

Научная статья
УДК 544.527.5
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.005

СИНТЕЗ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОНИТЕЙ ИНДИЙ-ЦИНК ОКСИДА

Надежда Павловна Маркова¹, Ольга Яковлевна Березина²

^{1, 2}Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

¹khomlyk@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1954-7300>

²berezina@petrsu.ru, <http://orcid.org/0000-0003-4055-5759>

Аннотация

Приведены три варианта синтеза нанонитей индий-цинк оксида методом электроспиннинга, также результаты измерения чувствительности нанонитей к ультрафиолетовому облучению в диапазоне длин волн 230–290 нм. Показано, что наибольшей чувствительностью обладают нанонити, приготовленные из ацетата цинка двух водного с добавлением нитрата индия при соотношении In : Zn = 1 : 1.

Ключевые слова:

индий-цинк оксид, электроспиннинг, ультрафиолетовое излучение

Для цитирования:

Маркова Н. П., Березина О. Я. Синтез и фотоэлектрические свойства нанонитей индий-цинк оксида // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 32–37. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.005

Original article

SYNTHESIS AND PHOTOELECTRIC PROPERTIES OF INDIUM-ZINC OXIDE NANOFIBERS

Nadezhda P. Markova¹, Olga Ya. Berezina²

^{1, 2}Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia

¹khomlyk@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1954-7300>

²berezina@petrsu.ru, <http://orcid.org/0000-0003-4055-5759>

Abstract

Three options for the indium-zinc oxide nanofibers synthesis by electrospinning and the results of measuring the nanofibers sensitivity to ultraviolet irradiation in the wavelength range of 230–290 nm are presented. It has been shown that nanofibers prepared from dihydrous zinc acetate with the addition of indium nitrate at a ratio of In : Zn = 1 : 1 have the highest sensitivity.

Keywords:

indium-zinc oxide, electrospinning, ultraviolet radiation

For citation:

Markova N. P., Berezina O. Ya. Synthesis and photoelectric properties of indium-zinc oxide nanofibers // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 32–37. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.005

Введение

Наноструктурированные оксиды металлов представляют особый интерес в различных областях науки и техники. Протяженные наноструктуры (нанотрубки и нановолокна) обладают рядом свойств, позволяющих использовать их в сенсорных технологиях. Вследствие высокого отношения площади поверхности к объему, нановолокна также гораздо более чувствительны к внешнему воздействию (электромагнитное излучение, газы, потоки частиц и т. п.), чем объемные и пленочные структуры.

Исходным материалом для нанонитей на основе оксида In–Zn (IZO) является оксид цинка — широкозонный прозрачный полупроводник [1], который характеризуется высокой чувствительностью к воздействию ультрафиолета (УФ), а также является одним из наиболее распространенных материалов для газовых сенсоров [1, 2].

Однако низкая проводимость недопированного оксида цинка затрудняет его применение и приводит к необходимости понижения сопротивления функционального материала. Это достигается введением донорных примесей из элементов III группы, среди которых In^{3+} наиболее часто используется в легировании ZnO [1].

Цель данной работы — подбор методики синтеза нанонитей индий-цинк оксида с различным атомным соотношением In и Zn и изучение их чувствительности к ультрафиолетовому излучению.

Результаты

Синтез нанонитей индий-цинк оксида проводился методом электроспиннинга, являющимся одним из разновидностей золь-гель метода. Формирование нанонитей происходит в электростатическом поле в струе раствора полимера или полимерного расплава. Синтезированные нанонити отжигались в программируемой вакуумной печи (OTF-1200X) в воздушной среде при температуре 600 °С в течение 5 ч. Целью отжига являлось удаление из них органических соединений и формирование устойчивых индий-цинк оксид соединений. Фотографии нанонитей (рис. 1) были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа HitachiSU1510. На фотографиях видно, что материал имеет нитевидную структуру. Диаметр синтезированных нанонитей составил 40–80 нм.

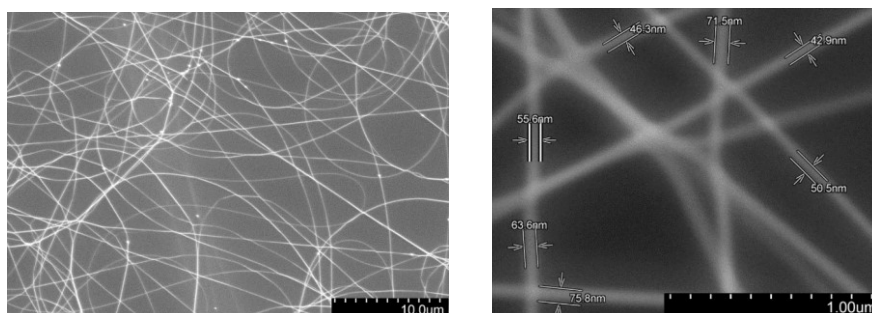
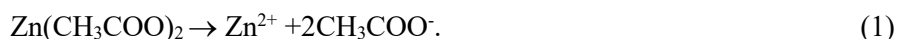


Рис. 1. Фотографии индий-цинк оксид нанонитей, полученные спомощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi SU1510

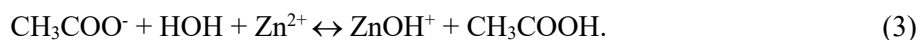
Для синтеза был использован раствор из металлсодержащих соединений в этаноле. Для получения нанонитей индий-цинк оксид к смеси растворов ацетата цинка двухводного $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и нитрата индия $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ в воде добавлялся раствор высокомолекулярного поливинилпирролидона ($M_r = 1,3 \cdot 10^6$ г/моль) в этаноле. Были приготовлены растворы с различным атомным содержанием In и Zn (закладка делалась на чистый индий, In — 95 ат. % Zn 5 ат. %, In — 80 ат. % Zn 20 ат. %, In — 40 ат. % Zn 60 ат. %, In — 50 ат. % Zn 50 ат. %, In — 20 ат. % Zn 80 ат. %, чистый Zn).

В процессе приготовления растворов было замечено, что чем больше процентное содержание цинка в растворе, тем быстрее раствор мутнел и выпадал осадок. Если раствор, содержащий In — 95 ат. %, Zn 5 ат. %, может храниться на протяжении нескольких месяцев, то раствор с атомным содержанием In — 20 ат. % Zn 80 ат. % выпадал в осадок уже через несколько минут.

Ацетат цинка — растворимая в воде соль, является сильным электролитом. В водном растворе полностью диссоциирует на ионы: катионы цинка и ацетат-анионы. Процесс диссоциации данной соли может быть представлен в виде следующей схемы:



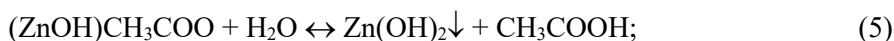
Так как эта соль образована слабым основанием и слабой кислотой, в водном растворе она подвергается гидролизу, при этом гидролиз идет как по катиону цинка, так и по ацетат-аниону и осуществляется по двум последовательным ступеням. Первая ступень гидролиза ацетата цинка описывается следующим уравнением в молекулярном виде:



Уравнение (3) является сокращенным ионным уравнением:



На второй ступени гидролизу подвергается ацетат гидроксоцинка — продукт первой ступени. Соответствующие уравнения (молекулярное (5) и сокращенное ионное (6)) представлены ниже:



При стандартных условиях отсутствие помутнения раствора вследствие образования малорастворимого гидроксида цинка свидетельствует о том, что гидролиз данной соли протекает по первой ступени.

Нитрат индия (III) — соль, растворимая в воде, также является сильным электролитом. В водном растворе полностью диссоциирует на ионы: катионы индия и нитрат-анионы:

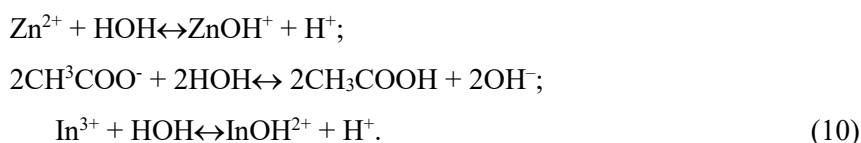


Так как нитрат индия — образованная слабым основанием и сильной кислотой соль, то его гидролиз идет только по катиону индия (III).

Отсутствие помутнения также свидетельствует о том, что гидролиз идет по первой ступени:



При сливании двух водных растворов ацетата цинка и нитрата индия (III) наблюдалось помутнение раствора. Выпадение осадка может быть объяснено взаимным усилением гидролиза присутствующими в растворе ионами. Этот процесс может быть описан следующей схемой:



Осадок может содержать гидроксид цинка ($\text{Zn}(\text{OH})_2$). Не исключается также возможность образования солей катиона оксоиндия (III):



Исключить выпадение осадка можно путем подавления гидролиза, в частности, путем добавления кислоты. В эксперименте для подавления гидролиза использовалась уксусная кислота.

Согласно принципу Ле Шателье (если на равновесную систему воздействовать извне, изменяя какой-нибудь из факторов, определяющих положение равновесия, то в системе усилится то направление процесса, которое ослабляет это воздействие), так как одним из продуктов гидролиза ацетата цинка является сама уксусная кислота (см. уравнения 2, 3), то увеличение ее концентрации в системе смещает гидролитическое равновесие справа налево, гидролиз ацетата цинка подавляется. Одновременно уксусная кислота подавляет гидролиз нитрата индия (III):



Уксусная кислота как слабый электролит диссоциирует частично и обратимо, в растворе присутствует в молекулярной и ионной формах. Присутствие в растворе уксусной кислоты свободных ионов водорода увеличивает их концентрацию в системе. Гидролитическое равновесие в схеме (12) смещается влево, гидролиз нитрата индия также подавляется.

Также было решено попробовать заменить ацетат цинка $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на нитрат цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, в работе сравниваются электрические свойства нитей индий-цинк оксида, приготовленных тремя способами, с использованием: 1) раствора ацетата цинка двухводного $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, нитрата индия $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ в этаноле; 2) раствора ацетата цинка двухводного

$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, нитрата индия $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ в этаноле с добавлением концентрированной уксусной кислоты; 3) раствора нитрата цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, нитрата индия $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ в этаноле.

Для оценки чувствительности индий-цинк оксид нанонитей с различным атомным содержанием In/Zn был использован источник ультрафиолетового излучения «Фотон», который помещался непосредственно над образцом на расстоянии 5 см. По техническому паспорту «Фотон» — источник слабого ультрафиолетового излучения в области длин волн 230–290 нм. Время облучения образцов было одинаковым и составляло 2 мин.

Электрические свойства IZO нановолокон были исследованы с помощью источника-измерителя Keithley 2410. Для измерения вольтамперных характеристик нанонити напылялись на SiO_2 подложку, отжигались, сверху через маску напылялись золотые контакты.

На рисунках 2, 3 показаны зависимости чувствительности образцов с различными атомными соотношениями In и Zn к УФ-излучению, полученных тремя способами (первый — с использованием в качестве прекурсора ацетата цинка двухводного (см. рис. 2); второй — с добавлением уксусной кислоты (см. рис. 3, а); третий — с использованием цинка азотнокислого (см. рис. 3, б)). Установлено, что во всех случаях максимальный рост проводимости достигается при соотношении In : Zn = 1 : 1. За чувствительность в данном случае принимаем отношение тока при освещении образца к темновому току.

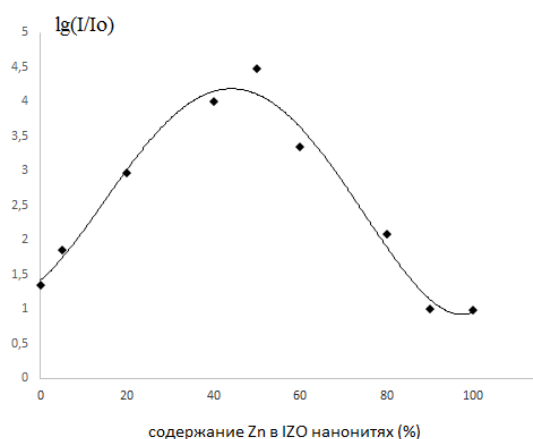


Рис. 2. Чувствительность к УФ-излучению нанонитей IZO, синтезированных с применением ацетата цинка двухводного ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

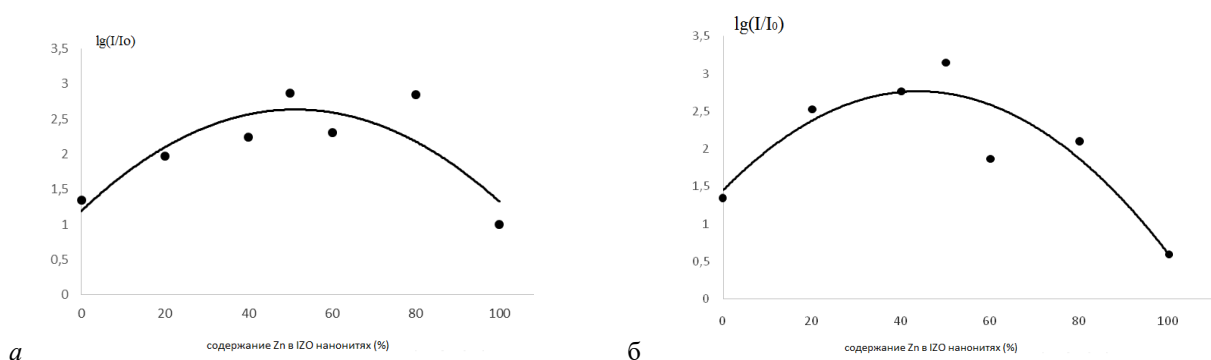


Рис. 3. Чувствительность к УФ-излучению нанонитей IZO:

а — синтезированных с применением ацетата цинка двухводного ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) с добавлением концентрированной уксусной кислоты; б — синтезированных с применением цинка азотнокислого $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Проводимость нанонитей при включении и выключении источника УФ-излучения возрастает и падает медленно (рис. 4). Времена нарастания и спада тока составляли около 100 и 200 с соответственно.

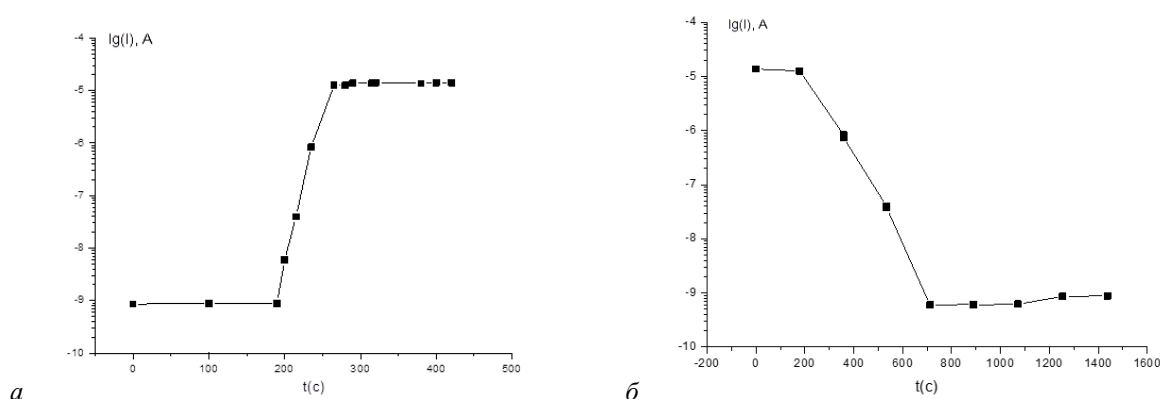


Рис. 4. Нарастание тока в образце IZO с содержанием индия 50 ат. % после включения (а), спад тока в образце IZO с содержанием индия 50 ат. % после выключения (б) источника УФ-излучения

Медленные повышение и спад проводимости могут быть связаны с фотохимическими процессами десорбции — адсорбции кислорода с поверхностей нитей. Молекулы кислорода из окружающей среды легко абсорбируются на поверхности нанонитей путем захвата свободных электронов из зоны проводимости, при этом молекулы становятся отрицательно заряженными ионами. Под воздействием УФ-излучения в нанонитях IZO генерируются электронно-дырочные пары. Затем фотогенерируемые дырки рекомбинируют с адсорбированными ионами кислорода с образованием молекул кислорода, которые затем десорбируют с поверхности нанонитей [3]. Одновременно происходит увеличение числа электронов в зоне проводимости. Под действием приложенного напряжения смещения свободные электроны движутся к аноду, и возникает фототок. Чем больше площадь поверхности IZO нанонитей, тем больше адсорбируется и десорбируется молекул кислорода с их поверхности при УФ-облучении и, соответственно, больше фототок.

Выводы

Из полученных зависимостей можно сделать вывод, что наибольшую чувствительность к ультрафиолетовому излучению показывают нанонити, приготовленные из ацетата цинка двухводного ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) с добавлением нитрата индия $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$. При соотношении $\text{In} : \text{Zn} = 1 : 1$ у них проводимость возрастает на 4,5 порядка.

Список источников

1. Воробьева Н. А. Нанокристаллический ZnO (M) ($M = \text{Ga}, \text{In}$) для газовых сенсоров и прозрачных электродов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / МГУ. М., 2015. С. 180.
2. Leonardi S. G. Two-dimensional zinc oxide nanostructures for gas sensor // *Chemosensors*. 2017. V. 5. P. 17. doi: 10.3390/chemosensors5020017
3. Performance of an ultraviolet photoconductive sensor using well-aligned aluminium-doped zincoxide nanorod arrays annealed in an air and oxygen environment / M. H. Mamat, Z. Khusaimi, M. M. Zahidi, M. R. Mahmood // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2011. V. 50. doi: 10.1143/JJAP.50.06GF05

References

1. Vorob'eva N. A. *Nanokristallicheskiy ZnO(M) (M = Ga, In) dlya gazovykh sensorov i prozrachnykh elektrodov: dis. ... kand. him. nauk* : 02.00.01; [Nanocrystalline $\text{ZnO}(M)$ ($M = \text{Ga}, \text{In}$) for gas sensors and transparent electrodes: PhD Thesis. Chemical Sciences]. Moscow, 2015, p. 180. (In Russ.).
2. Leonardi S. G. Two-dimensional zinc oxide nanostructures for gas sensor applications. *Chemosensors*, 2017, vol. 5, p. 17. doi: 10.3390/chemosensors5020017
3. Mamat M. H., Khusaimi Z., Zahidi M. M., Mahmood M. R. Performance of an ultraviolet photoconductive sensor using well-aligned aluminium-doped zincoxide nanorod arrays annealed in an air and oxygen environment. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2011, vol. 50. doi: 10.1143/JJAP.50.06GF05

Информация об авторах

Н. П. Маркова — старший преподаватель;

О. Я. Березина — кандидат физико-математических наук, доцент.

Information about the authors

N. P. Markova — Lecturer;

O. Ya. Berezina — PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 30.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 30.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.