподілена селективність у вигляді формування тривимірних сіток визначається обмеженістю активних центрів на поверхні нарощування, що дозволяють реалізувати максимально міцні хімічні зв'язки. Такі процеси призводять до підвищеної швидкості росту окремих частин конденсатів у вигляді нанониток в одному з кристалографічних напрямів. При цьому сформовані за цих умов нанонитки зрощуються між собою окремими своїми частинами, що, в кінцевому підсумку, є необхідною передумовою для формування тривимірних мереж. Важливо підкреслити, що залежно від тиску робочого газу та підве-

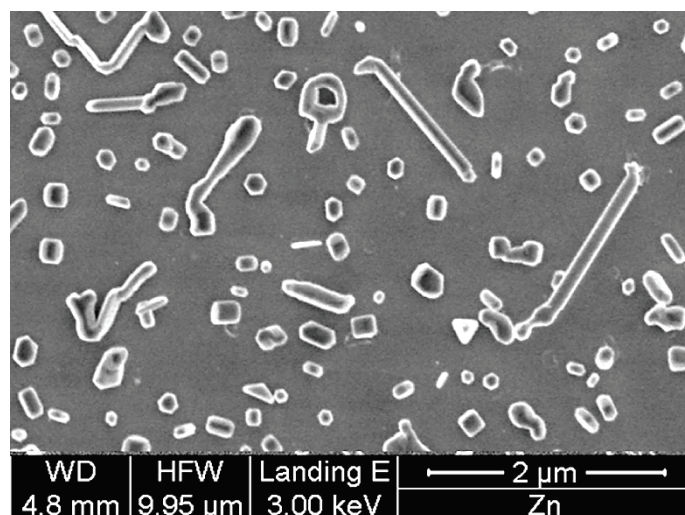


Рис. 1. Початковий етап формування наносистем цинку.

Fig. 1. Initial stage of formation of zinc nanosystems.

деної до розпорошувача потужності можна сформувати відтворювані наносистеми цинку, середні товщини ниток яких можуть змінюватися в межах від 60 до 250 нм. Крім цього, як показали електронно-мікроскопічні дослідження, вже на етапі нуклеації відбувається формування окремих нанокластерів, на яких в подальшому формуються нанонитки. На рисунку 1 представлено структуру конденсату на початковому етапі його формування, що підтверджує відсутність на поверхні підкладки суцільної плівки.

При більш тривалій конденсації (~45 хвилин) формуються пористі конденсати цинку товщиною до 5 мкм. В подальшому отримані конденсати окислювалися в атмосфері повітря за різних температур та початкових швидкостей розігріву. Нами, перш за все, було встановлено, що швидкість окислення суттєво підвищується при зміні температури окислення від 300 до 400°C. Про це свідчать дослідження залежності змін опору зразків від температури окислення (рис. 2).

Вихідна морфологія неокисленої наносистеми Zn представлена на рис. 3, а. При окисленні наносистем цинку в атмосфері повітря при температурі 350°C протягом трьох годин за умови початкового розігріву з середньою швидкістю ~0,27°C/с на поверхні нанониток з'являються нарости. Так як в процесі окислення кількість таких наростів збільшується, можна говорити про те, що вони належать до оксиду цинку. За нашим припущенням формування наростів відбувається завдяки дифузійним процесам з одночасним окисленням.

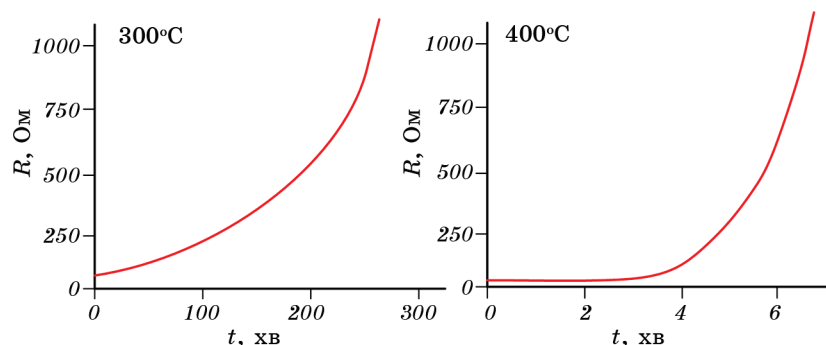


Рис. 2. Швидкість зміни в часі опору зразків за температур окислення 300 і 400°C.

Fig. 2. The rate of change in the resistance of the samples at temperatures of 300 and 400°C.

