

МАТЕРІАЛИ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ

УДК 54.116: 62.408: 53.043: 544.478.02

DOI:<https://doi.org/10.30970/eli.15.9>

ФРАКТАЛЬНИЙ АНАЛІЗ ПОВЕРХОНЬ НАНО- І МІКРОСТРУКТУР ZnO, ОТРИМАНИХ РІЗНИМИ МЕТОДАМИ

Л. Грицак¹, Б. Турко², Р. Серкіз¹, В. Капустяник², А. Васьків¹

¹ Науково-технічний і навчальний центр низькотемпературних досліджень,
вул. Драгоманова, 50, 79005, Львів, Україна
liliatorovska@gmail.com

² Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна

Проведено фрактальний аналіз поверхонь отриманих різними методами мікроструктур, наностержнів, мікрогранул та нанодротів на основі ZnO. Проілюстровано залежність значень фрактальної розмірності та ефективної площі поверхні від методу синтезу, типу структури та характеристичних розмірів елементів мікро- і наноструктур ZnO. Аналіз отриманих результатів засвідчив, що усім дослідженим об'єктам притаманні фрактальні розмірності $\geq 2,5$, що дуже привабливо для структур, перспективних для використання у фотокаталітичному методі очищення води, в сенсорній та фотоелектронній техніці. Найбільше значення фрактальної розмірності та співвідношення площі поверхні до площі проєкції притаманне наностержням та нанодротам ZnO, синтезованим гідротермічним методом і методом електронного розпилення у вакуумі, відповідно.

Ключові слова: наноструктури, мікроструктури, фрактальна розмірність, фотокаталіз.

Вступ

Електричні, механічні та оптичні властивості тонких плівок і наноструктур ZnO істотно залежать від морфології поверхні. Незважаючи на значне число публікацій, які стосуються оптичних, електричних та структурних властивостей таких матеріалів, у них недостатню увагу приділяли фрактальному аналізу морфології поверхні [1].

Фрактальний аналіз застосовували для дослідження поверхні фталоціаніну цинку (ZnPc) та титанілу фталоціаніну (TiOPc) [2], тонких плівок оксидів олова та індію (ITO) [3] та оксиду цинку [4].

При інженерії наноструктурованих і композитних матеріалів доволі інформативним є фрактальний аналіз їхньої поверхні. Особливо актуальним він є для вивчення синтезованих нано- і микроструктур оксиду цинку для фотокаталітичного очищення води, адже ефективність їхньої роботи значною мірою залежить від ефективної площі поверхні, а отже, і від фрактальної розмірності.

У цій роботі проведено фрактальний аналіз поверхонь отриманих різними методами нано- і микроструктур ZnO, які заплановано в подальшому використати як фотокаталізатори для очищення води.

Експеримент

Об'єктами дослідження були поверхні мікроструктур та наностержнів ZnO, які порівнювали з поверхнями інших матеріалів [4, 5, 6]: мікрогранул, наностовпчиків та нанодротів ZnO, які потенційно теж можуть бути застосовані як фотокаталізатори. Для синтезу цих структур використовували різні методи, а саме: синтез з парової фази, гідротермічний синтез, термічне випаровування металевого порошку цинку та електронне розпилення у вакуумі.

Метод синтезу з парової фази ґрунтується на газотранспортних реакціях за участю несучого (газоподібного) та твердого компонентів за наявності двох різних температурних зон реакції $T_1 < T_2$. Вихідним матеріалом для випаровування у цій роботі була суміш порошків оксиду цинку високої чистоти та графіту, взятих у масовій пропорції 1:2. Для синтезу наностовпчиків вихідний матеріал і кремнієві підкладки з кристалографічною орієнтацією (001) поміщали на 2 години в горизонтальну піч, нагріту до температури 1050°C [4]. Для одержання мікророзмірних структур час відпалювання збільшували до 5 годин.

При гідротермічному синтезі спочатку осаджували буферний шар зародків ZnO методом центрифугування із розчину 0,005 моль/л ацетату цинку в етанолі, виготовленого при 90 °C за 15 хв. Потім підкладки з буферним шаром відпалювали за температури 300 °C протягом 5 хв для видалення залишкового розчинника. Процес центрифугування і відпалу повторювали двічі для вирощування зародків ZnO. На наступному етапі підкладки з шаром зародків ZnO занурювали в розчин 0,05 моль/л цинк нітрату гексагідрату ($Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$), 0,025 моль/л гексаметилентетраміну ($C_6H_{12}N_4$) і дистильованої води. Наностержні ZnO вирощували при температурі 90 °C протягом 90 хв. [7].

