

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ АЛЮМИНИЯ НА СОСТАВ И МОРФОЛОГИЮ ПЛЕНОК ГИДРОКСИДА ЦИНКА, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Ваганова Ю.В.¹, Миролюбов В.Р.¹, Катышев С.Ф.¹, Ищенко А.В.¹, Клюкина Е.О.¹

¹ФГАОУ ВПО «Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия (620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19), e-mail: meryl18@mail.ru

Пленки гидроксида цинка с добавкой алюминия были получены методом химического осаждения из водных растворов. Определены условия совместного осаждения гидроксидов цинка и алюминия с использованием методики расчета условий ионного равновесия в растворе. Методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии исследованы фазовый состав и морфология полученных продуктов. В сильно щелочной области происходило образование пленок оксида цинка. В составе покрытий, осажденных из растворов, имеющих pH = 10-12, обнаружено присутствие фазы $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. Добавка 2-3 ат.% соли алюминия в исходный раствор соли цинка приводила к изменению морфологии и фазового состава пленки, выражающейся в образовании неоднородного двухслойного покрытия, содержащего включения частиц размером от 5 до 10 мкм с явно выраженной гексагональной огранкой. Установлено присутствие фазы сложного гидроксокарбоната цинка-алюминия.

Ключевые слова: химическое осаждение, гидроксид цинка, совместное осаждение, гидроксид алюминия

INFLUENCE OF Al DOPANT ON COMPOSITION AND MORPHOLOGY OF ZINC HYDROXIDE FILMS FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Vaganova J.V.¹, Mirolubov V.R.¹, Katyshev S.F.¹, Ischenko A.V.¹, Klyukina E.O.¹

¹Ural Federal University n.a. the first President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia (620022, Yekaterinburg, Mira street, 28), e-mail: meryl18@mail.ru

Zinc hydroxide film with dopant of aluminum have been obtained by chemical deposition from aqueous solutions. The conditions of the co-deposition of zinc and aluminum hydroxides, using methods of calculation conditions of ionic equilibrium in solution was identified. The phase composition and morphology of the resulting products was studied by X-ray analysis and scanning electron microscopy. In strongly alkaline region there was a formation of zinc oxide films. In the composition of the coatings deposited from solutions having a pH = 10-12, revealed the presence of phase $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. Addition of 2-3 atm. % aluminum salt in the initial zinc salt solution led to a change of the morphology and phase composition of the film, expressed in two-layered formation of an inhomogeneous coating containing inclusion particles having a size of 5 to 10 microns with a hexagonal facet explicit. The presence of a complex phase hydroxycarbonate zinc - aluminum was established.

Keywords: chemical deposition, zinc hydroxide, aluminium hydroxide, coprecipitating

Введение

Оксид цинка является важнейшим материалом, находящим применение во многих областях техники благодаря своим оптическим и полупроводниковым свойствам. Пленки оксида цинка используются для производства газовых датчиков, УФ – фильтров, солнечных батарей, элементов полупроводниковых микросхем и т.д. [6; 8].

Разнообразие свойств пленок оксида цинка способствует расширению возможностей их применения. Одним из перспективных материалов современной технологии являются пленки оксида цинка, легированного алюминием. Известно, что алюминий выступает в качестве донорной примеси, присутствие которой увеличивает электропроводность пленки

оксида цинка. Такие покрытия были получены золь-гель методом, магнетронным распылением, лазерным распылением [7; 10]. Среди многочисленных способов получения пленок особого внимания заслуживает процесс химического осаждения из водных растворов благодаря его относительной простоте и широким возможностям получения покрытий заданного состава и свойств. Данный метод широко используется для получения пленок не только индивидуальных химических соединений: сульфидов, гидроксидов и селенидов металлов [4], но и твердых растворов. Поэтому возникает вопрос о возможности расширения метода химического осаждения для получения покрытий оксида цинка, легированного алюминием.

Целью данной работы являлось изучение физико-химических закономерностей совместного осаждения гидроксидов металлов, анализ свойств и структуры полученных веществ методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.

