



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **132173** (13) **U**
(51) МПК
C30B 33/12 (2006.01)
C30B 29/16 (2006.01)
C01G 9/02 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

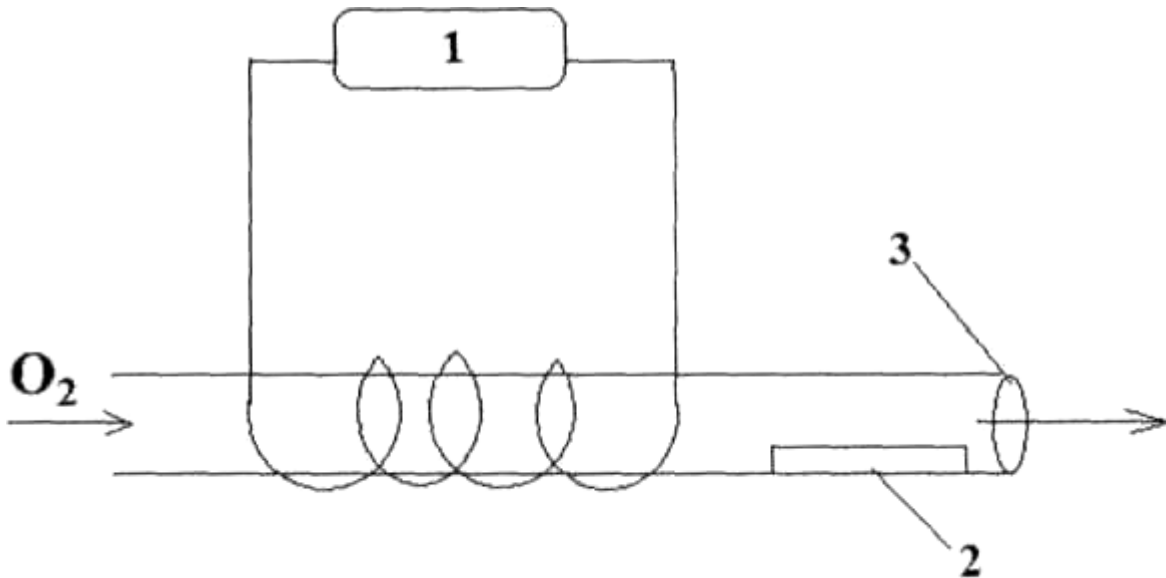
(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2018 09728	(72) Винахідник(и): Дяденчук Альона Федорівна (UA), Кідалов Валерій Віталійович (UA)
(22) Дата подання заявки: 28.09.2018	(73) Власник(и): БЕРДЯНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Шмідта, 4, м. Бердянськ, 71100 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 11.02.2019	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 11.02.2019, Бюл.№ 3	

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ НАНОТРУБОК ОКСИДУ ЦИНКУ МЕТОДОМ РАДИКАЛО-ПРОМЕНЕВОЇ ЕПІТАКСІЇ

(57) Реферат:

Спосіб отримання нанотрубок оксиду цинку, за яким нанотрубки ZnO отримано шляхом відпалу поруватих зразків ZnSe у потоці атомарного кисню протягом 50 хвилин при температурі 400 °С.



Фіг. 1

UA 132173 U

Корисна модель належить до способів виготовлення одновимірних структур на поруватій поверхні напівпровідників, а саме електрохімічного травлення напівпровідникових пластин з подальшою їх обробкою методом радикало-променевої епітаксії з метою формування оксидних нанотрубок. Цей новий підхід створення квантових ниток може бути поширений на синтез інших оксидних нанотрубок, таких як NiO, SnO₂, Fe₂O₃, і CuO. Такі структури можуть знайти застосування при виготовленні сенсорів, сонячних батарей, як прозорі електроди тощо.