Прискорений початковий розігрів наносистем цинку в атмосфері повітря зі середньою швидкістю $\sim 16\text{--}21^\circ\text{C/s}$ і подальше окислення отриманих наносистем цинку при температурі 350°C протягом трьох годин призводить до формування наносистем ZnO з незначними округлими наростами (див. рис. 3, б). При цьому морфологічні характеристики окислених зразків більшою мірою відповідали вихідній морфології неокисленого цинку (див. рис. 3, а, б). Можливо за менші зміни морфологічних характеристик відповідає підвищена швидкість окислення безпосередньо поверхні ниток, що запобігає розвитку дифузійних процесів. Разом з тим співставлення морфологічних характеристик до і після окислення говорить про те, що значна кількість найбільш тонких нанониток при швидкому початковому розігріві випаровується.

Як показали ПЕМ-дослідження, окислені нитки мають полікристалічну будову, а міжплощинні відстані, розраховані на основі електроннограм повністю відповідають гексагональній решітці ZnO. Рентгенофазові дослідження окислених конденсатів також вказують на наявність гексагональної решітки, параметри якої добре відповідають параметрам гексагонального ZnO (рис. 4). Поряд з цим на основі енергодисперсійних рентгенівських спектрів нами встановлено, що елементний склад наносистем ZnO, близький до стехіометричного (див. вставку на рис. 4).

На третьому заключному етапі отримання наносистем ZnO/CuO ми спочатку вивчили структуру і фазовий склад плівок CuO, сконденсованих на сколи KCl при температурі 200°C . При цьому використовувався метод реактивного магнетронного розпорошення міді в суміші аргону і кисню ($\text{Ar} - 70\%$, $\text{O}_2 - 30\%$). Проведені дослідження конденсатів CuO за допомогою ПЕМ свідчать про їх полік-

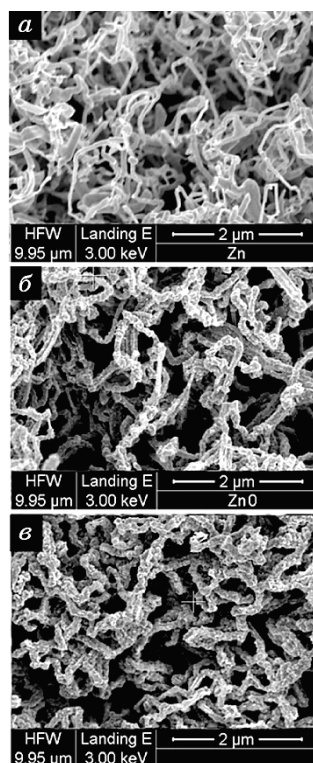


Рис. 3. Структурно-морфологічні характеристики конденсатів Zn (а), наносистеми ZnO після окислення вихідних конденсатів цинку (б), а також наносистем ZnO/CuO (в).

Fig. 3. Structural and morphological characteristics of Zn condensates (а), ZnO nanosystems after oxidation of the initial zinc condensates (б), and ZnO/CuO nanosystems (в).

ристалічну будову. В результаті порівняння з табличними даними міжплощинних відстаней, що були отримані з електроннографічних досліджень було виявлено, що утворений оксид являється CuO з моноклінною кристалічною ґратницею. Після цього конденсати CuO були нанесені на поверхневий шар наносистем ZnO.

Пористі конденсати цинку були сконденсовані на підкладках з лабораторного скла з попередньо нанесеними плівковими контактами на основі шарів оксиду індію-олова (ІОІ). З одного боку, такі контакти мали омичні характеристики по відношенню до наносистем ZnO/CuO, а з іншого — вони були стійкі до процесів окислення.

Дослідження вольт-амперних характеристик (ВАХ) отриманих наносистем ZnO/CuO проводилося в цифровому варіанті на основі програмного забезпечення LabVIEW 2012. Після зміни умов, в яких