Термічне випаровування металевого цинкового порошку (чистота 99,99 %) здійснювали на підкладці кремнію (100) *n*-типу при температурі 700 °C. Цю температуру підтримували протягом 1 години. Після цього піч відключали та спонтанно охолоджували до кімнатної температури. Це давало рівномірно осаджений білий шар оксиду цинку на підкладках [5].

Для отримання нанодротів ZnO використовували двоетапний підхід, в основі якого лежить метод електронного розпилення у вакуумі [6]. На першому етапі відбувся синтез полікристалічного Zn методом електронного розпилення металевого цинку у вакуумі (10^{-4} Тор), а на другому – окиснення його в повітрі до утворення нанодротів ZnO. Температура підкладки для приготування нанодротів Zn становила 200 °C, а для етапу окиснення – 850 °C.

Мікрофотографії отримували з використанням растрового електронного мікроскопа РЕММА-102-02 (ВАТ "SELMІ", Україна). Пристрій використовується для дослідження морфології поверхні різних об'єктів і проведення рентгенівського мікроаналізу елементного складу речовини за довжинами хвиль і енергіями квантів характеристичного X-випромінювання.

Результати та їхнє обговорення

Морфологія поверхні матеріалу залежить від обраної методики синтезу. Мікроструктури ZnO з розвинутою поверхнею, що були вирощені з парової фази [4] на кремнієвій (001) підкладці (рис. 1 а), мали діаметр елементів 2–10 мкм і довжину до 20 мкм. Наностержні ZnO (рис. 1 б), одержані гідротермічним методом [7] на Si (001)

підкладці, володіли такими геометричними розмірами: довжина – до 1 мкм, діаметр – 100–300 нм.

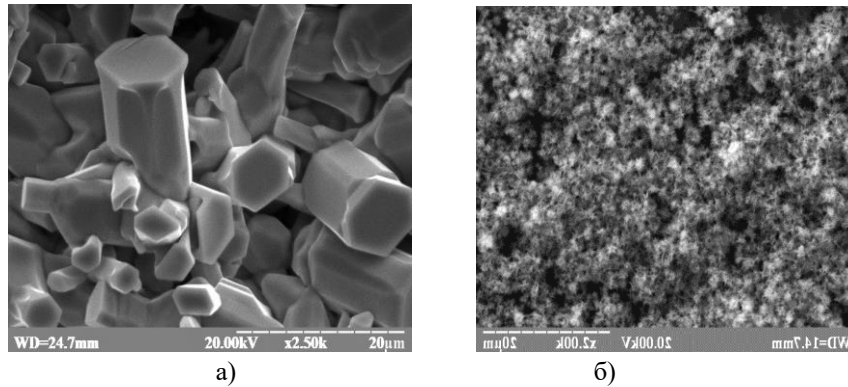


Рис. 1. Мікрофотографії різних типів матеріалів на основі ZnO: (а) мікроструктур, синтезованих з парової фази; (б) наностержнів, синтезованих гідротермічним методом

Гранулоподібні мікроструктури ZnO були вирощені на підкладці з кремнію *n*-типу методом термічного випаровування металевого порошку цинку (чистота 99,99 %) при температурі 700 °C [5]. Діаметр гранул – від 2 до 60 мкм. Наностовпчики ZnO отримували також з парової фази [4]. Їхній діаметр є істотно меншим за 1 мкм, а довжина – до 5 мкм. Нанодропи ZnO були синтезовані на кварцовій підкладці методом електронного розпилення у вакуумі [6]. Як, видно з рис. 2, нанодропи володіють ще меншим діаметром – приблизно 60–130 нм, і довжиною до 5 мкм.

Принциповим моментом у застосуванні фрактального аналізу (ФА) до опису стану поверхні ZnO є конкретний вибір того фізичного параметра, який найповніше описує її характер і підлягає фрактальній параметризації [8]. Серед можливих геометричних параметрів просторових форм було обрано площу поверхні. Для аналізу поверхні використовували статистичний підхід для визначення деякого набору параметрів, що характеризують цю поверхню. З цією метою використовували безкоштовне програмне забезпечення Gwiddion 2.55 [9].

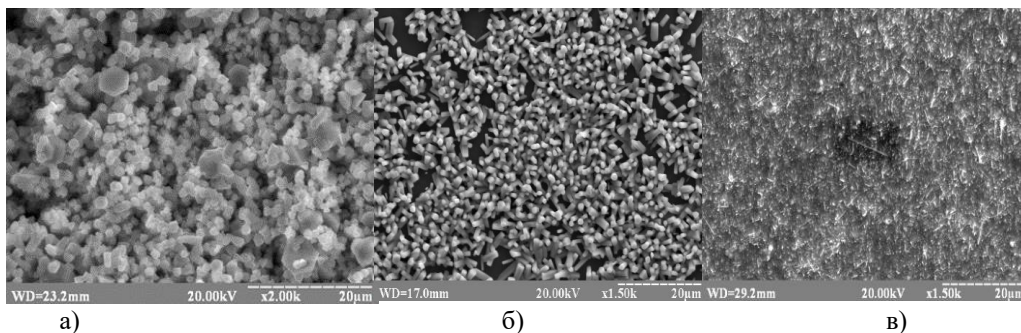


Рис. 2. Мікрофотографії зразків ZnO, які використовували для порівняння: а) мікрогранули [5], б) наностовпчики [4], в) нанодропи [6]

У середовищі програми Gwiddion використовують такий математичний алгоритм знаходження площі поверхні. Дані представляють як двовимірне поле даних розміром $N \times M$, де N і M – число рядків і стовпців поля даних, відповідно. Справжня площа цього поля позначається як $L_x \times L_y$, де L_x і L_y – розміри вздовж відповідних осей. Інтервал дискретизації (відстань між двома сусідніми точками) позначається Δ . Висота поверхні в заданій точці (x, y) може бути описана випадковою функцією $\zeta(x, y)$ з заданими статистичними властивостями.

Площу поверхні оцінювали методом простої триангуляції [10]. Нехай z_i для $i = 1, 2, 3, 4$ позначає значення у чотирьох сусідніх точках (центрах пікселів), а h_x і h_y – розміри пікселів уздовж відповідних осей. Якщо додаткова точка розміщується у центрі прямокутника, який відповідає загальному кутку чотирьох пікселів (використовуючи середнє значення чотирьох пікселів), то утворюються чотири трикутники і площа поверхні може бути наближено оцінена підсумовуванням їхніх площ. Це приводить до таких формул для площі одного трикутника (1) і площі поверхні для одного пікселя (2):

$$A_{12} = \frac{h_x h_y}{4} \sqrt{1 + \left(\frac{z_1 - z_2}{h_x} \right)^2 + \left(\frac{z_1 + z_2 - 2z}{h_y} \right)^2}, \quad (1)$$

$$A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41}. \quad (2)$$

Цей метод добре працює для внутрішніх точок області. Кожне значення точки z_i потрапляє у вісім трикутників (рис. 3). Половина з цих трикутників лежить всередині одного пікселя, інша половина – в іншому пікселі. Загальна площа визначається також для зерен і областей під маскою на основі підрахунку площі, що лежить всередині кожного пікселя. Площа поверхні для граничних пікселів цілого поля даних знаходиться на основі розширення поля даних копією граничного ряду пікселів з кожного боку, таким чином перетворюючи потрібні нам пікселі у внутрішні.

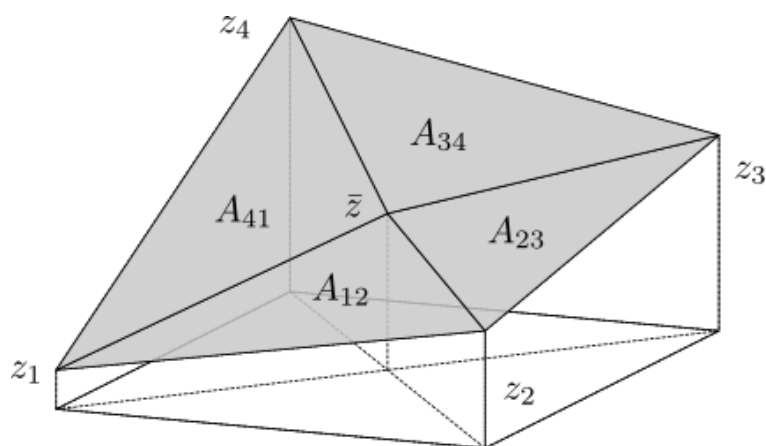


Рис. 3. Схема триангуляції при розрахунку площі поверхні

Від величини ефективної площі поверхні зразків прямо залежить їхня фотокаталітична активність. Тому важливою характеристикою зразків є відношення