Методика исследования

В качестве прекурсоров получения пленок смешанного состава были выбраны гидроксиды цинка и алюминия. Пленки гидроксида цинка, легированного алюминием, были получены методом химического осаждения путем приливания реагента-осадителя к раствору соли металла. Для осаждения пленок использовались растворы солей $Zn(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$. В качестве реагентов-осадителей использовались различные соединения как органической, так и неорганической природы, способные участвовать в кислотно-основных равновесиях в растворе: аммиак, тиомочевина, мочевина и т.д. Все используемые реактивы имели квалификацию не ниже «х. ч.». Интервал концентраций реагирующих веществ выбирался в соответствии с результатами расчетов условий осаждения гидроксидов металлов. Температура осаждения варьировалась от 25 до 90⁰С, время осаждения составляло от 10 минут до 3 часов в зависимости от желаемой толщины пленок. Промывку пленок осуществляли дистиллированной водой. Воздушно-сухие образцы исследовались методами ИК – спектроскопии, электронной микроскопии и рентгенофазовым анализом.

В качестве основания для постановки эксперимента использовались расчеты ионных равновесий в различных системах $Zn^{+2} - OH^- - H_2O$, $Zn^{+2} - NH_3 - OH^- - H_2O$, $Al^{+3} - OH^- - H_2O$ и др. При этом принималось, что в кислых растворах с величиной pH меньше 7, цинк и алюминий находятся в виде свободных ионов, а в щелочных растворах они существуют в виде моноядерных гидроксокомплексов с координационным числом от единицы до четырех. Для цинка также принималось во внимание образование аммиачных комплексов (для алюминия образование таких комплексов не характерно). Константы нестойкости этих комплексов, приводимые в литературе, имеют различные значения. Для расчета использовалась методика расчета ионных равновесий в растворе, подробно изложенная в [2].

Условия равновесия “твёрдая фаза (гидроксид цинка) – раствор” могут быть описаны в виде следующих уравнений:

$$pC_{Zn} = pPP_{(Zn(OH)_2)} - 2pK_w + 2pH - p\alpha_{Zn} \quad (1)$$

где α_{Zn} – мольная доля иона Zn^{2+} в растворе, содержащая амминные и гидросокомплексы цинка.

Для гидроксида алюминия:

$$pC_{Al} = pPP_{(Al(OH)_3)} - 3pK_w + 3pH - p\alpha_{Al} \quad (2)$$

В уравнении (1) и (2) растворимость твёрдой фазы выражена через величину произведения растворимости.