У роботі [James E. Ellis. Indium Oxide-Single-Walled Carbon Nanotube Composite for Ethanol Sensing at Room Temperature / James E. Ellis, Uri Green, Dan C Sorescu, Yong Zhao, and Alexander Star // J. Phys. Chem. - 2015. - 6 (4). - P. 712-717] використовують золь-гель метод синтезу - оксид індію вирощують на поверхні окислених одностінних вуглецевих нанотрубок, щоб сформуванати гібридний матеріал з високою провідністю і чутливістю до деяких органічних парів.

У роботі [Клочко Н.П. Управление морфологией и свойствами наноструктур оксида цинка, изготавливаемых методом импульсного электрохимического осаждения / Н.П. Клочко, Г.С. Хрипунов, Ю.А. Мягченко, Е.Е. Мельничук, В.Р. Копач, Е.С. Клепикова, В.Н. Любов, А.В. Копач // Журнал нано- та електронної фізики. - 2014. - Т. 6, № 4. - P. 04030(8сc)] виготовлення масивів оксиду цинку виконували методом імпульсного катодного електрохімічного осадження в трьохелектродній електрохімічній комірці з водним електролітом, що містить 0,01-0,05 М Zn(NO₃)₂ і 0,1 М NaNO₃. Однак описаний метод має високу вартість виробництва шаблону, а також складність полягає у вільному доступі до складових експериментальної установки.

У роботі [Капустянык В.Б. Нанопроволоки ZnO с р-типом проводимости - перспективный материал для создания вакуумметра / В. Б. Капустянык, М. Р. Панасюк, Б. И. Турко, Ю. Г. Дубов, Р. Я. Сэркиз // Физика и техника полупроводников. - 2014. - Т. 48, Вып. 10. - С. 1430-1433] зверху срібних контактних поверхонь вирощувалися нанодропи ZnO методом електроосадження з водного розчину в електрохімічній комірці з двома електродами. Розглянутий метод вимагає використання розчину нітрату гексагідрату цинку і гексаміну, що вимагає додаткових витрат, цикл повторюється 20 разів, а сам процес триває 90 хвилин.

В основу даної корисної моделі також поставлено задачу поетапного отримання нанотрубок оксиду цинку, однак цей процес є дешевшим та займає менше часу.

На першому етапі дослідження отримували порувату поверхню ZnSe n-типу провідності методом електрохімічного травлення. Перед експериментом зразки ZnSe очищалися в ацетоні, ізопропанолі і метанолі. Після очищення зразки поміщалися в електролітичну ванну з електролітом HF:HNO₃:HCl=2:3:3. Щільність струму була вибрана 150 мА/см², час травлення становив 20 хвилин. Експеримент проводився при кімнатній температурі. Дослідження морфології проведено за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM-6490. Діаметр отриманих стовпців становив 5 мкм. Товщина поруватого шару досягала 15 мкм.

На другому етапі поруваті зразки відпалювали протягом 50 хв в потоці атомарного кисню при температурі 400 °С. Схема установки для проведення відпалу зображена на фіг. 1. Поруватий ZnSe було завантажено в проточну систему. З одного боку в проточну систему подавали атомарний кисень, інша була підключена до турбомолекулярного насосу.

При високих температурах відпалу спостерігається інтенсивна десорбція селену з ZnSe, при цьому порувата підкладка зазнає значних змін. При проведенні відпалу киснем не тільки розривається зв'язок цинку з селеном, а й відбувається вихід Se за межі матеріалу, де утворюється з'єднання селену і кисню за формулою SeO₂.

Дослідження дозволяють стверджувати, що наностовпці, утворені при електрохімічному травленні на поверхні ZnSe, конвертуються в нанотрубки ZnO (атоми Se зберігаються в незначній кількості).

На фіг. 2 представлено СЕМ-мікрофотографію поверхні отриманої гетероструктури ZnO/porous-ZnSe/ZnSe. Довжина нанотрубок оксиду цинку досягає десяти мікрон, при цьому зовнішній діаметр трубок варіює в межах від 0,5 до 2 мкм.

За допомогою рентгеноспектрального мікроаналізу встановлено, що на поверхні наностовпців ZnSe утворилося покриття, до складу якого входить кисень і цинк. За результатами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії показано, що вміст селену в нанотрубках ZnO не перевищує 1 ат. % і зростає до 2,03 ат. % в областях, які примикають до межі розділу "покриття ZnO - наностовпчик ZnSe".

Рентгенограма оксиду цинку показує, що отримана речовина є вюрцитною фазою ZnO. Яскраво виражене виділення піку напрямку [002] говорить про вертикальну упорядкованість отриманих нанотрубок.

При вирощуванні трубок ZnO процес заміщення носить дифузійний характер. На фіг. 3 представлено механізм росту нанотрубок ZnO на поруватій поверхні ZnSe, отриманих у результаті відпалу поруватої підкладки у потоці атомарного кисню.

Перелік фігур креслення:

5 Фіг. 1. Схематичне зображення установки для проведення відпалу: 1 - генератор УВЧ, 2 - поруватий зразок, 3 - турбомолекулярний насос.

Фіг. 2. СЕМ-зображення нанотрубок ZnO, вкладка - хімічний склад нанотрубок, отриманий за допомогою EDAX методу

Фіг. 3. Схематичне зображення утворення нанотрубок оксиду цинку.

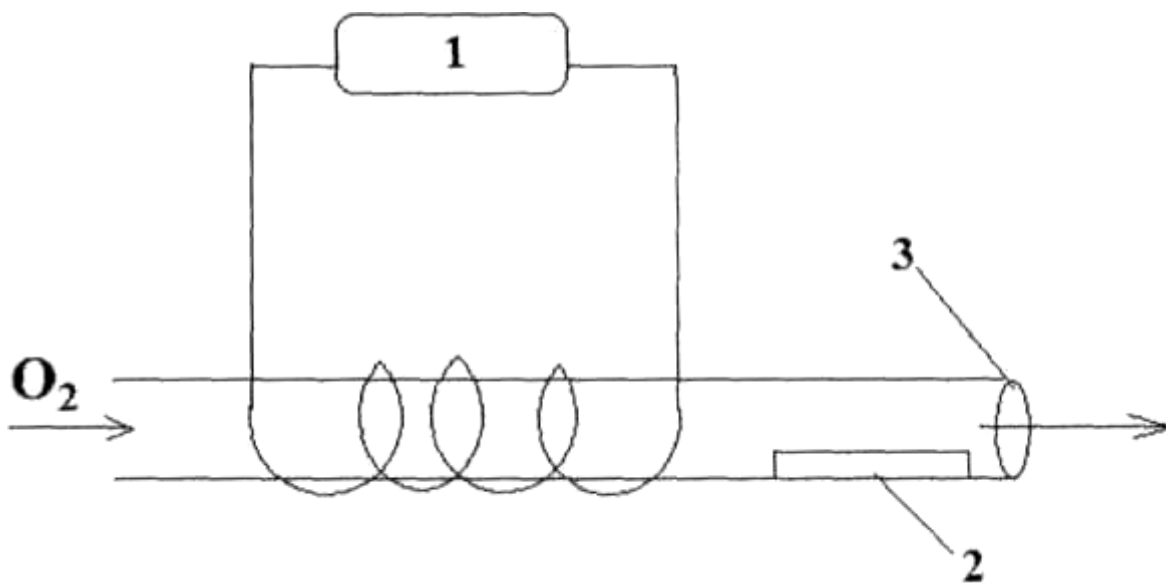
10

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

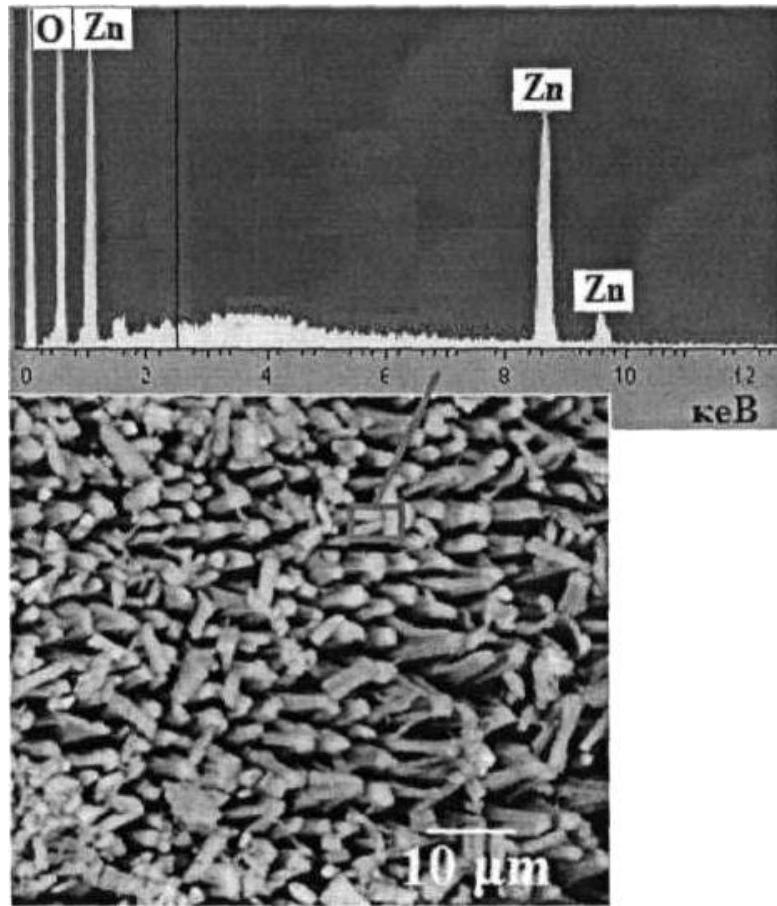
1. Спосіб отримання нанотрубок оксиду цинку, який **відрізняється** тим, що нанотрубки ZnO отримано шляхом відпалу поруватих зразків ZnSe у потоці атомарного кисню протягом 50

15

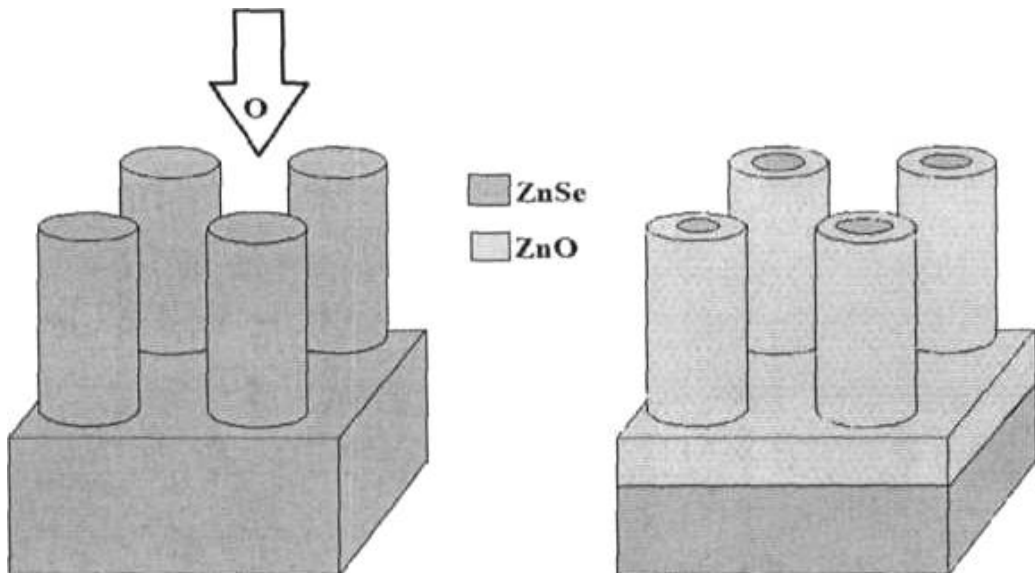
хвилин при температурі 400 °С.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що для отримання нанотрубок ZnO використано підкладки поруватого ZnSe, отримані шляхом електрохімічного травлення.



Фіг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601