площі поверхні до площі проекції, яке визначає робочу площу поверхні, а отже, і фотокаталітичну активність зразків. Для гранулоподібних наноструктур, наностовпчиків та нанодротів ZnO це значення рівне 1,255; 1,226; 1,432, відповідно, а для мікроструктур з розвинутою поверхнею та наностержнів ZnO – 1,358 і 1,463, відповідно. Тут слід враховувати роздільну здатність зображення більших структур. Мікрогранули розподілені по поверхні зразка рівномірніше, однак наностовпчики на практиці мають більшу площу поверхні, оскільки зорієнтовані перпендикулярно до підкладки.

Для аналізу розподілу коливань висоти наноструктур на поверхні зразка використовували метод аналізу профілограм [11]. Використане програмне забезпечення аналізує зображення і визначає геометричну висоту між найсвітлішим і найтемнішим пікселем зображення, що відповідають геометричній висоті між найвищим піком і найглибшою впадиною досліджуваної поверхні. Верхня частина рис. 4 ілюструє усереднену профілограму поверхні для мікроструктур ZnO, вирощених з парової фази та наностержнів, синтезованих гідротермічним методом.

Фрактальна розмірність D – поняття фрактальної геометрії, що означає статистичну величину, яка визначає, наскільки повно фрактал заповнює простір, коли деталізувати його до дрібніших деталей. Розрахунок фрактальних розмірностей успішно застосовують не лише до широкого спектру складних геометрій поверхні, але й також для розуміння того, як геометрія впливає на фізичні властивості системи [12]. Тому дослідження цього параметра є актуальним при аналізі ефективної поверхні осаджених нано- і мікроструктур ZnO на підкладках. Для фрактального аналізу структур у цій роботі використано метод підрахунку кубів, який виводять безпосередньо з визначення фрактальної розмірності, заснованого на підрахунку блоків [10].

Підрахунок кубів – це метод, що ґрунтується на підрахунку кількості кубів $N(h)$ з довжиною ребра h ($h \leq l$), необхідних для покриття зображення. $N(h)$ можна записати у вигляді співвідношення [13]:

$$N(h) \propto h^{-D_f}. \quad (3)$$

Змінюючи розмір поля, можна отримати серію $N(h)$, яка безпосередньо відповідатиме довжині ребра куба h , якщо зображення можна розглядати як фрактал, тоді прологарифмувавши це співвідношення отримаємо пряму лінію, тангенс кута нахилу якої дорівнює фрактальній розмірності D_f .

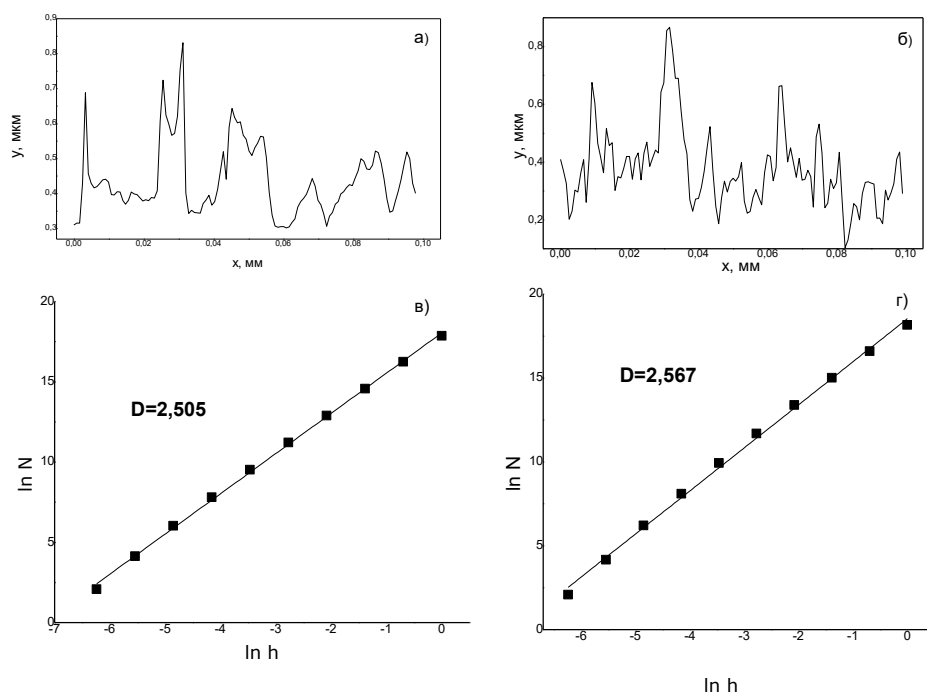


Рис. 4. Профілограми мікроструктур ZnO, вирощених гідротермічним методом (а) і наностержнів ZnO, вирощених гідротермічним методом (б), та графіки для визначення їхньої фрактальної розмірності (в і г, відповідно) методом підрахунку кубів

В основі алгоритму визначення фрактальної розмірності у середовищі програми Gwiddion лежать такі кроки. Кубічна ґратка зі сталою ґратки l накладається на розширену по осі z поверхню. Спочатку l задається рівною $X/2$ (де X – це довжина краю поверхні). В результаті виходить ґратка з $2 \times 2 \times 2 = 8$ кубів. Тоді $N(l)$ – це число всіх кубів, що містять хоча б один піксель зображення. Стала ґратки l на кожному кроці зменшується удвічі, і процес повторюється до тих пір, поки l не дорівнюватиме відстані між двома сусідніми пікселями. На нижній частині рис. 4 подано залежність $\ln(N(h))$ від $\ln(h)$ (де $h=l$) для мікроструктур ZnO, вирощених з парової фази (в), та наностержнів, синтезованих гідротермічним методом (г). Тангенс кута нахилу прямої $\ln(N(h))$ від $\ln(h)$ безпосередньо дає фрактальну розмірність D_f .

Аналогічним чином було визначено фрактальну розмірність і для об'єктів, що використовувалися для порівняння: гранулоподібних мікроструктур ZnO, вирощених методом термічного випаровування металічного порошку Zn; наностовпчиків ZnO, синтезованих з парової фази та нанодротів ZnO, отриманих методом електронного розпилення у вакуумі. Результати фрактального аналізу досліджуваних систем подано в таблиці 1. Вони ілюструють залежність значень фрактальної розмірності та робочої площі поверхні від методу синтезу, типу структури та характерних розмірів елементів мікро- і наноструктур на основі ZnO.

Таблиця 1.

Параметри фрактального аналізу для структур ZnO з різною розмірністю, синтезованих різними методами

Назва об'єкта	Метод синтезу	Геометричні розміри елементів структури	Відношення площі поверхні до площі проєкції	Фракт. розмірність
Гранулоподібні мікроструктури ZnO	Термічне випар. метал. порошку Zn	Діаметр гранул 2–60 мкм	1,225	2,4914
Мікроструктури ZnO з розвинутою поверхнею	З парової фази	Діаметр 2 – 10 мкм Довжина до 20 мкм	1,358	2,505
Наностовпчики ZnO	З парової фази	Діаметр \approx 1 мкм Довжина до 5 мкм	1,226	2,5338
Наностержні ZnO	Гідро-термічний метод	Діаметр 100-300 нм Довжина до 1 мкм	1,463	2,567
Нанодроти ZnO	Електрон. розпил. у вакуумі	Діаметр 60-130 нм Довжина до 5 мкм	1,432	2,601

Висновки

Аналіз отриманих результатів засвідчив, що усім п'ятьом зразкам притаманні фрактальні розмірності у проміжку від 2 до 3. Це дозволяє припустити, що їхня поверхня виявляє фрактальну поведінку, притаманну 3D-об'єктам [14]. Більше того, всі зразки володіють значенням фрактальної розмірності $\geq 2,5$, що дуже привабливо для структур, перспективних для використання в сенсорній та фотоелектронній техніці. Крім цього, найбільше значення фрактальної розмірності та співвідношення площі поверхні до площі проєкції притаманне наностержням та нанодротам ZnO, що є ключовим фактором при застосуванні цих структур не тільки як фотокаталізаторів, але й і в багатьох інших напрямках, таких як сенсорна техніка, створення світловипромінювальних пристроїв чи елементів сонячних батарей. Варто зауважити, що ці два типи структур володіють елементами найменших розмірів, і синтезовані двома різними методами. Наностержні синтезовані гідротермічним методом, а нанодроти – методом електронного розпилення у вакуумі. Зважаючи, на той факт, що їхні високі значення фрактальної розмірності відрізняються лише на 0,034, гідротермічний метод синтезу можна вважати найперспективнішим для подальшого синтезу зразків з

розвинутою поверхнею для фотокаталізу та інших застосувань, з огляду на його простоту і дешевизну і якісні характеристики отриманих наноструктур.

Для процесу фотокаталізу важливим є значення фрактальної розмірності – чим воно вище, тим більше енергії світла поглинеться, і можна досягнути вищої ефективності деградації барвника [15]. Виготовлення фотокаталізаторів з нанометровими елементами структури для видимого світла є ключовим фактором комерційних застосувань у майбутньому. Водночас, доволі перспективною можна вважати модифікацію фотокаталізатора шляхом вирощування наноструктур оксиду цинку з високим значенням фрактальності і великою робочою площею поверхні на поруватих підкладках, що дасть змогу ще більше підвищити фотокаталітичну активність.

Список використаних джерел

- [1] *Abrinaei F.* Investigation of growth dynamics of nanostructured aluminum doped zinc oxide thin films deposited for the solar cell applications / F. Abrinaei, M. Shirazi, M. T. Hosseinejad // *J. Inorg. Organomet. Polym.* – 2016. – Vol. 26. – P. 233-241.
- [2] *Kim J.* Growth dynamics of ZnO and TiO₂ thin films: effect of crystallinity on anomalous scaling behavior / J. Kim, N. Lim, C. R. Park, S. Yim // *Surf. Sci.* – 2010. – Vol. 604. – P. 1143-1147.
- [3] *Raoufi D.* Fractal analyses of ITO thin films: a study based on power spectral density / D. Raoufi // *Phys. B.* – Vol. 405. – P. 451-455.
- [4] *Капустяник В. Б.* Природа фотолюмінесценції наноструктур на основі оксиду цинку / В. Б. Капустяник, М. Р. Панасюк, Б. І. Турко, Г. О. Лубочкова, Р. Я. Серкіз, Ю. Г. Дубов // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2009. – Т. 1. – С. 112-116.
- [5] *Капустяник В. Б.* Superhydrophobic/superhydrophilic switching on the surface of ZnO microstructures caused by UV irradiation and argon ion etching process / V. B. Kapustianyk, B. I. Turko, Y. V. Rudyk, R. Y. Serkiz, U. R. Mostovyi. // *J. Surf. Phys. Engineer.* – 2016. – Vol. 1. – P. 207-212.
- [6] *Капустяник В.* Exciton spectra of the nanostructured zinc oxide / V. Kapustianyk, M. Panasiuk, G. Lubochkova, B. Turko, V. Rudyk, M. Partyka, R. Serkiz, D. Voznyuk // *J. Phys. Stud.* – 2008. – Vol. 12. – Art. 2602 (6 p.).
- [7] *Капустяник В.* Effect of vacuumization on the photoluminescence and photoresponse decay of the zinc oxide nanostructures grown by different methods / V. Kapustianyk, B. Turko, V. Rudyk, Y. Rudyk, M. Rudko, M. Panasiuk, R. Serkiz // *Optical Materials.* – 2016. – Vol. 56. – P. 71-74.
- [8] *Pavelescu D.* On the roughness fractal character, the tribological parameters and the error factors / D. Pavelescu, A. Tudor // *Proceedings of the Romanian Academy. Ser. A.* – 2004. Vol. 5. – P. 1-6.
- [9] *Qiang T.* Correlation between fractal dimension and impact strength for wood plastic composites / T. Qiang, D. M. Yu // *Advanced. Mater. Res.* – 2011. – Vol. 411. – P. 548-551.
- [10] *Klapetek P., Necas D., Anderson Ch.* Gwyddion user guide. – 2019-11-11.

- [11] Бавыкин О. Б., Вячеславова О. Ф. Фрактальный анализ поверхностного слоя материала / О. Б. Бавыкин, О. Ф. Вячеславова. – М.:, 2013. – 110 с.
- [12] Jing C. Ga-doped ZnO thin film surface characterization by wavelet and fractal analysis / C. Jing, W. Tang // Appl. Surf. Sci. –2016. – Vol. 364. – P. 843-849.
- [13] Raoufi D. Morphological characterization of ITO thin films surfaces / D Raoufi // Appl. Surf.Sci. –2009. – Vol. 255. – P. 3682-3686.
- [14] Solookinejad Gh. Zinc Oxide Thin Films Characterization, AFM, XRD and X-ray / Gh. Solookinejad, A. S. H. Rozatian, M. H. Habibi // Experimental Techniques. –2016. – Vol. 40. – P. 1297-1306.
- [15] Xagas A. P. Preparation, fractal surface morphology and photocatalytic properties of TiO₂ films / A. P. Xagas, E. Androulaki, A. Hiskia, P. Falaras // Thin Solid Films. –1999. – Vol. 357. P. 173-178.

FRactal ANALYSIS OF SURFACES OF ZnO NANO- AND MICROSTRUCTURES OBTAINED BY DIFFERENT METHODS

L. Hrytsak¹, B. Turko², R. Serkiz¹, V. Kapustianyk², A. Vaskiv¹

¹Scientific-technical and educational center of low temperature research,
Ivan Franko National University of Lviv,
50 Drahomanov St., UA–79005 Lviv, Ukraine
liliatorovska@gmail.com

²Department of Solid State Physics,
Ivan Franko National University of Lviv,
50 Drahomanov St., UA–79005 Lviv, Ukraine

Fractal analysis of the surfaces of microstructures, nanorods, microgranules and nanowires based on ZnO was performed. In order to the synthesis of these structures various methods were used, such as: vapor phase synthesis, hydrothermal synthesis, thermal evaporation of zinc metal powder, and vacuum electron sputtering. Microphotographs were obtained using a REMMA-102-02 scanning electron microscope (OJSC SELMI, Ukraine). ZnO microstructures with a developed surface, which were grown from the vapor phase on a silicon (001) substrate, had an element diameter of 2–10 μm and a length of up to 20 μm. ZnO nanorods, obtained by the hydrothermal method on a Si (001) substrate, had the following geometric dimensions: length - up to 1 μm, diameter - 100–300 nm. Granular ZnO microstructures were grown on an n-type silicon substrate by thermal evaporation of zinc metal powder (purity 99.99%) at a temperature of 700°C. The diameter of the granules is from 2 to 60 μm. ZnO nanorods were also obtained from the vapor phase. Their diameter is significantly less than 1 μm and length is up to 5 μm. ZnO nanowires were synthesized on a quartz substrate by electron sputtering in vacuum. As can be seen from, nanowires have an even smaller diameter - about 60–130 nm, and a length of up to 5 μm.

The statistical approach to determine some set of parameters that characterize this surface was used to analyze the surface. Free Gwiddion 2.55 software was used for this purpose. In this work for the fractal analysis of structures the method of calculation of cubes which is deduced directly from definition of the fractal dimension based on calculation of blocks was used. The distribution of fluctuations in the height of nanostructures on the surface of the sample was investigated by using the method of analysis of profilograms. The surface area was estimated by the method of simple triangulation. The dependence of the fractal dimensionality and effective surface area on the method of synthesis, type of structure and

characteristic sizes of the elements of ZnO micro- and nanostructures was illustrated. The analysis of the obtained results showed that all the studied objects possess the fractal dimensionality ≥ 2.5 , that is favorable for the structures that are promising for use in the photocatalytic method of water purification, in sensor and photoelectronic technologies. ZnO nanorods and nanowires, synthesized by the hydrothermal method and electronic spray method in vacuum, respectively, were characterized by the largest values of the fractal dimensionality and the ratio of the surface area to the projection area. Due to the fact that their high values of fractal dimension differ only by 0.034, the hydrothermal synthesis method can be considered the most promising for further synthesis of samples with a developed surface for photocatalysis and other applications, given its simplicity and cheapness and qualitative characteristics of the obtained nanostructures.

Key words: nanostructures, microstructures, fractal dimension, photocatalysis.

Стаття: надійшла до редакції 01.06.2021,
доопрацьована 14.06.2021,
прийнята до друку 15.06.2021