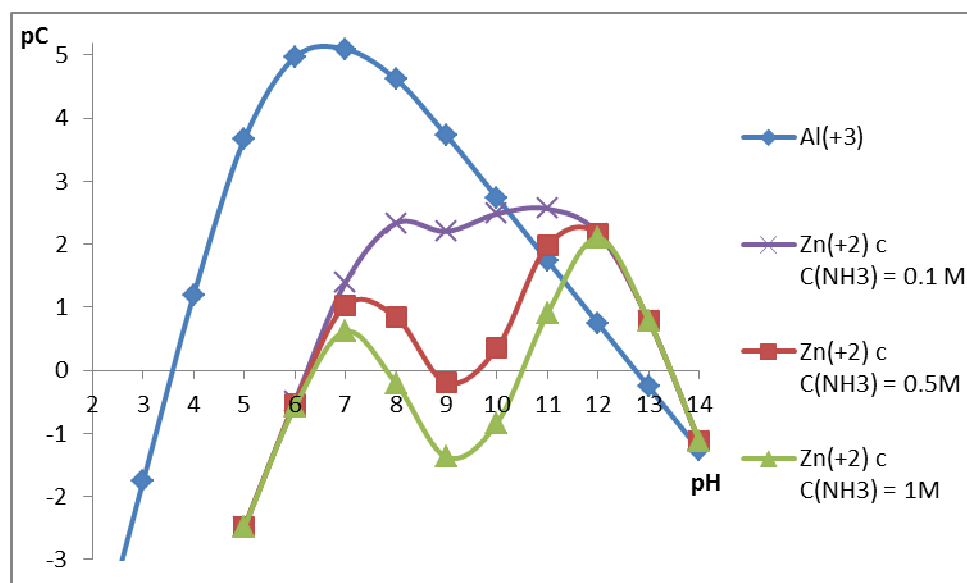


Рис. 1. Кривые растворимости гидроксидов алюминия и цинка

На рис. 1 приведены линии растворимости гидроксидов алюминия и цинка, рассчитанные по данным [3] из условий существования гидросокомплексов алюминия и цинка и аммиачных комплексов цинка. Видно, что условия осаждения гидроксидов этих металлов близки друг к другу в щелочной области и возможно провести процесс совместного осаждения при значениях pH=10-14. Исходный раствор должен иметь состав, соответствующий точке, лежащей в поле над кривой растворимости. В результате протекания реакции гидролиза реагента-осадителя, концентрация свободных ионов OH^- уменьшается и при достижении необходимой величины пересыщения происходит образование твёрдой фазы. Экспериментальная проверка результатов расчета условий осаждения показала, что образование пленок происходит в растворах, близких по составу к равновесным линиям, изображенным на рис. 1.

Обсуждение результатов

Осаждение гидроксидов цинка и алюминия приводило к образованию твёрдой фазы различной структуры – от аморфного, плохо структурированного осадка до хорошо

ограниченных, кристаллических частиц различного фазового состава. Морфология и свойства пленок гидроксида цинка в зависимости от условий осаждения и выбранного осадителя были изучены в работах [1; 2]. В сильно щелочной области (при pH более 12) происходило образование пленок оксида цинка, состоящих из хорошо ограниченных призматических кристаллов размером от 5 до 20 мкм, находящихся поверх слоя частиц, имеющих состав $Zn(OH)_2$ [1]. При значениях pH = 10-12 осаждение приводило к образованию покрытия, состоящего из агрегатов «звездочек» размером 1,5 мкм. Рентгенофазовый анализ этих пленок указал на наличие фазы $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$.

Добавка 2-3 ат.% соли алюминия в исходный раствор приводит к изменению морфологии и фазового состава пленки. На рис. 2 (a,b,c) представлены электронные микрофотографии полученных покрытий.

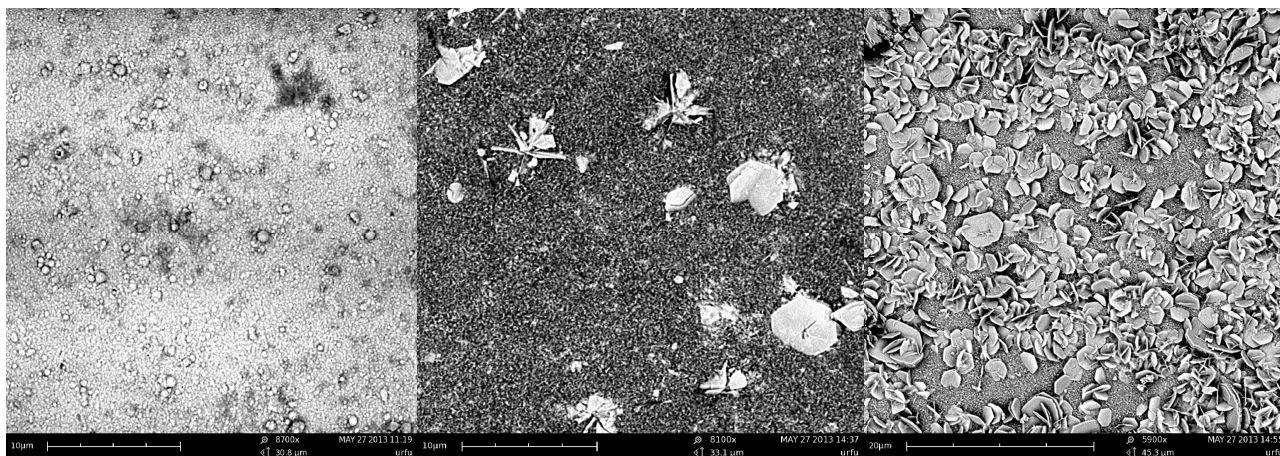


Рис. 2. Электронные микрофотографии пленок а) пленка гидроксида цинка; б) пленка, легированная алюминием, один слой; в) пленка, легированная алюминием, 2 слоя