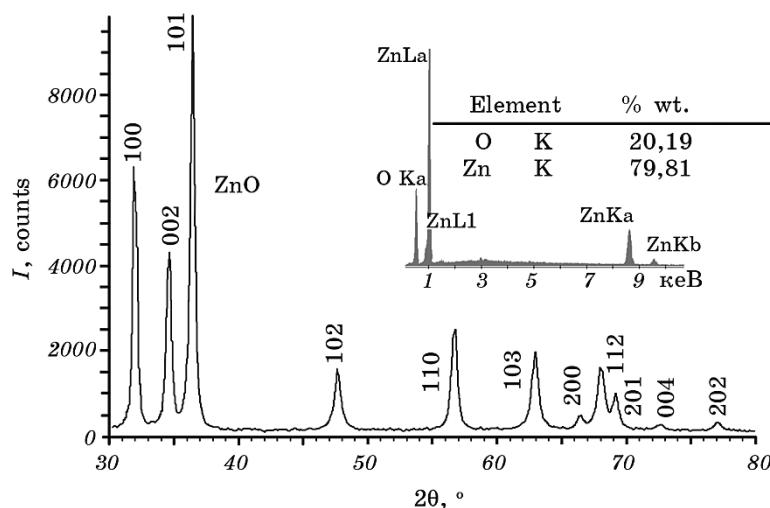


Рис. 4. Рентгенівська дифрактограма і енергодисперсійний рентгенівський спектр від зразків, структура яких представлена на рис. 3, б.

Fig. 4. X-ray diffractogram and energy dispersion X-ray spectrum from samples, the structure of which is presented in Fig. 3, б.

знаходиться наносистема (температура, тиск навколишньої повітряної атмосфери, наявність або відсутність відновлюючих газів) відбувався вимір кількох безперервних циклів ВАХ, причому ці вимірювання проводилися при однакових швидкостях зміни напруги і закінчувалися за умови збігу ВАХ останнього циклу із попереднім. ВАХ останнього циклу і характеризувала зарядоперенос системи після всіх змін в наносистемах.

3. ДОСЛІДЖЕННЯ СЕНСОРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Перш за все розглянемо особливості зарядопереносу в системах ZnO/CuO при різних тисках оточуючої повітряної атмосфери при температурі 350°C. На рисунку 5 представлені графіки ВАХ при швидкості зміни напруги 13,5 мВ/с і тисках повітряної атмосфери 170, 80, 35, 8 і 3 Па. Аналізуючи представлені на рис. 5 графіки можна зробити висновок про майже відсутній гістерезис, про підвищення струму в міру зниження тиску, а також про деяку несиметричність графіків відносно початку координат. Зазначені зміни можна пояснити тим, що при зниженні тиску за умов підвищеної температури відбувається десорбція кисню, що призводить до зменшення товщини дебаєвського екранування. Так, дослідження ВАХ за умов атмосферного тиску тільки повітря вказують на суттє-

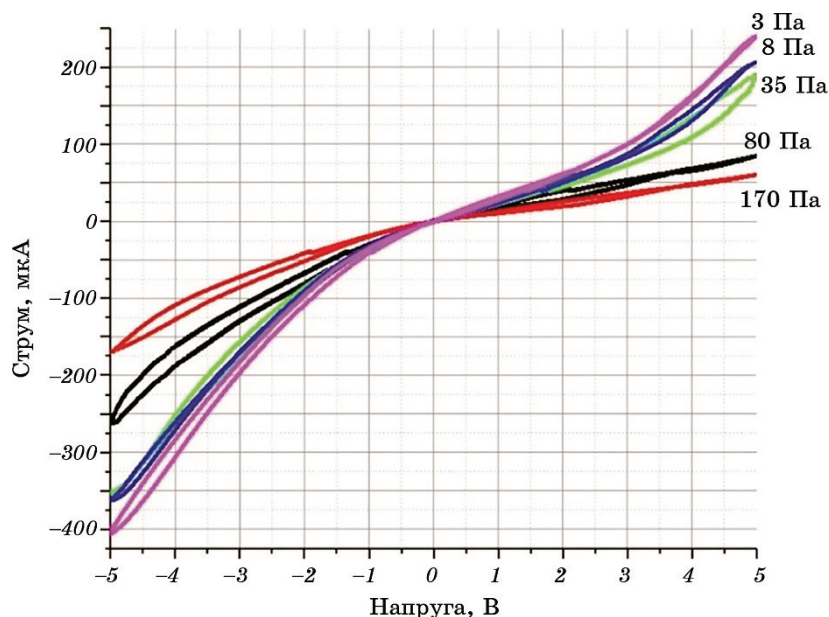


Рис. 5. Вплив тиску повітряної атмосфери в наносистемах ZnO/CuO при температурі 350°C на ВАХ.

Fig. 5. The influence of atmospheric pressure in ZnO/CuO nanosystems on current-voltage characteristics at a temperature of 350°C.

ве зниження (на два порядки) струму по відношенню до струму в вакуумних умовах (див. рис. 5 і рис. 6, а).

В подальшому ми провели дослідження сенсорних властивостей при дії на наносистеми сумішей повітря з CO₂, LPG (Liquefied Natural Gas) і LPG + CO₂. При цьому концентрації зазначених двох реагентів (CO₂, LPG) підбиралися на підставі умови, при якій відбувалася приблизно однакова зміна загального опору. Сенсорні характеристики наносистем ZnO/CuO на підставі ВАХ з напругами тільки однієї полярності представлені на рис. 6, а. Візуальний аналіз ВАХ при сумарному атмосферному тиску діючих на сенсор газових сумішей з різними концентраціями (див. рис. 6, а) вказує на можливість розпізнавання реагентів. Цей факт вказує на те, що різні відновлюючі гази по різному взаємодіють з різними активними центрами наносистеми ZnO/CuO. Оскільки товщини нанониток співставні з двома товщинами дебаєвського екранування, можна говорити про те, що різні газові реагенти приводять до утворення різних каналів протікання через наносистему. Отже, ВАХ в цифровому варіанті можуть представляти собою масиви чисел, в яких міститься інформація про наявність того чи іншого відновлюючого газу, що є важливим кроком у підвищенні селективності сенсора та

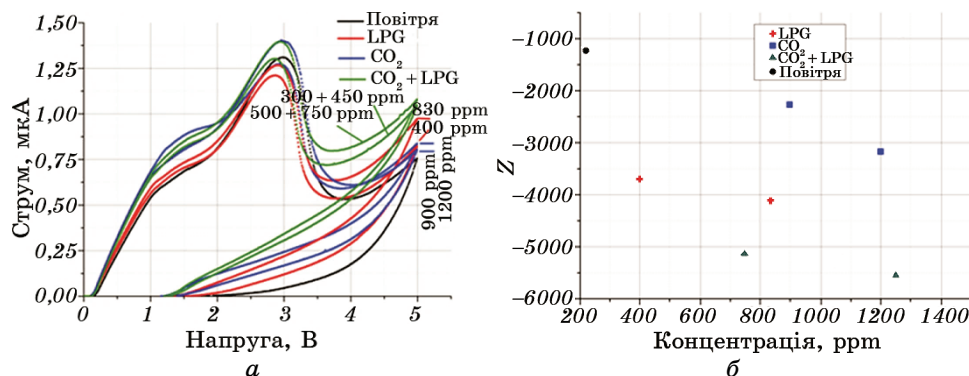


Рис. 6. ВАХ при сумарному атмосферному тиску та наявності в повітрі CO_2 , LPG і $\text{LPG} + \text{CO}_2$ з різними концентраціями (а), а також відповідний до отриманих залежностей параметр Z (б).

Fig. 6. Current-voltage characteristics at the total atmospheric pressure and the presence of air, CO_2 , LPG and $\text{LPG} + \text{CO}_2$ with different concentrations (a), as well as corresponding to the obtained dependencies parameter Z (b).

відповідного розпізнавання реагенту. Вочевидь, математична обробка масиву інформації, що характеризується парами чисел, тобто значеннями напруги і відповідного струму (U_i , I_i), повинна включати в себе нахил елементів ВАХ по відношенню осей напруги або струму, а також координати цих елементів. Виходячи з цього нами запропонований вираз (1) для визначення деякого параметра Z для різних концентрацій реагентів:

$$Z = \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{I_{i+1} - I_i}{U_{i+1} - U_i} \right) I_i^2 - \left(\frac{I_{n+1-i} - I_{n-i}}{U_{n+1-i} - U_{n-i}} \right) U_{n-i}^2 \right]. \quad (1)$$

Залежність Z від концентрацій CO_2 та LPG (рис. 6, б) підтверджує висновок про те, що ВАХ несуть в собі інформацію про природу відновлюючих газів. Так, розрахунки параметру Z за допомогою виразу (1) на основі ВАХ, які представлено на рис. 6, а, підтверджують можливість розпізнавання реагентів (див. рис. 6, б).

4. ВИСНОВКИ

В роботі запропонована методика отримання наносистем ZnO/CuO, що складається з трьох етапів. На першому з них за допомогою конденсації цинкового пару за умов стаціонарного низького пересичення останнього формуються наносистеми цинку у вигляді тривимірних мереж. На другому етапі проводилося окислення отриманих наносистем цинку в атмосфері повітря впродовж трьох годин за те-

мператури 350°C. При цьому був використаний прискорений початковий розігрів зі швидкістю ~16–21°C/с до температури окислення. На останньому третьому етапі реактивним методом проводилося нанесення конденсату CuO на поверхневий шар наносистем ZnO.

У роботі показана принципова можливість розпізнавання таких відновлюючих газів, як LPG, CO₂ і CO₂ + LPG на підставі вивчення характеру ВАХ в наносистемах ZnO/CuO і визначення специфічних значень параметра Z , що відповідають кожному з цих газів. При цьому зміну характеру ВАХ для різних відновлюючих газів можна пояснити фрактально-перколяційною будовою наносистем ZnO/CuO і, як наслідок, підключенням до зарядопереносу різних областей наносистеми, що визначаються різною ймовірністю адсорбції кисню або відновлюючих газів на різних активних центрах. Останній висновок базується на співставності локальних радіусів протікання струму з товщиною дебаєвського екранування, яка не перевищує 50 нм [18–20]. В цьому випадку збіднення електронами нанониток ZnO, локальні діаметри яких не перевищують 100 нм, визначає утворення діелектричних прошарків і, як наслідок, RC-ланцюгів. В свою чергу наявність RC-ланцюгів підтверджується більш вираженим гістерезисом при переході від вакууму до атмосферного тиску, в яких досліджувалися наносистеми ZnO/CuO (див. рис. 5 і рис. 6, а).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. L.-C. Chao, S. Y. Tsai, C.-N. Lin, C.-C. Liau, and C.-C. Ye, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **16**, Iss. 5: 1316 (2013).
2. O. F. Farhat, M. M. Halim, M. J. Abdullah, M. K. M. Ali, N. M. Ahmed, and M. Bououdina, *Superlattices and Microstruct.*, **86**: 236 (2015).
3. M. Girtan, G. G. Rusu, S. Dabos-Seignon, and M. Rusu, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, Iss. 13: 4179 (2008).
4. S. Kim, M.-C. Jeong, B.-Y. Oh, W. Lee, and J.-M. Myoung, *J. Cryst. Growth.*, **290**, Iss. 2: 485 (2006).
5. H.-Q. Liang, L.-Z. Pan, and Z.-J. Liu, *Mater. Lett.*, **62**, Iss. 12–13: 1797 (2008).
6. Y. Liu, C. Pan, Y. Dai, and W. Chen, *Mater. Lett.*, **62**, Iss. 17–18: 2783 (2008).
7. A. S. Korniyushchenko, V. I. Perekrstov, and Y. O. Rybalko, *J. Nano- Electron. Phys.*, **10**, Iss. 1: 01021 (2018).
8. R. Muller, *Sensors: a Comprehensive Survey* (Eds. W. Göpel, J. Hesse, and C. N. Zemel) (Berlin: Wiley-VCH: 1989), vol. 1, p. 314.
9. J. J. Chen, K. Wang, and W. L. Zhou, *IEEE Trans. Nanotechnol.*, **10**, Iss. 5: 968 (2011).
10. E. J. Wolfrum, R. M. Meglen, D. Peterson, and J. Sluiter, *Sens. Actuators, B*, **115**, Iss. 1: 322 (2006).
11. P.-C. Chen, F. N. Ishikawa, H.-K. Chang, K. Ryu, and C. Zhou, *Nanotechnology*, **20**, Iss. 12: 125503 (2009).
12. A. Star, V. Joshi, S. Skarupo, D. Thomas, and J.-C. P. Gabriel, *J. Phys. Chem.*

- B*, **110**, Iss. 42: 21014 (2006).
13. T. Kunt, T. J. McAvoy, R. E. Cavicchi, and S. Semancik, *Proc. of ADCHEM*, **1997**: 91 (1997).
 14. A. S. Korniyushchenko, A. H. Jayatissa, V. V. Natalich, and V. I. Perekrestov, *Thin Solid Films*, **604**, Iss. 1: 48 (2016).
 15. J. Cao and J. Wu, *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, **71**, Iss. 2–4: 35 (2011).
 16. V. M. Latyshev, V. I. Perekrestov, A. S. Korniyushchenko, and I. V. Zahaiko, *Funct. Mater.*, **24**, Iss. 1: 154 (2017).
 17. V. A. Moshnikov, I. E. Gracheva, V. V. Kuznezov, A. I. Maximov, S. S. Karpova, and A. A. Ponomareva, *J. Non-Cryst. Solids*, **356**, Iss. 37–40: 2020 (2010).
 18. N. Nasiri, R. Bo, F. Wang, L. Fu, and A. Tricoli, *Adv. Mat.*, **27**, Iss. 29: 4336 (2015).
 19. J. Jose and M. A. Khadar, *Nanostruct. Mater.*, **11**, Iss. 8: 1091 (1999).
 20. H. Q. Ni, Y. F. Lu, Z. Y. Liu, H. Qiu, W. J. Wang, Z. M. Ren, S. K. Chow, and Y. X. Jie, *Appl. Phys. Lett.*, **79**: 812 (2001).