На рис. 2а изображена пленка гидроксида цинка, полученного осаждением из аммиачного раствора с использованием тиомочевины. Пленки гидроксида цинка, осажденные в один или два слоя, легированные алюминием, представлены на рис. 2 (b,c) соответственно. Толщина пленок оценивалась по проекции микрорельефа поверхности и колебалась от 20 до 200 нм. При этом покрытия гидроксида цинка, толщиной до 100 нм, были прозрачными, со светопропусканием 60-80% и видимой интерференцией. Пленка, полученная в процессе совместного осаждения, представляет собой явно выраженное многослойное покрытие, имеющее нижний подслой в виде рентгеноаморфных частиц размером порядка 5-10 нм. Поверх этого слоя происходило образование беспорядочно ориентированных относительно плоскости подложки пластинок, размером от 1 до 5 мкм, имеющих форму с заметно гексагональной огранкой. Полученное покрытие было матовым с интенсивным светорассеянием. Рентгенофазовый анализ этих образцов указал на наличие фазы основного сложного карбоната состава $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$. Образование подобной фазы описано в работе [9].

В связи с присутствием фазы карбоната необходимо решить вопрос об источнике CO_3^{2-} иона в растворе. По методике проведения эксперимента появление карбонат-иона за счет поглощения углекислого газа из атмосферы мало вероятно, следовательно, его появление должно быть связано с процессом гидролиза осадителя. В случае с использованием тиомочевинны наличие ионов CO_3^{2-} может быть объяснено появлением в растворе карбоната аммония, который является продуктом гидролиза этого осадителя, что было подробно изучено в работе [5].

Термообработка полученных пленок при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводило к образования покрытия, в котором отмечено только присутствие фазы оксида цинка. Значение температуры термообработки укладывается в температурный интервал процесса разложения основного сложного карбоната, по данным работы [9]. Неоднородность состава и большое количество границ между зернами оказывало влияние на величину поверхностного сопротивления пленки смешанного состава, значение которого составило от 10 до 100 Мом/см^2 .

Заключение

В ходе проделанной работы были получены пленки гидроксида цинка, легированного алюминием. Изучены возможности совместного осаждения гидроксидов этих металлов, установлен фазовый и химический состав полученных пленок. Рассмотрено влияние морфологии и фазового состава полученных композиций на электрофизические и оптические свойства материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрФУ в рамках реализации Программы развития УрФУ для победителей конкурса «Молодые ученые УрФУ»

Список литературы

1. Ваганова Ю.В., Миролубов В.Р., Николаенко И.В. Осаждение пленок гидроксида цинка с использованием слабых органических оснований // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 59, №. 2. – С. 1-3.
2. Ваганова Ю.В., Миролубов В.Р., Катышев С.Ф. Осаждение гидроксидов металлов с использованием слабых органических оснований // Вестник Южно – Уральского государственного университета. Серия: Химия. – 2013. – Т. 5, №. 4. – С. 16-23.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. – С. 92-104.
4. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – С. 15-27.

5. Романов И.Т. Исследование реакций разложения и синтеза тиомочевины в водных растворах: дис....канд. хим. наук. – Свердловск. 1975. – С. 19-21.
6. Chopra K.L. Transparent conductors – a status review // Thin Solid Films. – 1983. Vol. 102. – P. 1-46.
7. Gang Li. Study on chemical solution deposition of aluminum-doped zinc oxide films // J. of alloys and compounds. – 2010. Vol. 505. – P. 434-442.
8. Lashkarev G.V. Properties of zinc oxide at low and moderate temperatures // Low Temperature Physics. – 2011. Vol. 37, №. 3. – P. 289-300.
9. Ray L. Frost. Thermo-Raman spectroscopy of selected layered double hydroxides of formula $\text{Cu}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3$ and $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3$ // J. of Raman spectroscopy. – 2009. Vol. 40, №.6. – P. 645-649.
10. Ying Wang. Influence of substrate temperature on surface textured ZnO:Al films etched with NaOH solution // Applied Surface Science. – 2011. Vol. 257. – P. 8044-8047.

Рецензенты:

Маскаева Л.Н., д.х.н., профессор кафедры Физическая и коллоидная химия Уральского Федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург.

Кудяков В.Я., д.х.н., профессор, главный инженер института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург.