

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО ОПТИЧЕСКИ МАТЕРИАЛИ И ТЕХНОЛОГИИ
„АКАД. ЙОРДАН МАЛИНОВСКИ”

Георги Цветанов Маринов

ПОЛУЧАВАНЕ НА ТЪНКИ СЛОЕВЕ ОТ ZnO, ДОТИРАН С Al, Co И Ni ЧРЕЗ
МЕТОДА НА ЕЛЕКТРО-РАЗПРЪСКВАНЕ: СВОЙСТВА И ПРИЛОЖЕНИЕ

Автореферат

на дисертация за получаване на образователна и научна степен „доктор”

Професионално направление: 4.1 Физически науки

Докторска програма „Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната
материя”

Научен ръководител: Проф. д-р Цветанка Бабева
Консултанти: Тодор Луканов и Проф. д.х.н. Никола Малиновски

София, 2024

Описание на дисертационния труд

Изследванията и подготовката на резултатите, представени в дисертационния труд, са проведени в Института по оптически материали и технологии, към Българската академия на науките, и Научно-изследователска лаборатория ТАСК.

Предложената дисертация представлява част от научно-изследователската дейност извършена в периода от 2015 до 2023 г. Труда е изложен на 140 страници като включва 11 таблици и 70 фигури, а цитираните източници са 166.

Дисертационният труд се състои от увод и актуалност на тематиката, цел и задачи, 5 раздела, както и заключение, основни приноси, литературни източници и списък на публикации.

Раздел 1 представлява тематичен литературен обзор, разделен в две части. Първата част разглежда многообразието на метода за електростатично отлагане на тънки слоеве – работни режими, параметри на процеса, разновидности и приложения. Втората част е посветена на основните свойства, методите за получаване и приложенията на тънки слоеве и наноструктури от ZnO.

В Раздел 2 е представена работата по проектиране и конструиране на нова съвременна апаратура за електро-разпръскване, както и подобряване на наличната установка в ИОМТ.

Раздели 3 и 4 описват процеса на получаване на тънки слоеве от чист и легиран, с магнитни и немагнитни метали, ZnO. Показани са резултати от изследвания на параметрите на процеса и тяхното влияние върху свойствата на получените образци.

Възможности за приложения в резултат на дисертационния труд за представени в Раздел 5.

Представеният дисертационен труд е обсъден от Колоквиума на Института по оптически материали и технологии „Акад. Й. Малиновски” БАН на заседание от 21.03.2024г. и е допуснат до публична защита.

1. Увод и актуалност на тематиката.

В настоящата епоха на бързо развиващи се технологии и наука, създаването и изследването на нови материали със специфични свойства играе критична роля в напредъка на различни области, като електроника, фотоника и сензорна технология. Напредъкът в технологиите най-често се дължи на разработването на нови материали и структури, чиито свойства превъзхождат тези на съществуващите. Именно това се случва, когато силицийт заменя германия в ранните години на полупроводниковата индустрия. Следващият път това се случва когато се появява галиевия арсенид, използван за изграждане на изключително бързи полупроводникови устройства. Подобно развитие може да има и за оптоелектрониката този път с появата на цинковия оксид (ZnO).

Настоящият дисертационен труд е фокусиран върху разработването на нова апаратура за електроразпръскване, която не само подобрява функционалността на съществуващите системи, но и въвежда значителни иновации в областта на безопасността на процеса. Електро-разпръскването, известно още като електро-спрей или електрохидродинамично атомизиране, е метод за пулверизиране на течности чрез електрически сили. При него течността, изтичаща от капилярна дюза се разпръсква на много фини капчици, посредством високо напрежение, подадено на дюзата. Електроспрей системите имат няколко предимства пред механичните пулверизатори. Размерът на капките може да варира от стотици микрометри до няколко десетки нанометра, а разпределението им може да бъде почти монодисперсно. Генерирането на капки и размерът на капките могат да се контролират сравнително лесно чрез скоростта на потока на течността и напрежението на капилярната дюза. Фактът, че капките са електрически заредени, улеснява контрола на тяхното движение (включително тяхното отклонение и фокусиране) с помощта на електрическо поле. Освен това заредените капки се самодиспергират в пространството, което предотвратява тяхната агрегация. Ефективността на отлагане при заредена струя е по-голяма, отколкото при незаредена струя.

ZnO представлява *n*-тип полупроводник с широка забранена зона (3.3-3.4 eV), която обуславя неговата прозрачност във видимата и близката ИЧ област и голяма енергия на свързване на екситоните (60 meV), което го прави много подходящ за диодни и лазерни приложения. Той е химически устойчив и термично стабилен, не е токсичен, биосъвместим е и се подава на легиране, което открива възможности за приложението му в най-разнообразни устройства, някои от които са прозрачни проводящи електроди, сензори, фотокатализатори, слънчеви клетки, прозрачни магнитни полупроводници и др. За отлагане на ZnO под формата на тънки слоеве се използват най-различни техники, като химическо отлагане на пари (CVD), термично физическо отлагане на пари (PVD), атомно послойно отлагане (ALD),

импулсно лазерно отлагане (PLD), молекулярно-лъчева епитаксия (MBE), магнетронно и радиочестотно разпрашване, отлагане в химическа баня, зол-гел процес чрез последващо въртене или потапяне/изтегляне, електрофореза, спрей пиролиза и др. Въпреки това разработването на ефективни, гъвкави и евтини методи за отлагане, работещи при атмосферно налягане винаги ще предизвиква интереса на учените и ще бъде актуално, особено ако тези техники могат да произведат слоеве със свойства, сравними на тези, получени чрез другите методи на отлагане и предложат възможност за мащабиране на процеса на отлагане.

Електро-разпръскването отваря нови пътища към нанотехнологиите. Този метод се използва за отлагане на тънки слоеве, производство на микро- и нано-частици и капсули, *core-shell* структури и др. Възможностите, които предлага за електро-микрокапсулиране и електро-емулсификация подпомагат разработването на нови системи за производство и доставяне на лекарства, както и на дозиране на съставките в козметичната и хранително-вкусовата промишленост. Електропреденето пък, представляващо разновидност на електро-спрея, въвежда иновации в производството на нановлакна за маски, филтри, матрици за биологични тъкани и производство на смарт облекло.

В дисертацията електро-разпръскването е използвано за възпроизводимо отлагане на нелегирани и легирани с Al, Co и Ni тънки слоеве от ZnO с насочени в желаната посока свойства. Тънкослойните образци са оптимизирани за приложение във фотокатализата и сензориката.

Създадената апаратура осигурява прецизност и контрол върху процеса, което е от ключово значение за производството на разнообразни функционални материали. По този начин се откриват възможности за иновативни изследвания и приложения в сферата на материалните науки и инженеринга, като се подпомага разработването на нови материали с уникални свойства и функционалности. Такъв подход не само се оказва от съществено значение за академичната общност, но и предоставя значителен потенциал за индустриално приложение, като стимулира иновациите във високотехнологични сектори.

2. Цел и задачи на дисертационния труд.

Целта на дисертационния труд е конструиране на съвременна апаратура за получаване на тънки слоеве и покрития чрез метода на електростатично-разпръскване. Потвърждаване функционалността на апаратурата чрез контролирано отлагане на тънки слоеве от чист и легиран ZnO и намиране на техни приложения в съвременния свят.

За осъществяването на заложената цел бяха формулирани следните задачи за изпълнение:

- Конструирание и изработване на апаратура за електро-разпръскване, включваща допълнителни функционалности като възможност за прецизно отгряване на подложката по време на отлагане до поне 450°C, движение на работната плоча в хоризонтални направления X-Y, движение на емитера във вертикална посока Z, контролирано подаване на прекурсора, отлагане с повече от един емитер, както и повишена безопасност.
- Избиране на ZnO като моделен материал за тестване на електро-спрей системата и намиране на експериментални условия за възпроизводимо и контролирано отлагане на тънки слоеве от него. Намиране на взаимовръзката между параметри на процеса, разпръскване и свойства на отложените слоеве.
- Получаване на тънки слоеве от ZnO, легиран с магнитни и немагнитни метали. Изучаване на влиянието на типа и концентрацията на легиращия метал върху свойствата на отложените слоеве.
- Изследване възможностите за приложение на получаваните тънки слоеве в сензориката и фотокатализата.

3. Конструирание и разработване на съвременна апаратура за електро-разпръскване

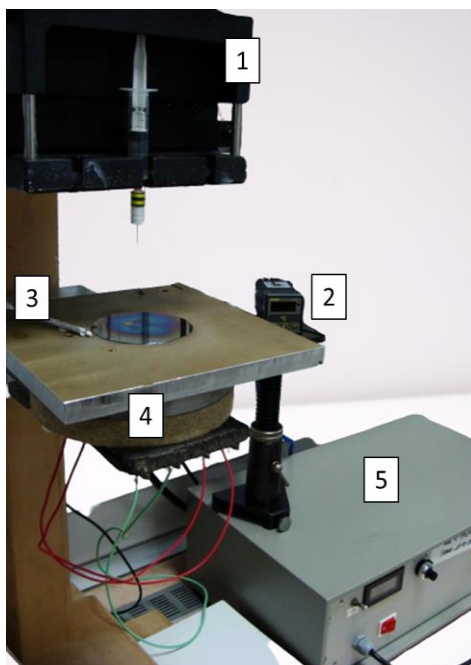
Изпълнението на тази задача бе осъществено в два етапа. Първият етап се състои в подобряване на вече съществуващата установка за електро-овлажняване, а през вторият бе конструирана нова установка с подобрена функционалност.

В най-прост вид системите за отлагане чрез електроспрей включват източник на течност, потенциал с високо напрежение и подложка. В много случаи се използва нагряване на работната плоча, което улеснява изпаряването на разтворителя, водейки до сухи, равномерни филми. Топлината пряко влияе върху размера на зърната на кристалитите и с повишаване на температурата на подложката се наблюдава намаляване на размера на зърната [1].

Изследванията и експериментите, които бяха планирани да бъдат проведени изискваха известни промени по вече съществуващата в ИОМТ базова установка за електроовлажняване, която има всички основни компоненти и се състои от дървена конструкция, ръчно изработена помпа за спринцовки, източник на високо напрежение и заземена подложка с подвижно рамо. Промените, които трябваше да бъдат направени са такива, че да може да получи на електро-

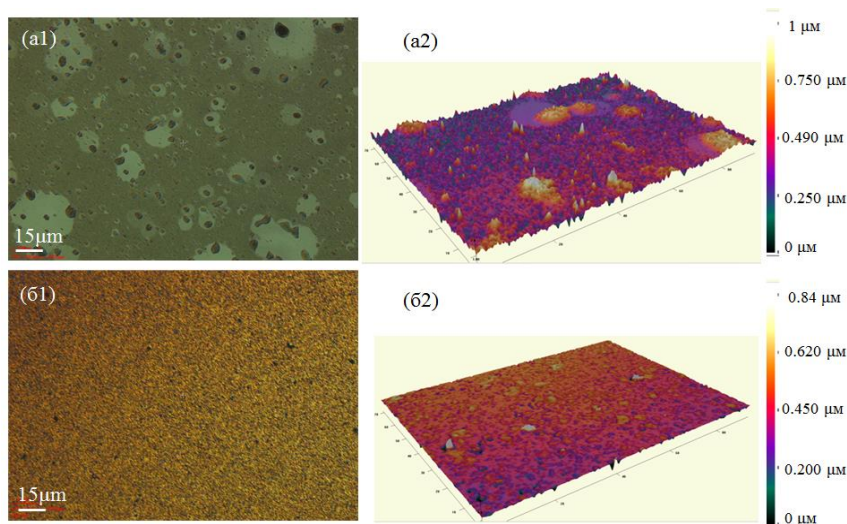
разпръскване върху нагрятата подложка, която да благоприятства изпарението на разтворителите и същевременно формирането на кристални структури. По този начин ще се въведе и нов параметър в процеса на получаване на тънките слоеве, а именно температурата на подложката, която се очаква да играе съществена роля при кристалообразуването и морфологията на получените образци.

Първоначалният вариант на нагревателната плоча беше изработен от алуминиева сплав, която позволява добър топлообмен за бързо и равномерно разпределение на температурата по цялата повърхност на плочата, като в самата плоча са пробити няколко равномерно разположени отвора, в които бяха монтирани три патронни нагревателя, осъществяващи самото нагриване. Контролът на температурата се извършва с терморегулатор, към който се свързва термодвойка тип К. Терморегулаторът позволява въвеждане на стойност на температурата, която да бъде достигната и поддържана чрез включване и изключване на електрическо реле, което контролира напрежението подавано към нагревателите. Самата термодвойка бе прикрепена върху работна плоча, която се поставя допълнително върху нагревателната плоча като двете са галванично заземени и съответно работната плоча играе ролята на колектор. На фигура 3.1 е показана снимка и описание на установката пригодена за електроразпръскване.



Фигура 3.1. Снимка на първоначалната система за електроразпръскване: 1 – помпа за спринцовки, 2 – уред за контрол на температура, 3 – термодвойка, 4 – ново рамо с нагревателна плоча, 5 – нов източник на високо напрежение от 0 до 30 кВ.

От друга страна нагревателната плоча бе разположена върху допълнителна конструкция, която да позволи прикрепване към носещата конструкция на установката за електро-овлажняване. По този начин бе конструиран нагревателният модул, който може да бъде придвижван във вертикално направление, което от своя страна позволява и контрол на разстоянието между емитера (иглата) и колектора (работната плоча).



Фигура 3.2. 2D (a1 и б1) и 3D (a2 и б2) снимки от оптичен профиломер на повърхността на образец, получен при стайна температура (a1 и a2) и образец получен при температура на подложката от 200°C (б1 и б2). Увеличението е 50x и размерът на зрителното поле е 90 μm x 70 μm

Преди да бъде конструирана нагревателната плоча вече бяха проведени някои изследвания свързани с установяване на основните параметри на процеса електростатично разпръскване, като разстояние емитер – колектор, приложено напрежение и дебелина на иглата/емитера. След изработката на нагревателната плоча бе направен сравнителен анализ на образци получени с и без отгряване на подложката. На фигура 3.2 са показани изследвания на повърхностната морфология на тези образци, чрез оптичен профиломер Zeta-20. Образец „a“ е получен при стайна температура, а образец „б“ при 200°C.

Наблюдава се значително подобрение в повърхностната морфология на получените образци след въвеждането на нагревателната плоча. Впоследствие бяха извършени подробни изследвания на влиянието на температурата върху свойствата на получаваните образци. Бяха направени и допълнителни подобрения, които допълнително повишиха стабилността на процеса и функционалността на първоначалната установка.

След провеждане на редица експерименти по установяване на съответните условия за възпроизводимо отлагане на тънки слоеве от ZnO, се стигна до заключението да бъде конструирана изцяло нова установка за електро-разпръскване, която да има подобрена

функционалност, ефективност и високо ниво на безопасност. По този начин биха се повишили и възможностите за работа, които да позволяват реализиране на повече научно-изследователски идеи. Това постави началото на втория етап от изпълнението на поставената задача.

Също така идеята на новата концепция е и да даде възможност за въвеждане на по-автоматизирани и прецизно контролирани процеси и параметри. След преглед в литературата и провеждане на редица дискусии бе решено да се въведе движение на работната плоча в две направления като по този начин ще може да се осигури и отлагане на слоеве върху по-голяма площ.

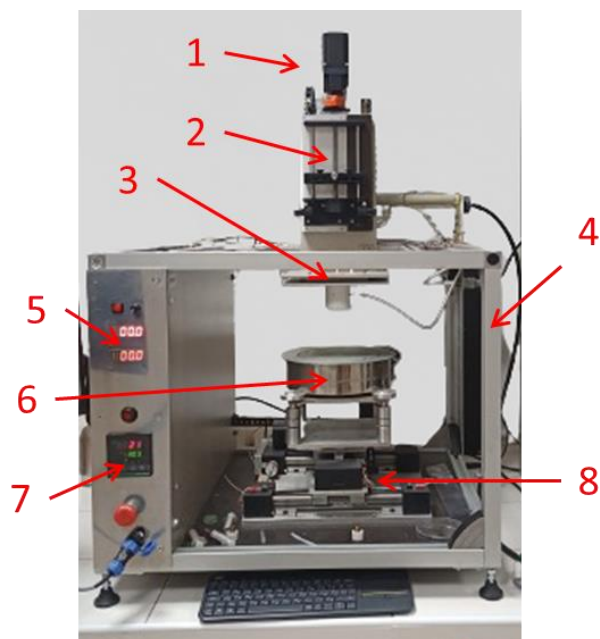
Поради броя на предвидените нововъведения, беше конструирана специално изработена рамка за поставяне на използваното оборудване.

Бяха използвани линейни модули оборудвани с два стъпкови мотора NEMA 24, които да осигуряват плавни движения в две направления X и Y. Стъпковите мотори се управляват с помощта на драйвъри, които позволяват намаляване на една стъпка 256 пъти. Върху линейните модули бе конструирана нова работна плоча със система за нагряване. Контрола на температурата е осъществен с нов термоконтролер позволяващ прецизен контрол на температурата чрез PID способ.

Помпата за спринцовки бе заменена с нова Syringe Pump OEM, която позволява компютърно управление с възможност за по-добър контрол, както на дебита така и на обема от използвания материал. Така би се осъществило по-ефективно използване на материалите, което би довело и до намаляване на разходите и по-добро планиране на експериментите.

Системата за разпръскване, включваща помпа за спринцовки, емитери и допълнителни елементи е позиционирана в отделен модул, който е монтиран за линейна направляваща във вертикално направление. Тази направляваща също е снабдена със стъпков мотор NEMA 24 и драйвър за управление. Това дава възможност за управление на движението по вертикала, като по този начин се контролира разстоянието емитер колектор.

Допълнително е въведена възможност за използване на два отделни източника на напрежение. Също така са монтирани два волтметри, които да показват използваното напрежение от двата източника в съотношение 1000:1. От гледна точка на безопасност бе монтиран стоп бутон, който дава възможност за прекъсване на захранването във всеки един момент. Цялостната конструкция е заземена в няколко точки чрез медни проводници. На фигура 3.3 е показана снимка на реализираната установка за електроразпръскване.

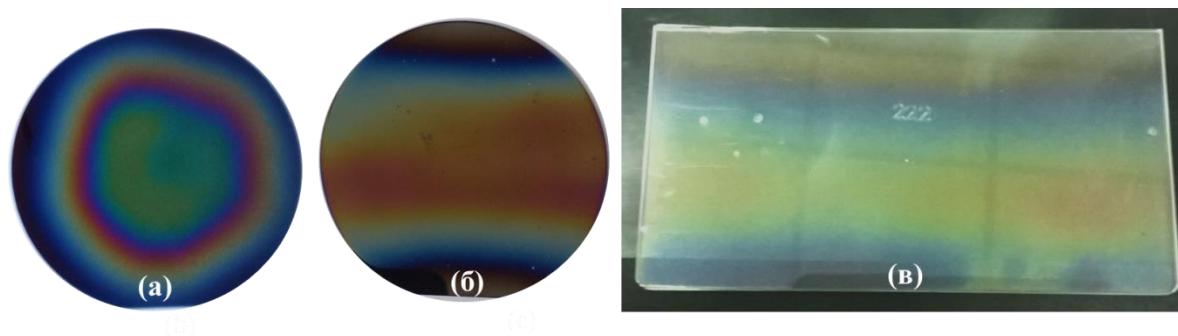


Фигура 3.3. Изображение на реализираната нова концепция за електроразпръскване. 1 – вертикална линейна направляваща, 2 – компютърно управляема помпа за спринцовки, 3 – платформа с гнезда за игли/емитер, 4 – цялостна конструкция от алуминиеви профили, 5 – волтметри, 6 – нагревателна плоча, 7 – термоконтролер с PID, 8 – XY маса.

На фигура 3.4 са представени сравнителни резултати от първоначалните изследвания на движението на работната повърхност чрез придвижване в едно направление на линейната система. На фигура 3.4 (а) е показана снимка на слой от ZnO, отложен без движение, а на фигура 3.4 (б) и 3.4 (в) – слоеве, отложени при постъпателно движение на работната повърхност, върху подложки от Si и стъкло, съответно. В първия случай се вижда силна неравномерност по дебелина на слоя (концентричните окръжности, оцветени в различен цвят), докато при въвеждане на движение се наблюдава драстично подобрене в равномерното разпределение на отлагания материал върху използваната подложка. Следователно, използвайки движение само в едно направление чрез въведеният модул, лесно може да се осъществи покритие по дължината на стъклена подложка с размери 100x50 мм.

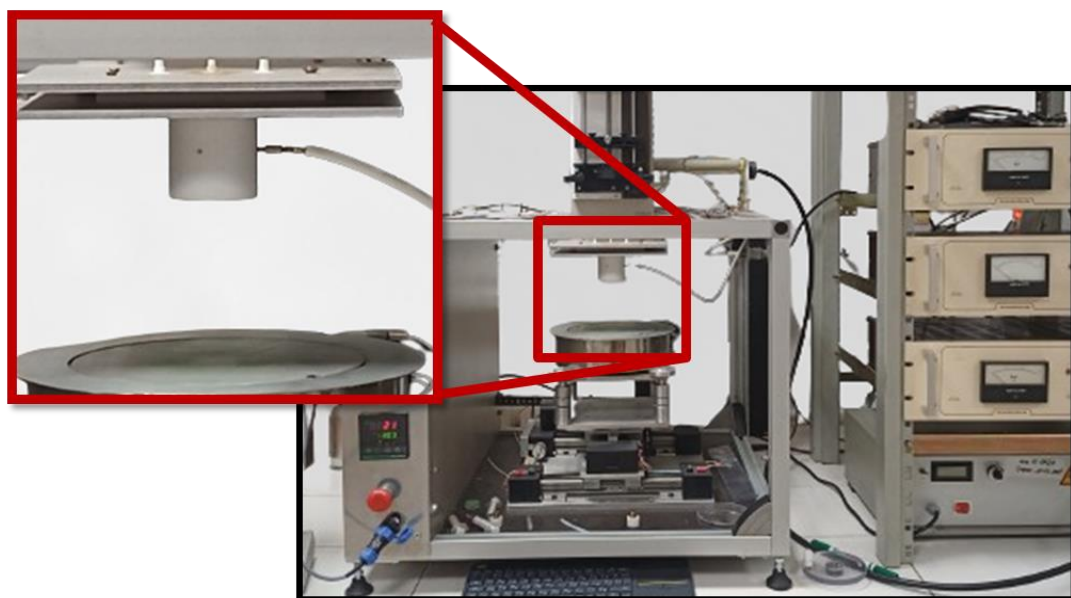
Крайната концепция на машината за електроразпръскване бе реализирана в няколко допълнителни етапа на работа. Концепцията е такава, че продължава да търпи промени и подобрения. Повишаването на функционалността, както и възникването на нови идеи за подобрения, бяха насочени в няколко направления. Основно подобрене бе предварително заложено в процеса на конструиране и е свързано с автоматизирано управление на всички линейни задвижвания. Това включва както движенията на работната плоча в направления X-Y, така и движението на платформата с помпата за спринцовки във вертикално направление Z. Като допълнителен контрол би могло да се включи и ново управление на стъпковия мотор,

контролиращ помпата за спринцовки. Всичко това ще доведе до контролиране на четири стъпкови мотора от едно централно място, което би улеснило значително работата с установката и би позволило много по-гъвкаво манипулиране на процесите, което от своя страна би довело до голямо разнообразие на получените резултати.



Фигура 3.4. Снимки на слоеве от ZnO, отложени върху неподвижна Si шайба (a) и върху подвижни Si шайба (б) и стъклена подложка (в), с размери 100 мм x 50 мм, които извършват постъпателно движение.

Тъй като реализирането на тези движения се осъществява със стъпкови мотори то тяхното управление позволява предварително манипулиране в определени форми. Това би могло да бъде осъществено чрез създаване на специфичен софтуер или използване на готов такъв. За реализирането на тези идеи бе необходимо допълнително изчислително устройство с възможност за управление на голям брой входи и изходи. Решено бе да бъде използвано устройство Raspberry Pi 3, което представлява своеобразен мини компютър. В допълнение към него бяха закупени две допълнителни платки (Pulse Train Hat), които позволяват управление на четири канала предвидени за задвижване на стъпкови мотори. Създателите на Pulse Train Hat платките имат няколко разработени устройства, които управляват с тях. Софтуерът към тези устройства е свободно достъпен на интернет страницата на компанията. След преглед установихме, че едно от тях дава възможност за управление на четири стъпкови мотора с предварително задаване на команди за тяхното движение. След значителен брой итерации успешно бе имплементиран този софтуер в закупените платки за управление. С него бяха направени първи стъпки в автоматичното управление на работната плоча. Все пак бих искал да спомена, че тази програма не е специфично създадена за нашите приложения и не ни дава максимална гъвкавост, но е изключително полезна за планиране и провеждане на първоначални опити, които биха могли да докажат необходимостта от създаването на специализиран софтуер за цялостно управление на системата за електроразпръскване.



Фигура 3.5. Разлизация на една електростатична леща. Голяма снимка – общ изглед с три допълнителни източника на напрежение позиционирани от дясно на установката. Снимка близък план – единична леща от неръждаема стомана с тефлонов корпус и опроводяващият високоволтов кабел

Друго направление за подобрене и реализиране на иновативни идеи е насочено към контролирано манипулиране на потока на разпръскваните материали. Основни идеи в тази насока са свързани със създаването на допълнителни електростатични полета. Някои изследвания в тази насока показват, както теоретичните възможности за нейното реализиране така и практични резултати постигнати чрез използването на електростатични лещи [2]. Именно такъв подход бихме искали да приложим и ние в опита си да реализираме контрол над снопа от разпръснати материали. Използването на електростатични лещи би позволило, както фокусиране така и разфокусиране на снопа. Като резултат могат да се очакват по-равномерни покрития на определена площ, а също и до селективно покритие в определена по-малка зона от използваната подложка.

Бяха направени първоначални стъпки по осъществяване на идеята за манипулиране на потока, чрез експериментално реализиране на една електростатична леща, която да ни послужи за първоначални опити и наблюдения (фигура 3.5).

Лещата включва обвивка изработена от тефлон, в която е поставен пръстен от неръждаема стомана. Бяха изработени три пръстена с различни височини (15, 20 и 25 мм) като с тяхна помощ ще се изследва влиянието на височината (дължината) на единичната електростатична леща върху формирането на разпръсквания поток. Пръстенът допълнително

е фиксиран със стопорен винт, който служи и за опроводяването му с високо напрежение между 0 и 15 кВ от независим източник.

4. Получаване на тънки слоеве от чист и легиран, с магнитни и немагнитни метали, ZnO.

По време на процеса на разработване на установката за електроразпръскване бяха проведени редица експерименти насочени, както към установяване на параметрите на процеса така и към намиране на подходящи условия за отлагане на тънки слоеве от ZnO. Този материал е изключително изследван, но въпреки това интереса, от страна на изследователите по света, към него не стихва, а дори и се повишава. Първоначално ZnO бе избран като моделен материал, именно поради наличието на много изследователски данни за него, но впоследствие той се превърна и в основен обект на изследване, използван от нас за изучаване на процеси, свързани с неговото дотиране с различни елементи (метали) и приложения в областта на фото индуцираната катализа и сензориката.

4.1. Изследване на основните параметри на процеса.

Опознаване на процеса “електро-разпръскване” е от ключово значение за реализирането на поставените задачи. Това бе осъществено чрез изследване на някои от основните му параметри, с цел установяване на по-строг контрол върху метода използвайки го за получаване на тънки слоеве и покрития от ZnO. Знае се, че корелацията между основните параметри е изключително силна, т.е. желаните резултати биха могли да бъдат постигнати при различни комбинации на параметрите.

За да бъде оптимизиран експериментът, основните параметрите върху, които бе фокусирано това изследване са: приложено напрежение между емитер и колектор; скорост на подаване на разтвора; размер на емитера (вътрешен диаметър на иглата). Другият основен параметър, разстоянието между емитер и колектор, бе фиксирано на 5 см. След провеждане на необходимото проучване, за целите на изследването бе избрана рецепта за синтез на тънки слоеве от ZnO, която включва прекурсор – цинков ацетат дихидрат и разтворители – дестилирана вода, етанол и метанол. Изследванията бяха проведени чрез заснемане на видео материали с високоскоростна камера Basler A4096. Допълнителна цел, която си поставихме при тези изследвания, е от заснетите видеа да установим параметрите, при които се получава добро (от гледна точка на големина на капките) и равномерно разпръскване. Това бе осъществено посредством субективно оценяване на големината на капките (от 1 до 5, като 5 е оценка за най-малки капки, т.е. най-fino разпръскване) и равномерността на разпръскване (от 1 до 5, при 5 е най-равномерно). Сборът от тези две оценки формира въведения от нас “параметър на разпръскване” (ПР), чиито максимални стойности биха довели до желаните резултати.

При първоначално изследване на влиянието на приложеното напрежение между емитера и колектора беше установено, че най-fino разпръскване се получава при по-високо напрежение, съответно режим на многоструйно разпръскване, който е сравнително слабо изследван. Напреженията, при които бе осъществено изследването са 15, 20 и 25 кВ.

С цел вариране диаметър на емитера бяха подбрани игли със стандартна цвятова маркировка и означение за размера като това се отбелязва с техният *gauge* номер или G. Бяха избрани три различни размера - G20, G23 и G27, които са с вътрешни диаметри 0.584, 0.318 и 0.191 мм, съответно. Иглите бяха допълнително обработени, така че да се премахне скосената част при върха и да се получи плосък край.

Скоростта на подаване на разтвора бе съобразена както с литературните данни така и с възможностите на наличната помпа за спринцовки. Проведените изследвания бяха осъществени при три различни скорости на подаване - 0.01, 0.02 и 0.03 мл/мин.

Така планиран експериментът предполага реализирането на 27 видео материала, които да бъдат допълнително изследвани по описания по-горе начин, който в крайна сметка да доведе до поставяне на количествена оценка (“параметър на разпръскване”), за да се извлече необходимата информация.

Първите стъпки по провеждане на планираните изследвания бяха направени в посока доброто заснемане на видеата чрез високоскоростната камера Basler A4096, в помещение без източник на естествена светлина. Бяха позиционирани източници на светлина така, че добре да се вижда емитера и формата на струята, която се образува от него и бяха използвани черни екрани за увеличаване на контраста. Като илюстрация, на фигура 4.1 са представени кадри от заснетите видеа, на които може да се види част от струята формирана при различни напрежения и различни размери на иглите. Представените резултати са получени при фиксирано разстояние емитер-колектор от 5 см и скорост на подаване на разтвора от 0.02 мл/мин. С повишаване на напрежението, т.е. електричният потенциал между емитера и колектора, се наблюдава, дори с невъоръжено око, увеличение на зоната на покритие, която се формира върху колектора, а също и намаляване на броя неразпръснати капки, т.е. струята става по-фина и съответно покритието става по-равномерно. Това се вижда по-ясно при използване на игли с по-голям вътрешен диаметър.

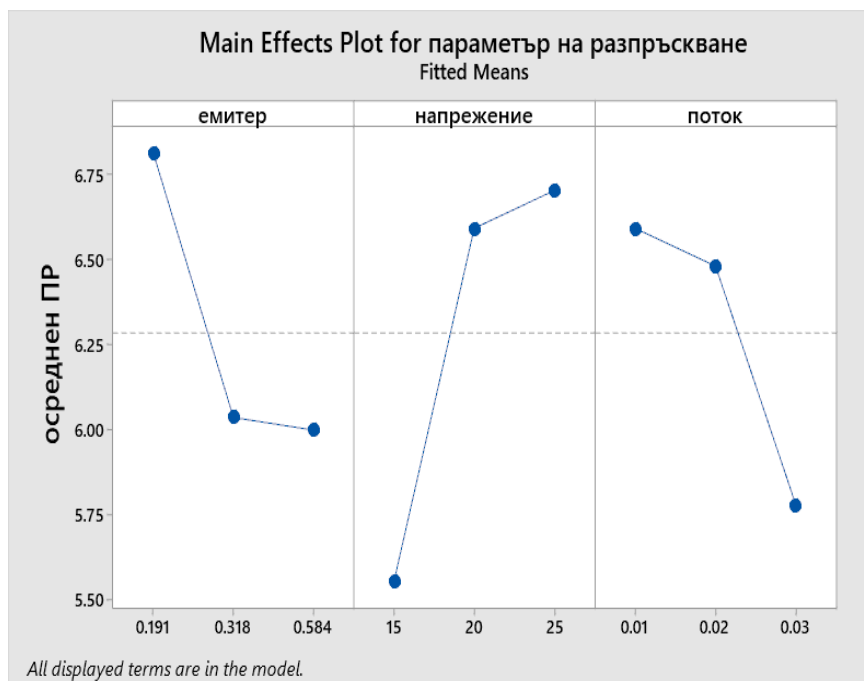
Всичките 27 видеа бяха допълнително анализирани във връзка с въведения от нас параметър на разпръскване, като всяко видео бе оценено по три пъти за всяка от двете оценки: големина на капки (от 1 до 5, като 5 е за най-малките капки) и равномерност на струята (от 1 до 5, като 5 е за най-равномерната струя). По този начин бе повишен броят на данните, които бяха използвани за статистическа обработка чрез компютърната програма *Minitab*.

Създаденият план на експеримента бе реализиран чрез получаването на 81 резултата за всеки параметър.

	15 кВ	20 кВ	25кВ
0.191мм G27			
0.318мм G23			
0.584мм G20			

Фигура 4.1. Избрани кадри от заснетите видеа на формата на струята при подаване на различно напрежение на емитери с различни диаметри

Последващата обработка на данните бе осъществена, както чрез индивидуални графични способи, показващи взаимовръзка за всеки от променливите параметри, така и чрез обобщителен анализ на автоматично създадения план на експеримента. От така въведения параметър на разпръскване (сума на двете оценки за размер и равномерност) може да се каже, че неговата максимална стойност е 10 (5 за оценка размер и 5 за оценка равномерност на разпръскване), а минимална 2 (1 и 1, съответно). След направените анализи (оценки за големина на капки и равномерност на разпръскване) най-висока стойност за параметъра на разпръскване бе 8, а най-ниска 4. Една от обобщените графики на създаденият от *Minitab* експеримент е представена на фигура 4.2.



Фигура 4.2. Зависимост на параметъра на разпръскване (ПР) от основните параметри на процеса: диаметър на емитера в мм, подаваното напрежение в кВ и потока на прекурсора в мл/мин.

Ясно е, че целта ни е стойностите на параметър на разпръскване ПР да са възможно най-големи. От графиките на Фигура 4.2 можем да заключим, че висок ПР (> 6.5) се получава при високите приложени напрежения (20 и 25 кВ), малките скорости на потока (0.01 и 0.02 мл/мин) и най-малкия диаметър на емитера (0.191 мм). Друга възможност, която ни предоставя създаденият от *Minitab* план, е да ни покаже при какви стойности на променливите параметри бихме могли да постигнем максимален отклик в изходящият параметър. Резултатите от този тип оптимизиране са представени чрез три възможни решения на задачата. И при трите решения се получава максимална стойност на ПР = 7.67. Като най-добри параметри за максимизиране на изходния параметър са отбелязани диаметър на емитера 0.191 мм, напрежение от 20 кВ и поток на разтвора от 0.01 мл/мин.

Освен направените до тук обобщения извършихме и индивидуални анализи, където е показано разпределението на стойностите на променливите (основните параметри) за всяка от получените стойности на параметъра на разпръскване. Тези графики допълнително потвърждават вече направените заключения от обобщителните анализи по-горе, т.е. параметърът на разпръскване расте с увеличаване на напрежението и намаляване на потока на течността и диаметър на емитера. С този индивидуален анализ можем да изведем и средните стойности за всеки от параметрите при най-голяма стойност на ПР=8, а те са съответно:

средно напрежение 21.7 кВ, среден поток на разтвора 0.017 мл/мин и осреднен диаметър на емитера 0.3 мм.

Направените анализи дотук ни помогнаха да разберем по-добре процеса на електро-разпръскване, а статистическата обработка на данните ни помогна да изберем подходящи параметри за нашите последващи изследвания. Освен данните, които анализирахме, влияние в избора ни оказаха и още някои особености, които установихме по време на проведените експерименти. Бе наблюдавано, че при много високи напрежения (над 20 кВ) се получава разряд между емитера и колектора и се образуват искри. Предположихме, че това би могло да бъде избегнато при леко повишаване на разстоянието емитер / колектор и използване на по-ниски напрежения. Също така при диаметър на емитера от 0.191 мм, в някои моменти по време на разпръскването се образуваха бели частици на върха му, което пораждаше драстична промяна във формата/равномерността на разпръскване. С цел да избегнем тези нежелани ефекти, за последващите изследвания бе избрано разстоянието емитер колектор да бъде 6 см, и допълнително бе осигурен емитер G25 с вътрешен диаметър 0.241 мм. Беше решено приложеното напрежение да бъде около 20 кВ, а потокът на разтвора между 0.010 и 0.015 мл/мин, т.е. и двата параметъра да са със стойности много близки до оптималните осреднени, водещи до максимална стойност на ПР.

4.2. Получаване на тънки слоеве от ZnO.

Получаването на тънки слоеве от ZnO бе осъществено като първоначално бяха проведени опити за избор на рецепта за синтез. След обстоен преглед в литературата бяха подбрани основните съставки необходими за получаването на прекурсорен разтвор, който да съдържа вещество източник на Zn, разтворител/и, стабилизатор предотвратяващ образуването на ОН-групи, и в някои случаи добавки от високомолекулни съединения. Оптимизирането на рецептата за синтез започна още преди конструирането на нагревателната плоча като бяха проведени опити по получаването на разтвори с различни разтворители и концентрации на цинковият ацетат дихидрат. В някои разтвори прекурсорът не се разтваряше добре, а при други след престой се образуваха кристалчета. Установихме, че предварително разтваряне на прекурсора в малко количество вода допринася за получаването на бистри, прозрачни и стабилни разтвори. От литературните данни знаем че най-често използваният разтворител е етанол.

След така направените изследвания избрахме следните вещества, които да използваме за установяване на рецептата за синтез:

- Прекурсори – цинков ацетат дихидрат [3].;
- Разтворителите – етанол и вода;

- Стабилизиране на рН и превенция на ОН - оцетна киселина;
- Добавки - ТЕА (триетаноламин)

Оптимизирането на рецептата за синтез бе осъществено в два етапа. Първият етап включва използването на рецепти с които бе определена концентрацията на основният прекурсор и влиянието на допълнителното вещество ТЕА. Целта бе получаване на прозрачни слоеве и изследването на получените образци бе осъществено чрез оптичен профиломер Zeta-20. Използваните рецепти са описани в таблица 4.1, а резултатите от изследване на повърхностната морфология са представени на фигура 4.3.

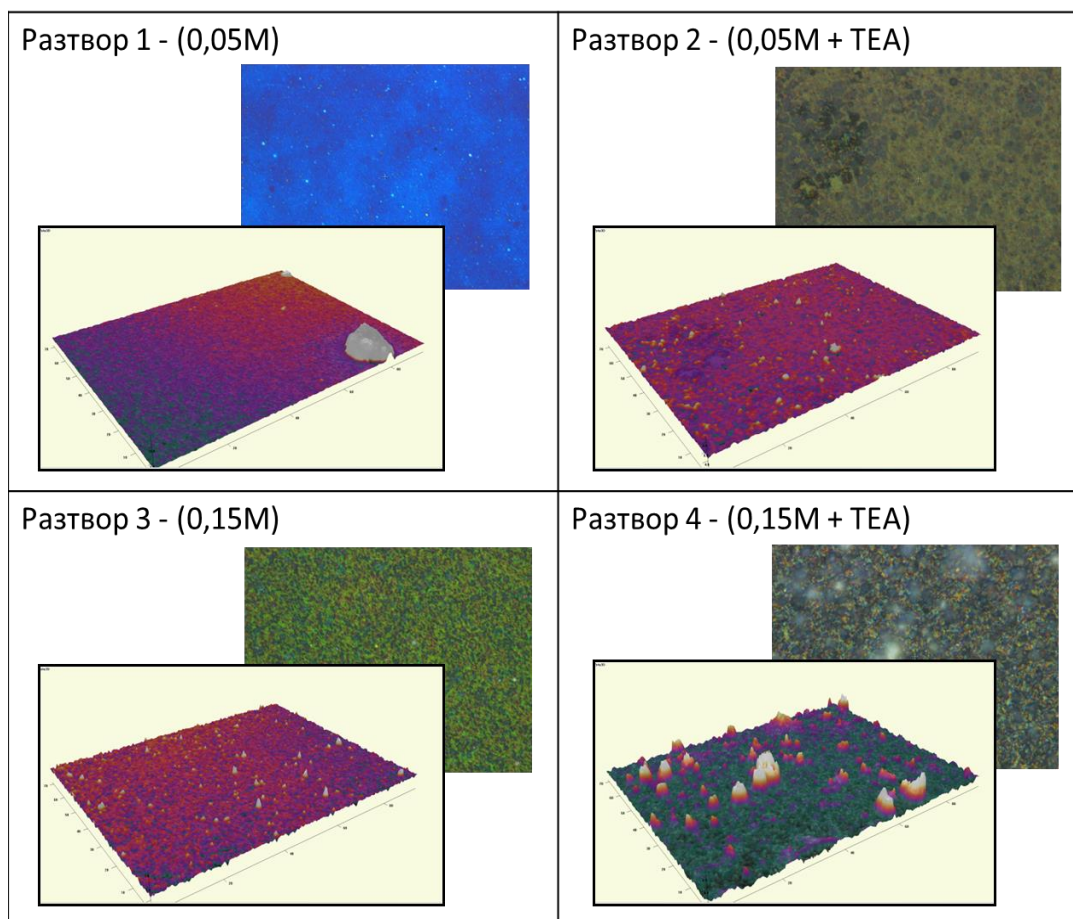
Таблица 4.1. Рецепти за получаване на цинков зол

разтвор	Концентрация на прекурсора [M]	Разтворители	Стабилизатор	добавка
1	0.05	H ₂ O + Етанол	Оцетна к-на	-
2	0.05	H ₂ O + Етанол	Оцетна к-на	ТЕА
3	0.15	H ₂ O + Етанол	Оцетна к-на	-
4	0.15	H ₂ O + Етанол	Оцетна к-на	ТЕА

Обемното съотношение H₂O : етанол : оцетна киселина : ТЕА е 1 : 6.67 : 0.056 : 0.111

Получените образци са върху стъклени подложки при следните параметри на процеса: напрежение: 20 кВ, разстояние Е/К: 6 см; диаметър на емитера: 0.241 мм; поток на разтвора: 0.01 мл/мин. Времето за отлагане бе 20 мин., а температурата на подложката 250°C.

Слоевите, получени от разтвори със съдържание на ТЕА са значително по-матови и разсейват по-силно падащата светлина в сравнение с другите два образца, поради което добавянето на ТЕА беше изключено в по-нататъшните експерименти. При по-обстойното изследване на двата образца без добавен ТЕА се забелязва и по-неравномерното разпределение на материала по повърхността при този получен от разтвор 1, в сравнение с този получен от разтвор 3. За последващите изследвания избрахме да използваме концентрация на прекурсора от 0.15M без добавяне на високомолекулно съединение.



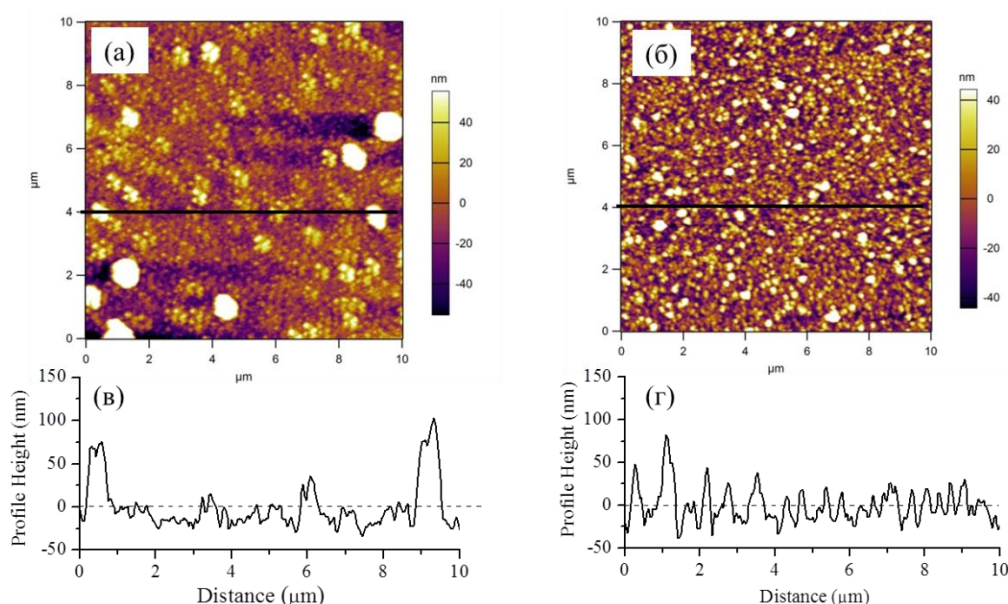
Фигура 4.3. Снимки от оптичен профиломер на повърхностната морфология на тънкослойни образци от ZnO, получени при напрежение от 20 кВ, разстояние емитер/колектор 6 см, диаметър на емитера 0.241 мм, поток на разтвора 0.01 мл/мин, време за отлагане 20 мин и температура на подложката 250°C.

Вторият етап от нашето изследване беше да проверим какво е влиянието на водата в зола и дали не е по-добре да работим с безводен зол. За целта приготвихме вече оптимизираната рецепта, която съдържа вода, както и зол само с етанол (Таблица 4.2).

Таблица 4.2. Код на образците и количества на използваните прекурсори

разтвор	Концентрация на прекурсора [M]	Разтворители	Стабилизатор
ZnO-4g	0.15	H ₂ O + Етанол	Оцетна к-на
ZnO-4ge	0.15	Етанол	Оцетна к-на

Обемното съотношение H₂O : етанол : оцетна киселина е 1 : 6.67 : 0.056



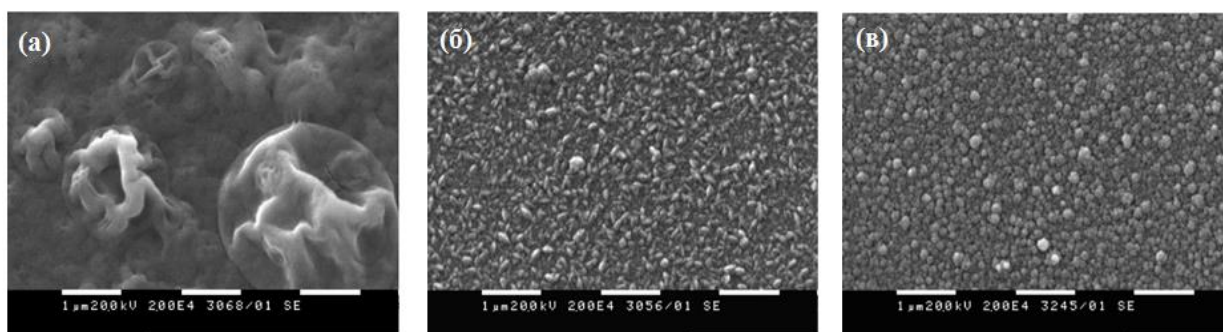
Фигура 4.4. Снимки от атомно-силов микроскоп на повърхността на тънки слоеве от ZnO, получени с електроспрей на цинков зол с различен състав, описан в Таблица 4.2: ZnO-4g (a) и ZnO-4ge (б) и съответните им профили (v) и (г).

От AFM-снимките на повърхността, представени на фигура 4.4, може да се види, че двата слоя имат различна морфология: ZnO-4g се състои от сферични зърна с диаметри в диапазона от 100 nm до 200 nm и височини от 20 nm до 40 nm. Няколко по-големи клъстера с диаметри, вариращи от 700 nm до 1200 nm и височини около 100 nm до 120 nm, са произволно разпределени на повърхността. Повърхността на ZnO_4ge филм, приготвен от несъдържащ вода Zn зол, се състои от зърна с размери от 200 nm до 600 nm и височини, вариращи от 50 nm до 100 nm. Въпреки че по-големите клъстери със среден диаметър от 1 μm, наблюдавани при ZnO-4g не са представени тук, общата грапавост на ZnO_4ge филма се оценява като по-висока.

Допълнителните измервания със спектрофотометър показват високо пропускане (около 85%) във видимата област и за двата слоя.. Тъй като беше установено, че золите без вода са по-малко стабилни във времето, в сравнение с тези, съдържащи вода, последните бяха избрани за по-нататъшните изследвания.

След избора на рецепта изследванията продължиха в посока установяване на условия за възпроизводимо отлагане на тънки слоеве от ZnO и изследване на техните свойства. Това бе осъществено чрез получаване и характеризиране на образци при различни условия/параметри на процеса. Изследвано е влиянието на: приложеното напрежение; температурата и вида на подложката; диаметъра на емитера и дебелината на слоевете върху оптичните, структурните и морфологични свойства на получените образци.

Влиянието на подаваното напрежение върху свойствата на ZnO слоеве бе изучено при напрежения от 16, 18 и 20 кВ. От изследване на повърхностната морфология със СЕМ беше установено, че морфологията е слабо повлияна, като се наблюдава уплътняване на зърната с напрежението, което води до леко увеличаване на плътността на слоевете. Последното се потвърждава от оптичните изследвания, проведени чрез елипсометрия. Показателят на пречупване за слоеве при 16 и 18 кВ е почти еднакъв (n при 600 nm е съответно 1,961 и 1,954) и се увеличава до 2,000 за 20 кВ, което показва уплътняване на слоевете при по-високо напрежение на отлагане, което беше предположено по-горе, при изследване на повърхностната морфология на слоевете като функция на подаденото на емитера напрежение. Изчислената оптична ширина на забранената зона е 3,31 eV и не зависи от приложеното напрежение. За последващите изследвания решихме да използваме потенциал от 18 кВ между емитера и колектора, защото не установихме съществена разлика със слоевете, отложени при 20 кВ.



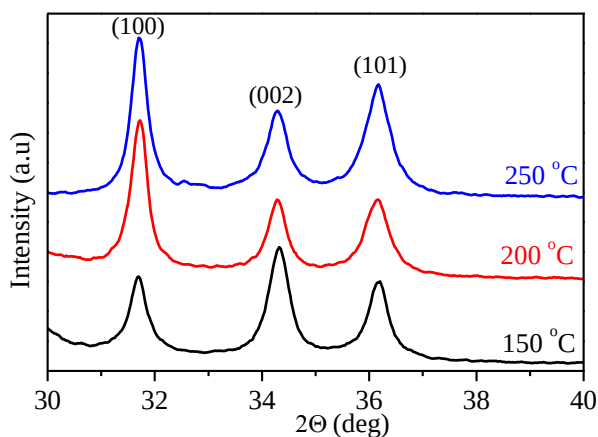
Фигура 4.5. Снимки от сканиращ микроскоп на тънки слоеве от ZnO с дебелина 200 nm, отложени при напрежение 18 кВ, разстояние 6 cm и температура на подложката 150 °C (a), 200 °C (б) и 250 °C (в);

Влияние на температурата на подложката върху свойствата на получените образци бе изследвано като бяха отложени ZnO филми с дебелина около 200 nm при температури от 150, 200 и 250 °C. Разстоянието между емитера и колектора бе фиксирано на 6 cm, а приложеното високо напрежение е 18 кВ. От изследванията на повърхността чрез оптичен профиломер се установи подобряване на качеството на слоевете и “заглаждането” им с повишаване на температурата. Средноквадратичната грапавост е 52 nm за филмите, отложени при 150 °C и 22 nm за тези, отложени при 200 и 250 °C.

Изследвания на повърхността със сканираща електронна микроскопия са представени на фигура 4.5, при които е илюстриран ефекта от температурата на подложката върху морфологията на електро-разпръснати ZnO филми. Вижда се, че слоевете, отложени при 150°C, се различават значително от другите два. Те се състоят от кръгли образувания с

размери в микронната и субмикронна области и вътрешност като червей, докато филмите при по-висока температура на подложката се състоят от малки зърна с размери в диапазона 70 – 170 нм. С повишаване на температурата от 200 °C до 250 °C формата на зърната леко се променя от удължена към овална. Възможни обяснения на наблюдаваните разлики може да се намерят в различната подвижност на капките, различната степен на разлагането на прекурсора [3] или различната степен на изпарение на разтворителя [4] при различните температури.

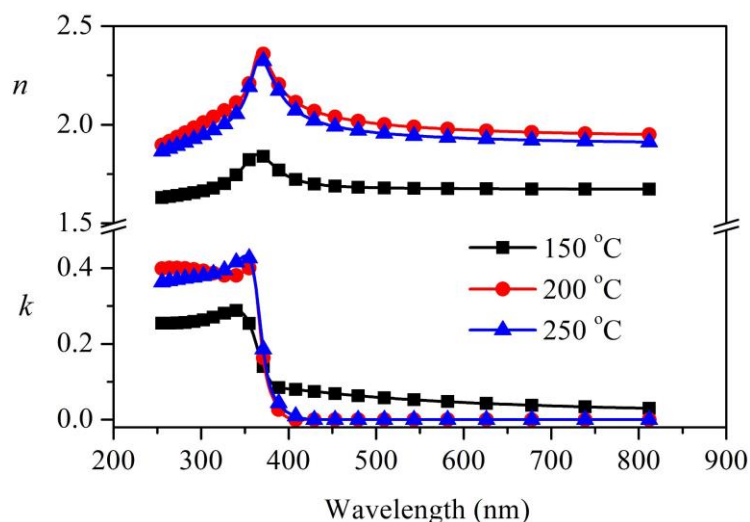
Интересно е да се провери как се променя кристалното състояние на образците с повишаване на температурата на подложката. На Фигура 4.6 са представени XRD спектри на слоеве, отложени при избраните температури от 150, 200 и 250 °C. При всички изследвани образци слоевете са с поликристална структура и имат хексагонална вюрцит форма [5]. Рентгено-дифракционните спектри показват три характерни пика при 31.8°, 34.43° и 36.3° и също няколко пика с нисък интензитет при ъгли по-големи от 40° (не са показани на фигурата).



Фигура 4.6. Спектри на рентгенова дифракция на слой от ZnO с дебелина 200 нм, отложен при различни температури на подложката, обозначени на фигурата.

От Фигура 4.6 се вижда, че предпочитаният кристален растеж варира в зависимост от температурата на подложката: при 150 °C той е в (002) равнина, докато при по-висока температура е в (100). Размерът на кристалитите (D) е изчислен от пика с (100) ориентация, като се използва формулата на Дебай-Шерер [5]. Установено е, че размерът на кристалитите намалява с температура от 27 нм за 150°C до 23 нм и 22 нм, когато подложката е загрята съответно при 200 и 250 °C.

Чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) беше проведено и изследване на химическия състав и химическите връзки на повърхността на слоевете като функция от температурата на подложката. Беше установено, че слоевете, отложени при температура на подложката от 200°C са най-близки до стехиометричните.



Фигура 4.7. Дисперсионни криви на показателите на пречупване (n) и поглъщане (k) на тънки слоеве от ZnO с дебелина 200 nm, отложени при различни температури на подложката, отбелязани на фигурата.

Температурата на подложката оказва влияние и върху оптичните свойства на ZnO филмите. Изчислените дисперсионни криви на n и k като функция от температурата на подложката са показани на фигура 4.7.

За дължина на вълната, по-голяма от 400 nm, филмите, отложени при 200 и 250 °C, са прозрачни ($k=0$), докато филмите при 150°C имат известно поглъщане. При по-високи енергии, т.е. при по-ниски дължини на вълната, абсорбцията се увеличава значително, по-силно изразено за филми, получени при 200°C и 250 °C. Показателите на пречупване при 200°C и 250 °C са почти еднакви - n при 600 nm е съответно 1,97 и 1,93, докато при 150°C $n=1.67$. Това потвърждава наличието на органични остатъци, които не са напълно отстранени от филма поради по-ниската температура, която е недостатъчна за тяхното разлагане.

За изследваните слоеве е изчислена оптичната ширина на забранената зона за позволени директни преходи ($E_{g,dir}$). Използван е т. нар. метод на Таук, където $(\alpha E)^2$ се нанася спрямо E и $E_{g,dir}$ се изчислява от линейната част на кривата при $(\alpha E)^2=0$ [6] (α е коефициентът на поглъщане в cm^{-1} , изчислен от показателя на поглъщане k с помощта на връзката $\alpha=4\pi k/\lambda$ и E е енергията на вълната в eV). Оптичната ширина на забранената зона, $E_{g,dir}$ е почти еднаква при различните температури на подложката (3.32 eV и 3.31 eV за 200°C и 250 °C, съответно), и се наблюдава леко намаление на $E_{g,dir}$ за филма, отложен при най-ниската температура (3.27 eV). Изчислена е също и енергията на Урбах, която е мярка за структурния безпорядък. Тя се изчислява от спектралната област, където α се подчинява на експоненциално затихване, като се използва линейния участък на графиката $\ln(\alpha)$ спрямо E . Структурният безпорядък е най-голям при 150 °C (221 meV) и се подобрява с температурата

(35 meV и 69 meV за 200°C и 250 °C, съответно). Енергията на Урбах е най-малка за филма, отложен при 200 °C. Много е вероятно това да се дължи на факта, че този образец е най-близко до стехиометричния ZnO, както показаха XPS изследванията.

В настоящото изследване филмите са с една и съща дебелина (200 nm), за да бъде сравнението коректно и да няма зависимост от дебелината на филмите.

4.3. Получаване на тънки слоеве от ZnO легиран с Al, Co и Ni.

След оптимизиране на процеса и постигане на възпроизводимо отлагане на тънки слоеве от чист ZnO бяха предприети стъпки към планирането на експерименти за установяване на възможностите за легиране на цинковия оксид с магнитни и немагнитни метали, чрез метода на електроразпръскване. Основните усилия бяха съсредоточени върху легирането с алуминий и кобалт и съвместното легиране с тези два елемента. Впоследствие бяха направени опити и за легиране с никел.

Един от най-използваните елементи за дотиране на ZnO е Al и AZO (ZnO, дотиран с Al) слоевете намират широко приложение и се разглеждат като много удачна алтернатива на традиционно използвания за прозрачни електроди ITO. Що се отнася до Co, той е избран защото теоретично е показано и по-късно експериментално е потвърден феромагнетизъм на CZO (ZnO, дотиран с Co), което открива възможности за приложението му като оптично-прозрачен разреден магнитен полупроводник (DMS). Също така са изследвани и образци получени при съвместно Al/Co легиране на ZnO (CAZO), което позволява синтеза на прозрачни и проводими материали със специфични магнитни свойства [7, 8].

В представените резултати са изследвани два прекурсора за легиране с алуминий - алуминиев нитрат и алуминиев хлорид, и по един прекурсор за легиране с кобалт и никел - кобалтов ацетат и никелов ацетат хидрат, като източници на съответните метали. Нивата на легиране, спрямо прекурсора за цинков оксид, са 5 и 10 тегл. % в случаите с Al и Co, и 5 тегл. % при Ni. Изследвани са въздействието на концентрацията и вида на допантите върху структурните, морфологичните и оптичните свойства на получените тънки слоеве. Повърхностната морфология и грапавостта на филмите са изследвани с атомно-силова микроскопия, сканираща електронна микроскопия и оптична профилометрия. Характеризирането на структурата на филмите е извършено чрез рентгеноструктурен анализ и електронна дифракция от избрана област в трансмисионна електронна микроскопия. Оптичните константи и дебелината на някои образци бяха определени от спектрални елипсометрични измервания, а спектрите на пропускане на пробите, отложени върху стъклени подложки, бяха измерени в спектрален диапазон от 300-900 nm с UV-VIS-NIR спектрофотометър.

Първоначално бе проведено изследване за определяне на оптималната температура на подложката, като за тази цел бяха отложени AZO слоеве при две температури - 200°C и 300°C, които бяха изследвани визуално и с оптичен профиломер. Слоевите, отложени при 200 °C са матови и грапави, докато тези при 300°C са гладки и прозрачни, поради което беше решено при легирането на слоевете да се работи с температура 300°C.

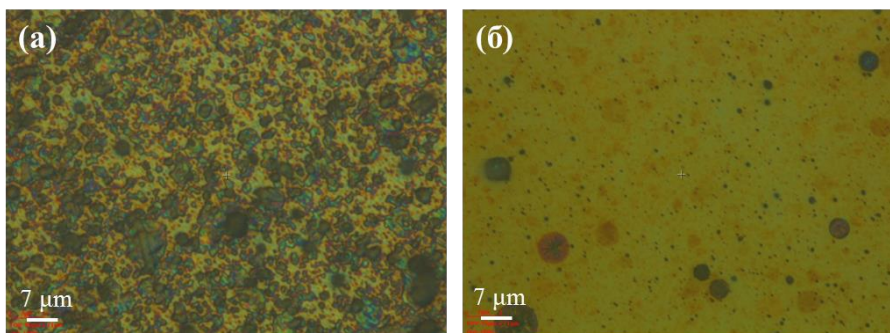
С цел да се избере прекурсор за легиране с алуминий, алуминиев хлорид (AlCl_3) и алуминиев нитрат ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) бяха предварително разтворени в етанол в тегловна концентрация от 10 %. От така приготвените начални разтвори се вземат необходимите количества и се добавят към основният прекурсорен разтвор за ZnO. Количествата са подбрани така, че да се получи 5 тегл.% на легиращите вещества спрямо това на основният материал (Таблица 4.3). Така приготвените прекурсорни разтвори бяха електро-разпръснати върху стъклени и силициеви подложки, използвайки температура на подложката от 300°C и напрежение емитер/колектор – 18кV; разстояние емитер/колектор – 6 см; вътрешен диаметър на емитера – 241 микрона .

Таблица 4.3 Материали и количества за получаване на работните разтвори за 5% и 10% легиране с Al и Co и съвместно легиране с Co/Al, както и за получаване на чист ZnO

Образец	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гр)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (мл)	$\text{DI H}_2\text{O}$ (мл)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, (10 тегл.%) (мл)	$\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4$ (10 тегл.%) (мл)
ZnO	0.4	12	1.8	0	0
AZO5	0.4	12	1.8	0.2	0
AZO10	0.4	12	1.8	0.4	0
CZO5	0.4	12	1.8	0	0.2
CZO10	0.4	12	1.8	0	0.4
CAZO5	0.4	12	1.8	0.1	0.1
CAZO10	0.4	12	1.8	0.2	0.2

От снимките на повърхностната морфология, представени на фигура 4.8 се виждат, че големи зърна с размери от няколко микрона, произволно разпръснати по цялата повърхност на филмите, легирани с AlCl_3 , което води до значително разсейване. Тези филми изглеждат матови и имат ниско пропускане, поради високото дифузно разсейване. От друга страна, повърхността на слоевете, легирани с $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ е без пукнатини, хомогенна и гладка, а слоевете са прозрачни. Така в нашите по-нататъшни експерименти решихме да работим с

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ като източник на Al, което ще гарантира прозрачни слоеве с добро оптично качество, които могат да намерят приложение като прозрачни тънкослойни катализатори.



Фигура 4.8. Снимки от оптичен профиломер на повърхността на тънки слоеве от ZnO, легирани с Al при използване на AlCl_3 (a) и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (б) като източници на Al

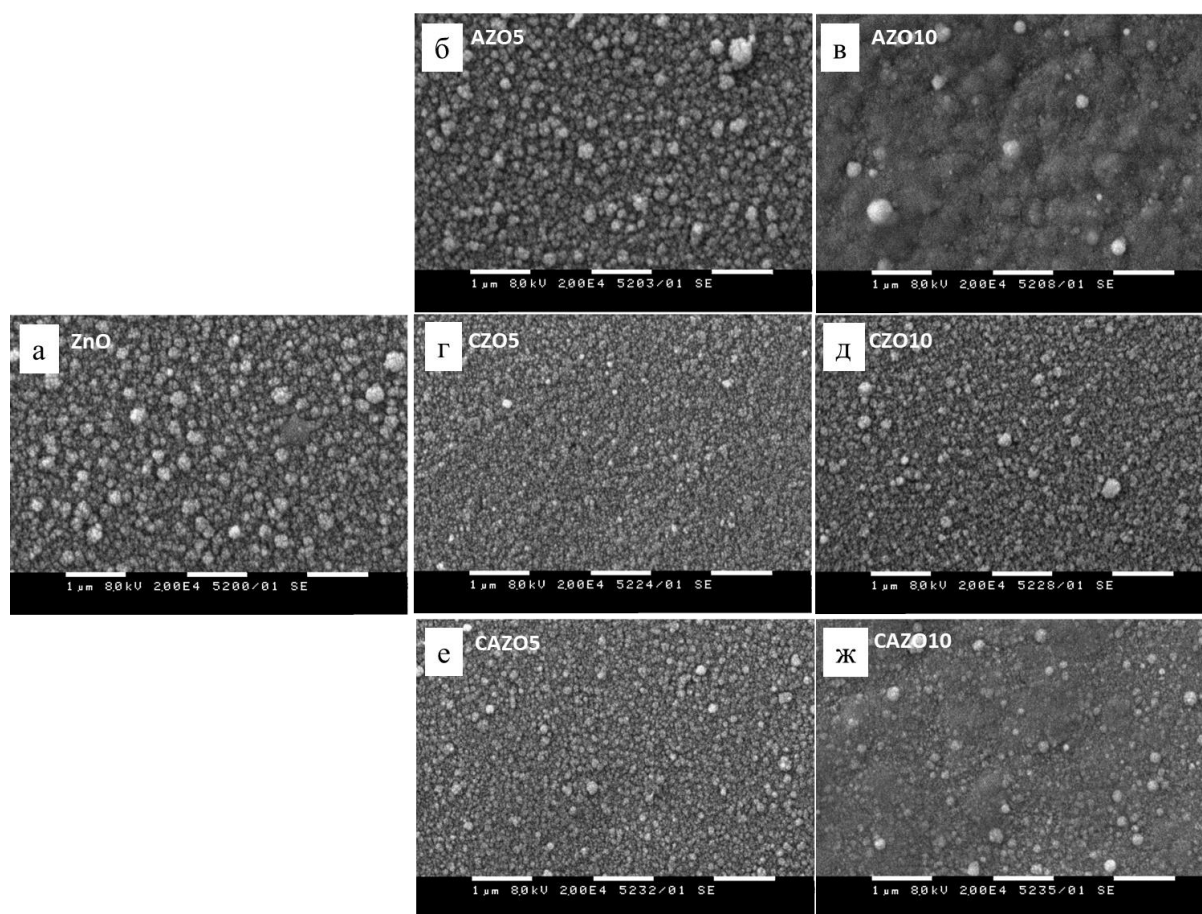
След избора на прекурсор и температура на подложката бяха планирани експерименти за проследяване на влиянието на вида на примеса и неговата концентрация върху свойствата на тънки слоеве от ZnO легиран с Al, Co и Al/Co в концентрации 5 и 10%.

За целта на това изследване бяха отложени чрез електроспрей тънки слоеве върху два вида подложки: едностранно полирани силициеви пластини с диаметър 2 инча и двойно полирано оптично стъкло с правоъгълна форма и размери $24 \text{ mm} \times 36 \text{ mm}$. За легирането на тези образци бяха използвани избраните прекурсори: кобалтов ацетат и алуминиев нитрат, които бяха предварително разтворени в етанол в тегловна концентрация от 10 %. Необходимите материали за получаването на работните разтвори за 5% и 10% легиране с Al и Co и съвместно легиране с Co/Al са описани в Таблица 4.3. Всички легирани образци бяха сравнени с чист ZnO.

Първоначално бяха проведени сравнителни изследвания на повърхностната морфология на нелегирани и легирани ZnO филми. Това беше направено чрез сканираща електронна микроскопия (SEM) и атомно-силова микроскопия (AFM). На Фигура 4.9, за удобство на изследването, са представени типични изображения от SEM на всички образци .

От фигурата се вижда, че повърхностната морфология на всички образци е зърниста като размерът на зърната зависи, както от вида на легиращия елемент, така и от концентрацията. Измерените размери на зърната със стандартните им отклонения, както и повърхностната грапавост са представени в таблица 4.4. Може да се види, че кобалтовият допинг води до повече от два пъти намаляване на размера на частиците, от 143 nm за чист ZnO до 62 nm за CZO филми и 71 nm за CAZO, докато предизвиканите промени в

повърхностната морфология са незначителни при легиране с Al -размерът на зърното е 128 nm за AZO филмите, т.е подобен на този на нелегирания образец.



Фигура 4.9. Изображения от СЕМ на тънки слоеве от ZnO (а) и ZnO дотиран с 5% Al (б), 10% Al (в), 5% Co (г), 10% Co (д), 5% Al/Co (е) и 10% Al/Co (ж). Размерът на скалата е 1 μm.

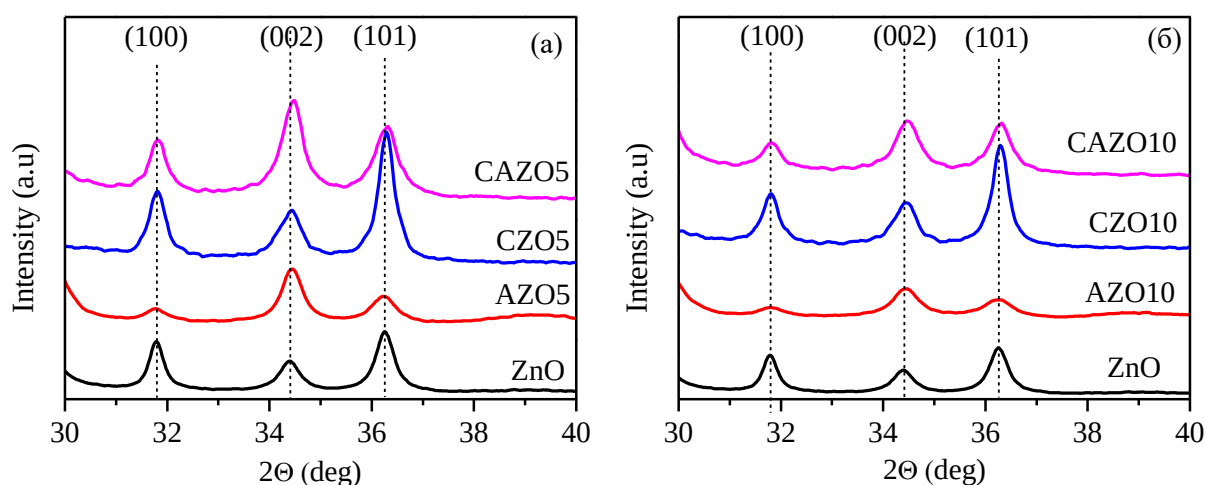
С повишение на концентрацията на допантите от 5% на 10% се наблюдава почти двойно увеличение на размера на зърната при всички изследвани образци. Във всички изследвани случаи зърната са разпределени хомогенно по повърхността без никакви пукнатини или пори. Легирането води до значително увеличаване на грапавостта на слоевете (Таблица 4.4), като влиянието на концентрацията на легиращите елементи и техният вид е слабо.

Следващите изследвания на образците бяха насочени към характеризиране на структурата на филмите чрез рентгенова дифракция (XRD) и електронна дифракция от избрана област (SAED) с помощта на TEM.

На Фигура 4.10 са представени XRD спектрите на тънките слоеве от ZnO, легирани с 5 и 10%, сравнени със слоеве от нелегиран ZnO. Може да се види, че както легираните, така и нелегираните филми са поликристални и показват хексагонална вюрцитна структура [9]. Интензитетът на пиковите (100) и (101) намалява при легирането с Al, докато дотирането с Co води до увеличаване на интензитета на всички пикове, особено в равнината (101).

Таблица 4.4. Размери на зърната на повърхността и повърхностна грапавост

Образец	Размер на зърното (нм)	грапавост (нм)
ZnO	143 ± 34	19
AZO5	128 ± 23	36
CZO5	62 ± 10	31
CAZO5	71 ± 10	35
AZO10	231 ± 78	38
CZO10	128 ± 49	36
CAZO10	157 ± 68	53



Фигура 4.10. XRD спектри на чист и легирани ZnO филми при 5% (а) и 10% (б) концентрации на легиращите елементи.

Не се наблюдават допълнителни пикове, свързани с Al и Co. Следователно може да се предположи, че Co и Al йони са инкорпорирани в кристалната решетка на ZnO и вюрцитната структура не е нарушена. Фигура 4.10 показва изместване на пиковите на легираните слоеве към по-големите ъгли в сравнение с позицията на пиковите на нелегирания слой. С повишаване на концентрацията на легиращите елементи това отместване нараства. Причините са намаляване на обема на елементарната клетка и константата на решетката при дотирането, което се дължи на по-малкия йонен размер на допантите, в сравнение с Zn йон. Освен това при легиране с Al се наблюдава разширение на пиковите, особено забележимо при 10%, а при образците дотирани с Co, обратно, пиковите се стесняват.

За да проверим как легирането влияе върху кристалността на филмите изчислихме с помощта на формулата на Дебай-Шерер размерът на кристалитите, използвайки позициите на пиковите и тяхната пълна ширина на половината от максимума. От изчислените данни,

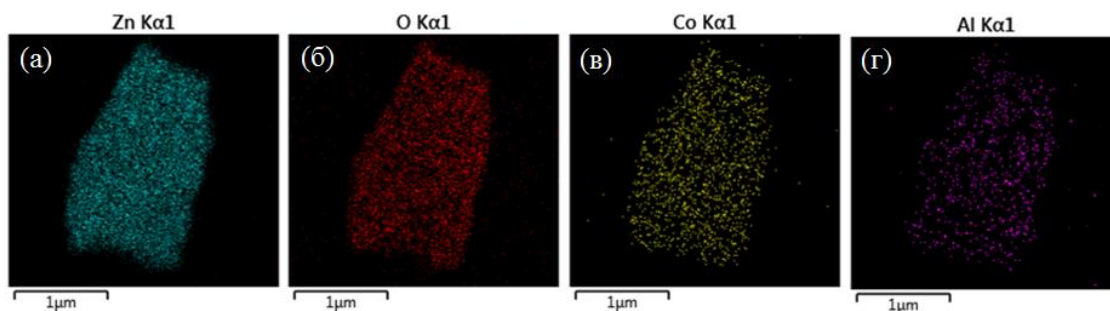
може да се каже, че като цяло легирането влошава кристалността на филмите, особено при легиране с 10% Al, докато легирането с Co подобрява кристалността в кристалографска равнина (101), където размерът на кристалитите се увеличава от 22 nm за ZnO до 29 nm за 5% CZO, (подобрене с повече от 30%) и до 24 nm за 10% CZO. Подобна тенденция на подобрена кристалност се наблюдава от Чанда и съавтори [10]. Авторите приемат, че кобалтът в оксидната матрица засилва нуклеацията на частиците и растежа на кристалитите. Тази тенденция обаче не се наблюдава за филми CAZO, които също съдържат Co. Като причина можем да предположим наличието на Al в тези слоеве, който действа конкурентно на действието на Co и влошава кристалинността.

Сравняването на размерите на кристалитите и размерите на зърната показва, че за всички изследвани филми размерите на зърната са по-големи от размера на кристалитите. Това означава, че зърната на повърхността са изградени от няколко кристали (около 6 за чист ZnO и AZO филми и около 3 за CZO и CAZO филми при 5% концентрация на легиращите елементи, като броят нараства при 10% легиране), следователно наблюдаваме агломерация на кристали. Намалването на размера на зърното в случай на дотиране с кобалт (Фигура 4.12 г,д,е,ж) може да бъде свързано с потискане на агломерацията на кристали, вероятно поради по-високата разтворимост на Co в ZnO матрицата в сравнение с Al. Подобно потискане на агрегацията се наблюдава и в [11], но за съжаление не се обсъжда причината.

За да потвърдим хипотезата за свиване на решетката при дотиране, изказана по-горе на базата на отместване на XRD пиковите към по-големите ъгли, проведохме TEM изследвания заедно с електронна дифракция от избрана област (SAED). TEM изображенията показаха, че всички филми имат подобна морфология и се състоят от нанокристали с неправилна форма и размери в диапазона 20–30 nm, което е в съответствие с размера на кристалите, изчислен от XRD спектрите. Всички SAED дифракции бяха индексирани и *d*-разстоянието (наричано още междуплоскостно разстояние) беше изчислено и сравнено с това за чист ZnO. За всички 5% легирани проби изчисленото *d*-разстояние е по-малко, отколкото за нелегирани филми. Отклонението варира от 1% до 2% в зависимост от вида на легиращия елемент и ориентацията на кристала. Като се има предвид, че йонния радиус на допантите е по-малък от този на Zn йон, намалването на *d* означава, че йоните на Al и Co са заместили Zn йони в кристалната решетка.

Когато нивото на легиране се увеличи на 10%, могат да бъдат открити локални области, където междуплоскостното разстояние се увеличава в сравнение с това при чистите ZnO филми. Това означава, че при по-висока концентрация легиращите елементи са заели

междувъзлови места и се намират между цинковите и кислородните атоми в решетката на ZnO.

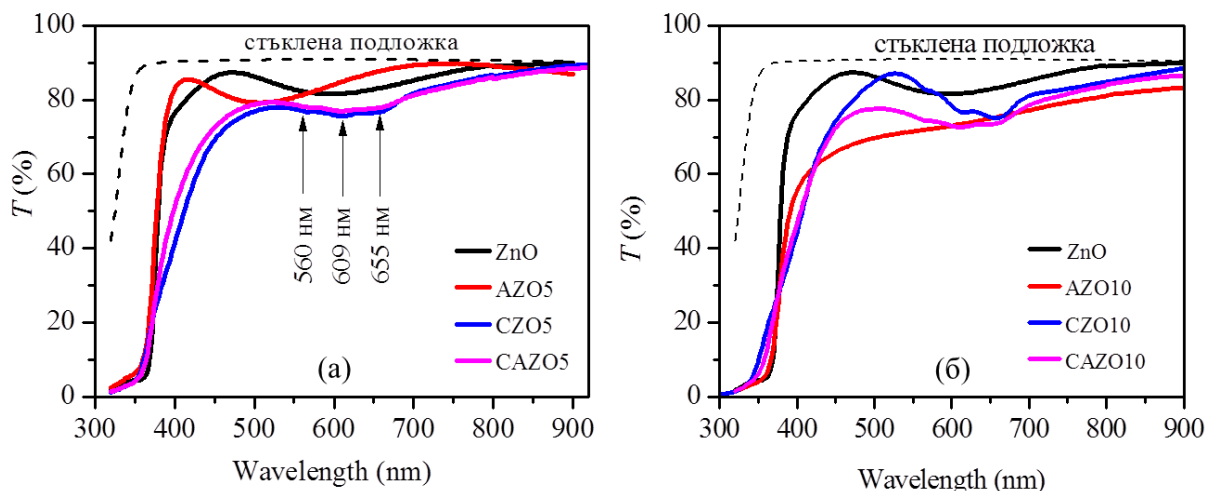


Фигура 4.11. Картографиране по елементи за тънък слой CAZO с легиране от 10%, извършено чрез енергийно дисперсионна спектроскопия (EDS) в сканиращ трансмисионен електронен микроскоп (STEM): Zn (а), О (б), Co (в) и Al (г).

За да проверим доколко равномерно и хомогенно са разпределени легиращите елементи беше направено картографиране по елементи чрез енергийно дисперсионна рентгенова спектроскопия (EDS), извършена в сканиращ трансмисионен електронен микроскоп (STEM) и резултатът за съвместно дотирания CAZO слой с 10% концентрация е показан на фигура 4.11. Вижда се, че и двата легиращи елемента (Co и Al) са равномерно разпределени.

Следващата стъпка от нашето изследване беше да проучим оптичните свойства на филмите. Започнахме с измерване на спектрите на пропускане на слоевете, отложени върху прозрачни стъклени подложки като целта беше да се оцени влиянието на концентрацията и вида на легиращите елементи върху прозрачността на слоевете във видимата област. За да е коректно сравнението отложихме слоеве с приблизително еднакви дебелини (около 200 nm). Дебелините контролирахме визуално, чрез цвета на слоя и в последствие потвърдихме техните стойности чрез елипсометрични измервания. Спектрите на пропускане (T) на филмите, отложени върху стъклени подложки бяха измерени в спектралния диапазон от 320 nm до 900 nm (Фигур уу). Тъй като дебелините на всички легирани филми са сходни (около 200 nm), е уместно да се сравнят техните спектри на пропускане и да се направят заключения относно степента на прозрачност. От сравнението се установи, че филмите са прозрачни в VIS-NIR областта, като се наблюдава малко намаление на T в легираните филми, особено в легираните с кобалт.. С увеличаване на концентрацията пропускането намалява, по-силно при слоевете легирани с алуминий и по-слабо при тези с кобалт.. В легираните с кобалт проби има три пика на абсорбция в спектралния диапазон 550–700 nm, които са по-силно изразени при 10% легиране. Тези пикове се намират при дължини на вълната 560 nm (2.21 eV), 609 nm (2.04 eV) и 655 nm (1.89 eV) и идеално съвпадат с пиковете, получени от други групи - 2.20 eV, 2.04

eV и 1.88 eV [12]. Тяхното наличие доказва съществуването на Co в тетраедричните места на ZnO хексагоналната вюрцитна структура във формата на Co^{2+} [12-14].

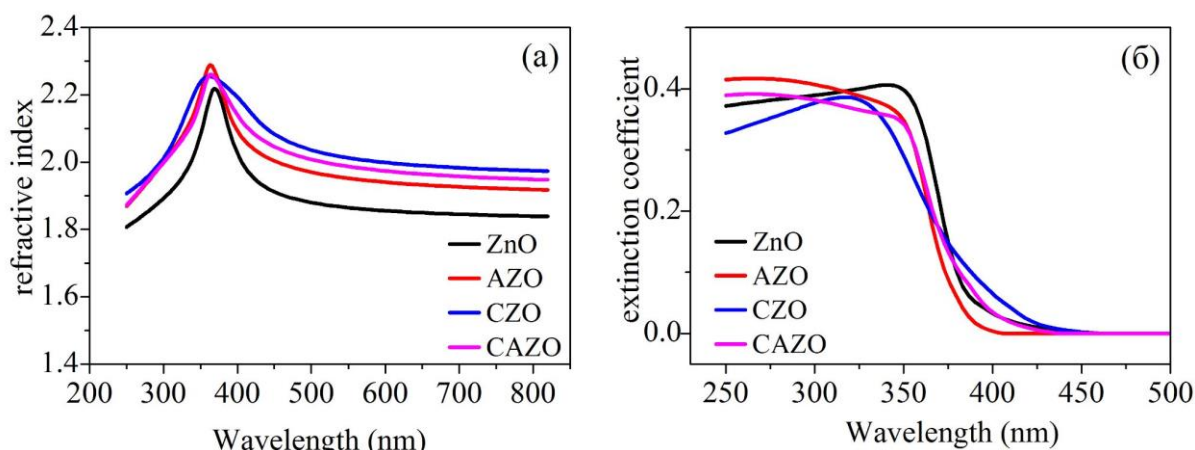


Фигура 4.12. Спектри на пропускане на тънки слоеве от ZnO и ZnO легиран с Al (AZO), Co (CZO) и (Co/Al) (CAZO) с концентрация от 5% (a) и 10% (б)

Показателите на пречупване (n) и поглъщане (k) (наречени още оптични константи) заедно с дебелината на филма (d) бяха определени чрез спектрални елипсометрични измервания и впоследствие моделирани от търговски софтуер DeltaPsi2 (Horiba-Jobin Yvon).

За моделиране на n и k като функция от дължината на вълната бяха използвани дисперсионните уравнения на Фурухи и Блумър [15]. Показателите на пречупване на всички изследвани филми (фиг. 4.13a) притежават нормална дисперсия във видимия диапазон, т.е. n намалява с дължината на вълната. Това се очаква, тъй като всички филми са прозрачни в този спектрален диапазон. От фигура 4.13б може да се види, че показателят на поглъщане е нула за дължини на вълните, по-големи от 450 nm. Показателят на пречупване се увеличава със степента на дотиране (таблица 4.5).

Всички филми имат висока абсорбция в ултравиолетовата област при дължина на вълната по-малка от 350 nm и силна аномална дисперсия (n се увеличава с дължината на вълната), типична за спектрални диапазони с висока абсорбция. Фундаменталните ръбове на абсорбция на филмите са в спектралния диапазон 330–430 nm и се наблюдава отчетливо синьо изместване за AZO филми в сравнение с чистия ZnO. Следователно може да се очаква увеличаване на оптичната ширина на забранената зона за AZO филми. Изместването на ръба на поглъщане при филмите CZO и CAZO не е толкова ясно разграничено, но има много ясна промяна в наклона на основния ръб, което е типично за материали с дефекти и нива в забранената зона.



Фигура 4.13. Дисперсионни криви за показателите на пречупване (a) и поглъщане (b) на чист ZnO и ZnO, легиран с 5% Al (AZO), Co (CZO) и Co/Al (CAZO) изчислени от елипсометрични измервания.

Таблица 4.5. Показатели на пречупване n при дължина на вълната 600 nm, оптична ширина на забранената зона E_g в eV и енергия на Урбах E_U в meV.

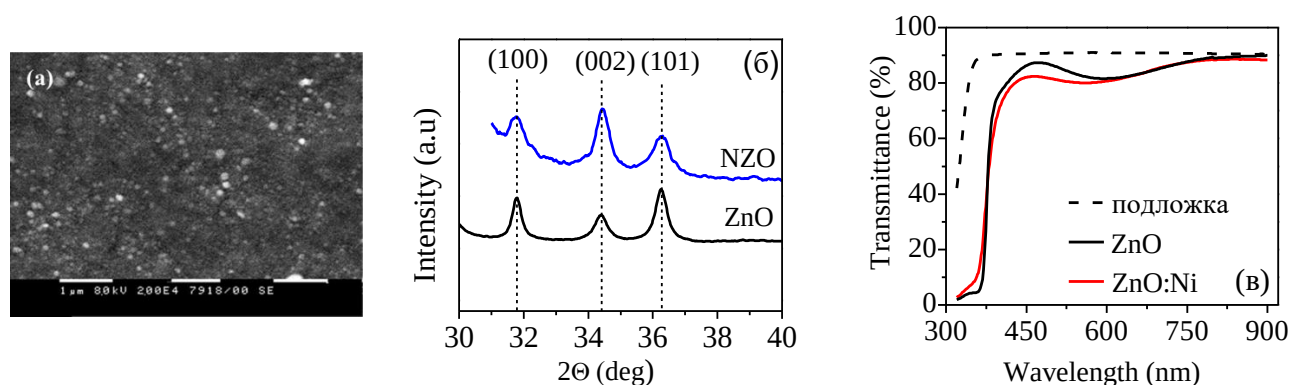
образец	$n @ 600 \text{ nm}$	$E_g \text{ (eV)}$	$E_U \text{ (meV)}$
ZnO	1.86	3.29	119
AZO5	1.94	3.35	110
CZO5	2.00	3.35	236
CAZO5	1.97	3.33	138

За да изясним по-добре влиянието на легирането върху оптичните свойства на слоевете, ние изчислихме оптичната ширина на забранената зона, E_g , и енергията на Урбах, E_U ; стойностите са представени в таблица 4.5. Наблюдава се увеличение с 40–60 meV на E_g след легиране. Разширяването на забранената зона може да се отдаде на ефекта на Бърщайн-Мос, при който увеличаването на концентрацията на токоносители, генерирано от заместване на Zn йони в решетката, води до изместване на нивото на Ферми към зоната на проводимост.

От таблица 4.5 може да се види, че легирането с Co води до увеличаване на енергията на Урбах до 236 meV за CZO и 138 meV за CAZO филми в сравнение с 119 meV за нелегираните ZnO филми. Този резултат може да се очаква и обяснява наблюдаваното увеличение на наклона на фундаменталния ръб на абсорбция в спектрите на пропускане (Фигура 4.12) и опашката в спектрите на екстинкция за филмите CZO и CAZO (Фигура 4.13б). Нашите резултати са в съответствие с резултатите на други автори.

Както беше вече споменато, изградената апаратура за електро-разпръскване беше използвана и за отлагане на легирани с никел тънки слоеве от ZnO (NZO). Като източник на Ni е използван никелов ацетат хидрат ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) в съотношение от 5% спрямо прекурсора за ZnO (цинков ацетат). Полученият разтвор бе използван за направата на тънки слоеве върху две различни подложки: силициева шайба и стъкло. Условиата, при които бяха отложени слоевете са вече установените параметри на отлагане, а именно 300°C температура на подложката, 18 kV напрежение между емитера и колектора като разстоянието между тях бе 6 см, а потокът на разтвора бе 0.010 мл/мин. Получените образци бяха характеризирани чрез оптична профилометрия, рентгеноструктурен анализ (XRD), CEM и спектрофотометрични измервания.

Измерванията от оптичния профиломер и CEM показаха, че слоевете са много гладки (грапавост 23 nm) и са изградени от фини и дребни зърна със среден размер от 116 nm (фигура 4.14а), т.е. наблюдава се намаляване с около 30 nm, в сравнение с размера при нелегиран слой. От фигура 4.14б се вижда, че както всички изследвани до сега слоеве (нелегиран и легирани с Al и Co) и легираният с Ni е поликристален и показва хексагонална вюрцитна структура [9]. Размерът на кристалитите, спрямо тези за нелегиран слой, намалява съществено в равнините 100 и 101 (от 26 и 22 nm на 12 и 9 nm, съответно), докато размерът им не се променя съществено в 002 (от 21 на 18 nm), която е и предпочитаната посока на растеж за NZO слоевете. В XRD спектъра на NZO слоя не се наблюдават допълнителни пикове, дължащи се на Ni или негови оксиди. Както и в случая на другите легиращи елементи, така и за Ni се наблюдава леко отместване на пика 002 към по-големите ъгли на дифракция, което се дължи на включването на Ni в решетката на ZnO. Легирането с Ni запазва високото пропускане на слоевете (фигура 4.14в), не води до промяна на E_g , нито увеличава безпорядъка в слоевете, както беше установено в случая на легиране с Co и Al.



Фигура 4.14. CEM снимки (а), XRD спектри (б) и спектри на пропускане (в) на тънки слоеве от ZnO, легирани с 5% Ni (NZO), сравнени с нелегиран ZnO

5. Възможности за приложения в следствие на разработките от дисертационния труд.

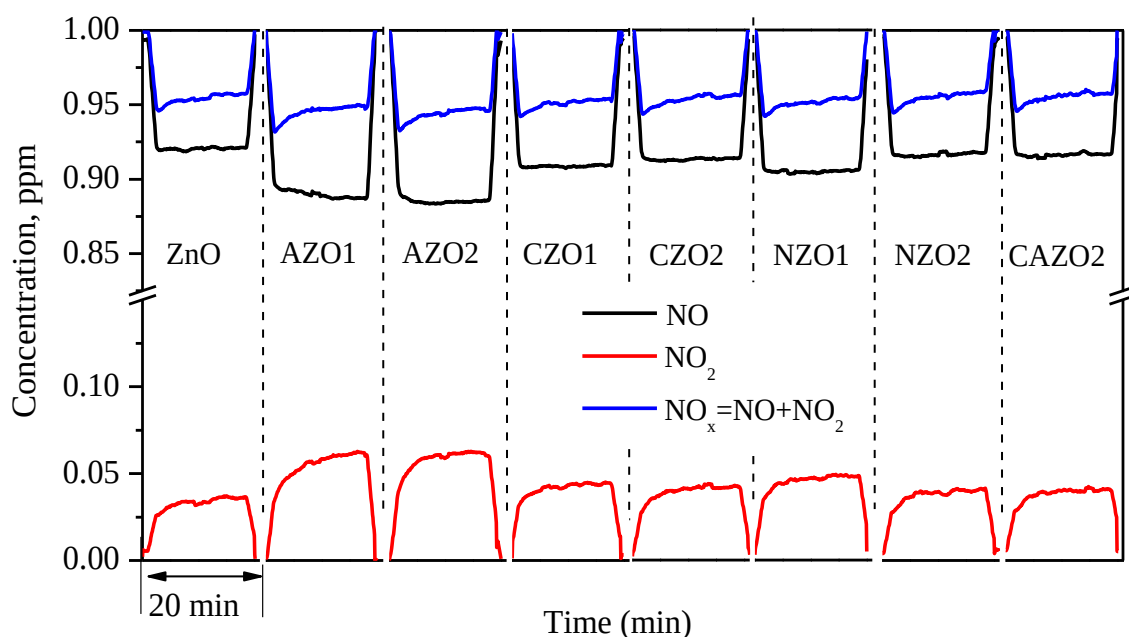
Някои от приложения, които отдаваме на извършения труд, са свързани с ново конструираната установка за електро-разпръскване и възможностите, които тя предоставя, както и използването на получени тънки слоеве като фотокатализатори за окисляване на азотни оксиди и сензори за газове.

За фотокаталитичните цели бяха отложени слоеве от нелегиран и легиран с Al, Co и Ni, ZnO върху подложки от стъкло с размери 100 мм x 50 мм чрез електро-разпръскване: температура на подложката 300°C, напрежение на емитера 18 кВ, разстояние емитер-колектор 6 см. За да се получат равномерни слоеве върху подложката беше използвано възвратно-постъпателно движение на подложката в една посока със скорост 0.005 м/сек.

Измерването се осъществява като образците се поставят в проточен реактор, в който се подава моделния газ с определена концентрация на NO (използвани са 0.5 ppm и 1 ppm) и скорост на потока, контролирана от флоуметри (0.6 L/мин и 1.5 L/мин). Фотокаталитичната активност се измерва при осветяване с УВ лампа с централна дължина на вълната от 350 nm и интензитет 10 Вт/м². Продължителността на осветяване е 20 мин, като преди осветяването образецът стои на тъмно в реактора между 5-7 мин за да се неутрализира абсорбцията на тъмно. При осветяването на фотокатализатора, NO се окислява върху повърхността му до NO₂ или до NO₃. Концентрациите на NO и NO₂ се измерват във времето с газов анализатор (фигура 5.1).

На фигура 5.1 е представен пример за фотокаталитичната активност на тънки слоеве от чист ZnO и ZnO, легиран с Al, Co и Ni с различни концентрации. Параметрите на експеримента са предварително оптимизирани чрез варирането им така, че да се получи стабилно фотокаталитично поведение във времето. От фигура 5.1 се вижда, че всички изследвани слоеве проявяват фотокаталитична активност за окисляване на азотен оксид. При включване на осветяването, концентрацията на NO пада рязко от 1 ppm на 0.92 ppm за нелегирания слой и до 0.88 ppm за AZO2 (легирания с 2% Al слой ZnO). При слоевете, легирани с Co и Ni, намаляването е до 0.91 ppm. За всички слоеве фотокаталитичната активност се запазва стабилна по време на осветяването (20 мин).

От направените изследвания се наблюдава, че при слоевете, легирани с Al концентрацията на NO_x е най-малка (0.93 ppm), което означава, че те са най-подходящия фотокатализатор за окисляване на NO до NO₃. Първоначалните ни експерименти показаха, че увеличаването на концентрацията на легиращите елементи над 2% влошава фотокаталитичните свойства на слоевете от ZnO.

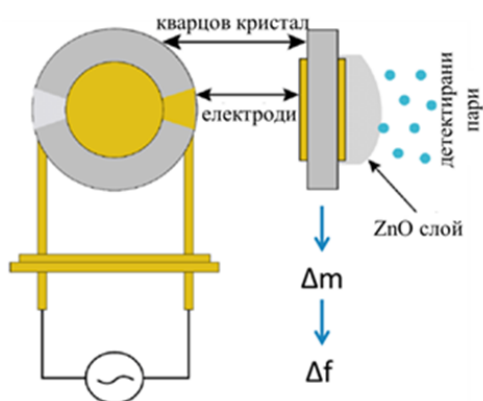


Фигура 5.1. Промяна на концентрацията на NO (черна линия), NO₂ (червена линия) и NO_x=NO+NO₂ (синя линия) във времето вследствие на фотокаталитично окисление на NO (1 ppm) върху повърхността на тънкослойни катализатори от нелегиран и легиран с 1 и 2 % Al (AZO1, AZO2), Co (CZO1, CZO2) и Ni (NZO1, NZO2) и съвместно легиран с 2% Al/Co (CAZO2) слой от ZnO с дебелина 200 nm, отложен чрез електроспрей върху стъклена подложка с размери 50 mm на 100 mm

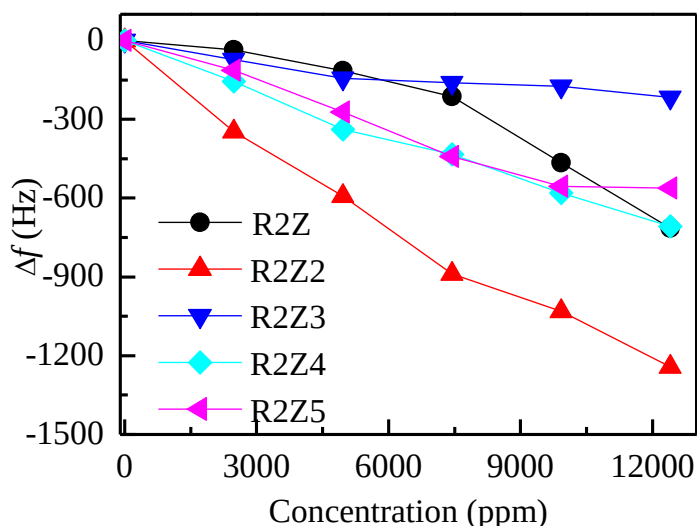
Идеята за направата на сензори за газове е илюстрирана на фигура 5.2. Използва се методът на кварцовата микровезна (QCM - Quartz Crystal Microbalance), който е основан на измерване на маса. Същественият елемент на везната е резонаторът, който представлява тънък диск от пиезоелектрик (в нашия случай това е кварцов кристал) със златни електроди, отложени върху двете му страни на които се подава напрежение. Поради пиезоелектричните свойства на кварцовия диск, при подаване на напрежение, той се разтрептява с определена резонансна честота (10 MHz в нашия случай). Когато масата на резонатора (m) се промени поради някаква причина, се променя и честотата на трептене (f). Ако промяната на масата на резонатора се дължи например на натрупване на маса вследствие на абсорбиране на газове или пари на летливи вещества, то методът на кварцовата микровезна може да се използва за тяхната детекция. За тази цел тънките слоеве от ZnO бяха отложени чрез електроспрей върху единия електрод на резонатора, микровезната беше поставена в затворена клетка с известен обем и се измерваше промяната на честотата на трептене Δf при контролирана промяна на концентрацията на пари на амоняк в клетката.

За оптимизиране на сензорното поведение, при отлагането на тънките слоеве от ZnO чрез електроспрей метода бяха варираны температурата на подложката (150, 170 и 200°C),

напрежението (15 и 18 кВ) и скоростта на подаване на прекурсора (0.010 и 0.015 мл/мин) (Таблица 5.1). Разстоянието емитер-колектор и времето на отлагане бяха фиксирани на 6 см и 60 мин., съответно. Изборът на диапазона на вариране на параметрите се обуславя от факта, че слоеве с по-развита повърхност и повече дефекти се очаква да се получат при отлагане при по-ниски температури на подложката и напрежения на емитера.



Фигура 5.2. Принципна схема на детектиране на парите на изследваното вещество чрез метода на кварцовата микровезна (QCM)



Фигура 5.3. Промяна на честотата на кварцов резонатор с отложен слой от електроспрейван ZnO като функция на концентрацията на пари на амоняк. Кодовете на различните слоеве от легендата са описани в таблица 5.1.

На фигура 5.3 е представена промяната на честотата Δf в Hz за изследваните тънки слоеве от ZnO при излагането им на пари на амоняк с различни концентрации. Както беше споменато по-горе, парите на амоняка се абсорбират на повърхността и в обема на слоевете, увеличават масата, отложена върху резонатора, намалявайки честотата му на трептене. Това е причината промените в Δf да са със знак минус. Както може да се очаква с увеличаване на концентрацията на парите се увеличава и Δf . От линейния участък на зависимостта на Δf от концентрацията се определя чувствителността на сензора в Hz/ppm. Изчислената чувствителност е представена в Таблица 5.1.

От фигурата 5.3 и Таблица 5.1 се вижда, че тънкият слой R2Z2, който е отложен при температура на подложката от 150°C, напрежение от 18 кВ и скорост на подаване 0.010 мл/мин притежава най-голямата чувствителност - 0.12 Hz/ppm. При намаляване на напрежението на 15 кВ и запазване на температурата на подложката (150°C), чувствителността намалява два пъти-0.06 Hz/ppm. От сравнението между кривите за R2Z4 и

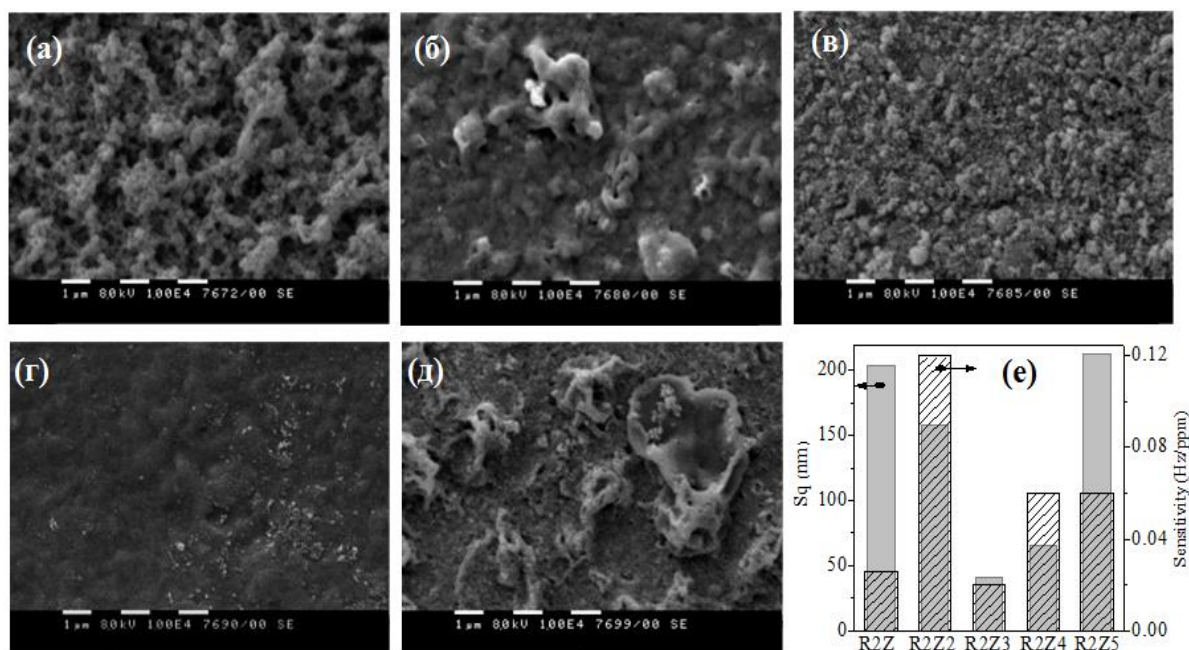
R2Z5 се вижда, че скоростта на подаване на прекурсора не се отразява съществено върху сензорните свойства на слоевете. Увеличаването на температурата на подложката от 150°C (R2Z2) на 170°C (R2Z) също води до намаляване на чувствителността от 0.12 Hz/ppm на 0.026 Hz/ppm. Най-ниска чувствителност (0.02 Hz/ppm) се получава при образец R2Z3, който е отложен при най-високата температура на подложката (200°C).

Таблица 5.1. Код на отложените тънки слоеве от ZnO, температура на подложката (T_{sub}), напрежение емитер-колектор (U), скорост на подаване на разтвора (V_p), чувствителност към амоняк (S), повърхностна грапавост (rms) и ъгъл на омокряне (θ).

Образец	T_{sub} (°C)	U (кВ)	V_p (мл/мин)	S (Hz/ppm)	rms (нм)	θ (°)
R2Z	170	18	0.015	0.026	204	146
R2Z2	150	18	0.010	0.12	158	65
R2Z3	200	15	0.010	0.02	41	98
R2Z4	150	15	0.010	0.06	65	74
R2Z5	150	15	0.015	0.06	215	136

Известно е, че газочувствителният механизъм се основава на абсорбция на молекулите на амоняка от кислородните йони, които са химически свързани на повърхността и/или в обема на тънкия слой от ZnO [16]. Наличието на тези йони се дължи на абсорбция на кислородни молекули от атмосферният въздух и тяхната йонизация чрез изтегляне на електрони от зоната на проводимост на ZnO. Ясно е, че колкото повече са кислородните йони в слоя, толкова по-голяма ще е чувствителността, защото повече молекули на амоняка ще се абсорбират. Следователно може да се очаква, че при слоевете с по-развитата повърхност чувствителността ще е по-голяма, защото там броят на абсорбираните кислородни йони ще е по-голям.

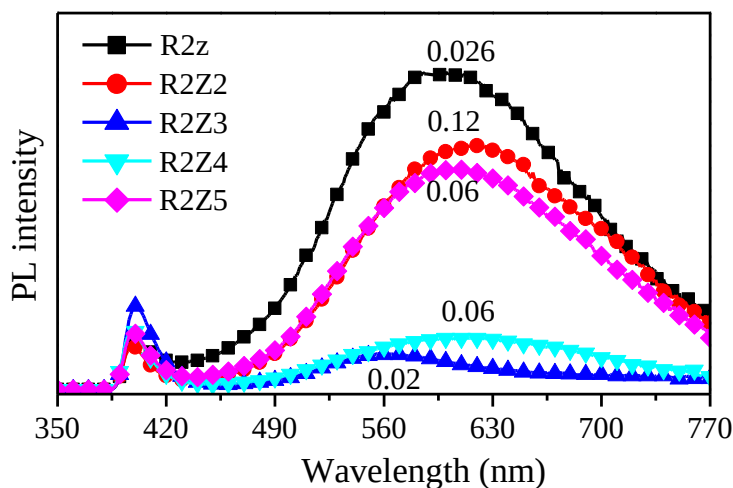
На фигура 5.4 са представени снимки на повърхността на изследваните слоеве, от които се вижда, че различните параметри на отлагане водят до различна морфология на получените слоеве, което може да се очаква. Като цяло слоевете са грапави, като най-грапавите са R2Z и R2Z5, т.е. при тях би се очаквало чувствителността да е най-голяма, обаче резултатите от честотните измервания показват най-висока чувствителност при образец R2Z2, при който грапавостта е значително по-ниска (158 нм). Интересно е да се отбележи също, че въпреки еднаквата грапавост, чувствителността на слоевете R2Z и R2Z5 се различава. Следователно, в разглеждания случай на пари на амоняк, грапавостта не е единственият фактор, обуславящ чувствителността.



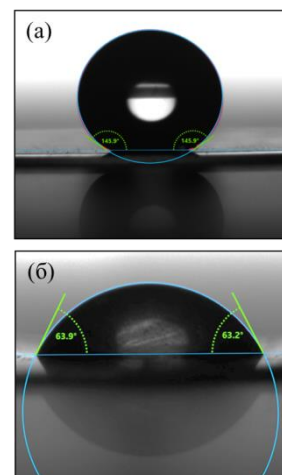
Фигура 5.4. Снимки от сканиращ електронен микроскоп на повърхността на слоеве от ZnO, отложени чрез електроспрей метод при различни условия, описани в Таблица 5.1: R2Z (а), R2Z2 (б), R2Z3 (в), R2Z4 (г) и R2Z5 (д); Повърхностна грапавост, измерена с оптичен профиломер (лява ордината) и изчислена чувствителност (дясна ордината) (е).

Другият възможен фактор е наличието на дефекти в кристалната решетка, които се очаква да доведат до увеличаване на абсорбцията на кислородни молекули, а от там и на абсорбцията на амонячни пари. За да проверим и оценим наличието на дефекти в кристалната решетка, измерихме фотолуминесценцията на тънките слоеве при възбуждане с дължина на вълната 325 nm. Измерените спектри са представени на фигура 5.4 и за удобство, на фигурата са нанесени стойностите на чувствителността към пари на амоняк в Hz/ppm. Вижда се силна фотолуминесценция във видимата област за слоеве R2Z, R2Z2 и R2Z5, което говори за дефекти в кристалната решетка и по-силен безпорядък, отколкото при слоеве R2Z3 и R2Z4.

Силната фотолуминесценция на слоеве R2Z, R2Z2 и R2Z5 във видимата област на спектъра можем да свържем с наличие на дефекти в тях и можем да очакваме висока чувствителност при излагане на пари. От фигура 5.4 се вижда, че при слоя R2Z2 очакванията са оправдани (чувствителността е 0.12 Hz/ppm), но при образците R2Z и R2Z5 чувствителността е в пъти по-ниска, въпреки наличието на дефекти. Следователно съществуват допълнителни фактори, които влияят на сензорната чувствителност.



Фигура 5.4. Измерени спектри на фотолуминесценция на тънки слоеве от ZnO, отложени чрез електроспрей метод при различни условия, описани в Таблица 5.1. Цифрите показват чувствителността за пари на амоняк на всеки слой в Hz/ppm



Фигура 5.5. Снимки на контактни ъгли на водна капка върху повърхността на тънки слоеве R2Z (a) и R2Z2 (б), отложени чрез електроспрей метода, използвайки параметрите, описани в таблица 5.1.

За да се оцени влиянието на хидрофилно-хидрофобния баланс на повърхността, бяха направени измервания на контактния ъгъл на водна капка върху повърхността на слоевете (Таблица 5.1) и два типични примера са показани на фигура 5.5. Резултатите показват, че при двата най-грапави слоя, R2Z и R2Z5, ъглите на омокряне са 146° и 136° , т.е тези слоеве са силно хидрофобни. За разлика от тях, при слой R2Z2 ъгълът на омокряне е 65° , т.е той е хидрофилен. Може да се очаква, че поради хидрофобния характер на повърхността си слоевете R2Z и R2Z5 ще отблъскват молекулите на амоняка по-силно, отколкото слой R2Z2, който е хидрофилен. Това е възможната причина тяхната чувствителност да е по-ниска, в сравнение с R2Z2, въпреки по-развитата им повърхност. Що се отнася до слой R2Z2, високата му чувствителност се дължи на грапавата, но хидрофилна повърхност и наличието на дефекти.

В настоящият дисертационен труд бе разработена нова апаратура за електростатично разпръскване с повишена функционалност и подобрена безопасност. Новата апаратура повишава капацитета на ИОМТ като дава възможности за нови иновативни изследвания в областта на нанотехнологиите. Надяваме се този тип изследвания да предизвикат интереса на нови изследователи, които да развият и упражняват своите знания и способности.

Тази нова система има възможност да бъде допълнително усъвършенствана, така че да бъдат получавани образци с разнообразни свойства и приложения от настоящи и бъдещи изследователи. Те биха могли да работят в различни направления като създаване на софтуер

за управление, конструиране на допълнителни инженерни решения, теоретични пресмятания за различно поведение на процеса при определени параметри, както и тяхното прилагане на практика.

Основни подобрения свързани с повишената функционалност са конструирането на подвижна, нагреваема работна плоча с прецизен контрол на температурата, възможност за позициониране на три емитера и възможност за използване на два източника на напрежение. Подвижността на работната плоча осигурява реализирането на по-равномерни покрития или тънки слоеве върху по-голяма площ. Това благоприятства създаването на образци върху по-големи подложки, което осигурява по-голяма площ при изследването на някои приложения, например в областта на фотокатализата, както бе демонстрирано по-горе.

Допълнителни подобрение и повишаване на функционалността биха могли да бъде постигнати чрез създаване на възможност за различни режими на движение на работната плоча изпълняващи определени, предварително зададени траектории, а също и създаване на структури със сърцевина и обвивка (*core-shell*). Установката за електро-разпръскване е снабдена с коаксиален емитер, представляващ три капилярни тръбички, всяка с независим вход за подаване на течни материали. Интерес представлява и възможността за моделиране на струята от електро-разпръснатите материали посредством електростатични лещи. Такъв тип приложение е представено от Елхам и съавтори [2]. Те показват възможността да бъде фокусиран електро-разпръсканият сноп, чрез 3 електростатични лещи. Тези изследвания потвърждават нашата хипотеза за възможността за реализиране на такъв тип система. На практика по този начин би могло да се осъществи своеобразен 3D принтер за микро размерни обекти, като това остава една от основните бъдещи идеи на нашият екип.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящият дисертационен труд е разработена нова апаратура за електростатично разпръскване с подобрена функционалност и повишена безопасност, която надгражда капацитета на ИОМТ за нови иновативни изследвания в областта на нанотехнологиите. Конструирана е подвижна, нагреваема работна плоча с прецизен контрол на температурата от стайна до 450°C, която осигурява реализирането на по-равномерни покрития и е стъпка към мащабируемостта на процеса. Освен това апаратурата разполага с три емитера и е предвидена възможност за използване на два източника на напрежение за тяхното опроводяване. Конструкцията на тази нова система позволява също тя да бъде допълнително усъвършенствана, така че да бъдат получавани образци с разнообразни свойства и приложения от настоящи и бъдещи изследователи.

За контролиране и управление на процеса на разпръскване е разработен нов метод за неговата количествена оценка, който позволява да бъдат определени оптималните стойности на силно корелиращите си основни параметри на процеса (подавано напрежение (U), диаметър на емитера (D) и поток на разтвора (V_p), който се разпръсква) така че да се получи фино, стабилно и равномерно разпръскване. Методът се състои от въвеждане на три количествени параметъра “оценка на големината на частиците”, “оценка на равномерността на струята” и “параметър на разпръскване (ПР)”, представляващ сума на двете оценки. Стойностите на тези параметри се получават чрез оценяването на 27 вида на струята, заснети при три различни стойности на U , D и V_p . Осреднените оптимални стойности на параметрите ($U = 21.7$ кВ, $D = 0.300$ мм и $V_p = 0.170$ мл/мин) са избрани след статистическа обработка на резултатите така, че параметърът на разпръскване да има максимална стойност.

Беше оптимизирана рецептата на цинковия прекурсор за получаване на възпроизводими и качествени слоеве от ZnO с контролирани свойства. Оптималната рецепта включва цинков ацетат дихидрат с концентрация 0.15 М, разтворен в смес от етанол и вода и добавена оцетна киселина в обемно съотношение H_2O :етанол:оцетна киселина - 1:6.67:0.056. Беше установено, че големината на напрежението в интервала 16 - 20 кВ не оказва съществено влияние върху морфологията и оптичните свойства на получените слоеве, но поляритетът му трябва да е положителен. При отрицателно напрежение разпръскването е много лошо. Най-силно влияние върху свойствата на получените слоеве оказва температурата на подложката. С нейното вариране в границите от 150 - 250°C се променят в една или друга степен предпочитания кристален растеж, стехиометрията, оптичните константи, повърхностната морфология и оптичните свойства. Като цяло, с увеличаване на температурата на подложката се подобрява качеството на слоевете. Установено е, че върху проводящи подложки се получават по-грапави слоеве с повече дефекти.

Демонстрирано е успешното отлагане на тънки слоеве ZnO, легирани с Al (AZO), Co (CZO), Ni (NZO) и Co/Al (CAZO) с помощта на метода на електроспрей. Установено е, че за да се получат прозрачни слоеве отлагането трябва да се извършва при температура на подложката от 300°C, а като източник на Al, Co и Ni да се използват алуминиев нитрат, кобалтов ацетат и никелов ацетат хидрат, съответно. Всички слоеве са охарактеризирани чрез различни съвременни техники и са направени изводи за влиянието на типа и концентрацията на легиращите елементи върху структурата, морфологията, повърхностната грапавост и оптичните свойства на отложените чрез електроспрей слоеве.

Показани са два примера за приложение на получените слоеве във фотокатализата и сензориката и са представени идеи за по-нататъшно усъвършенстване на изградената апаратура за електроспрей. Легираните с Al, Co и Ni слоеве, както и нелегираните показват

фотокаталитична активност, като най-ефективен е ZnO, легиран с Al, при който 7% от азотния оксид се окислява до NO₃. Резултатите от сензорните експерименти показват че за по-висока чувствителност, освен развита повърхност и наличие на дефекти в кристалната решетка, слоевете трябва да са хидрофилни. Най-високата чувствителност за детекция на пари на амоняк (0.12 Hz/ppm) е постигната за слой, отложен при 150°C, 18 kV напрежение и 0.010 мл/мин скорост на подаване на прекурсора. На базата на натрупания опит и литературни данни сме убедени, че повишаване на ефективността на фотокаталитичното окисление на азотен оксид, както и подобряване на чувствителността при детектиране на пари на летливи вещества може да се постигне чрез увеличаване на дебелината на слоя, и/или легиране с други елементи, осветяване с УВ светлина. Това обаче е извън целите и задачите на настоящата дисертация и е предмет на бъдещата ни работа.

7. ОСНОВНИ ПРИНОСИ

- Създадена е нова, модерна, полуавтоматизирана апаратура за електростатично разпръскване, позволяваща и електроовлажняване, която притежава подобрена функционалност, гъвкавост, ефективност, повишено ниво на сигурност и дава възможност за допълнително надграждане. Създаден е идеен модел на тройна електростатична леща за фокусиране и разфокусиране на снопа на разпръсквания материал и експериментално е реализирана единична електростатична леща. Създадената апаратура повишава капацитета на ИОМТ за нови иновативни изследвания в областта на нанотехнологиите.

- Разработен е нов метод за количествена оценка на процеса на разпръскване, чрез който са определени оптималните стойности на силно корелиращите си основни параметри на процеса (подавано напрежение, диаметър на емитера и поток на разтвора, който се разпръсква) така че да се получи фино, стабилно и равномерно разпръскване. Получените резултати следват общата тенденция на зависимостите, публикувани в литературата.

- Чрез метода на електро-розпръскване са получени висококачествени и възпроизводими тънки слоеве от ZnO и ZnO, легиран с Al, Co, Ni и съвместно легиран с Al и Co с контролирани свойства, които лесно могат да бъдат променяни в желаната посока чрез вариране на температурата на подложката, потока на подаване на прекурсора, напрежението на емитера и неговия диаметър. Получените слоеве са със сравними свойства с тези, отложени чрез други методи, като допълнително предимство на електроспрея е, че не се налага отгряване след отлагане, работи се при стайна температура и атмосферно налягане и се използват нетоксични и евтини прекурсори и разтворители. Това открива възможност за

приложения на слоевете в оптоелектрониката, спинтрониката, фотокатализата, сензориката и др.

• Показано е, че слоевете от нелегиран и легиран ZnO могат да намерят приложение 1) като прозрачни тънкослойни фотокатализатори за пречистване на въздух в затворени помещения посредством пълно фотокаталитично окисление на азотни оксиди до нитрати или 2) за детектиране на пари на амоняк посредством метода на кварцовата микровезна.

8. ЛИТЕРАТУРНИ ИЗТОЧНИЦИ

1. Maulik, S. (2018). Voltage-Controlled Deposition of Nanoparticles for Next Generation Electronic Materials. LSU Doctoral Dissertations. 4585.
2. Elham Vakil Asadollahei, Manuel Gamero-Castaño; Investigation of the electrostatic focusing of beams of electrosprayed nanodroplets for microfabrication applications. AIP Advances 1 December 2019; 9 (12): 125006.
3. Vinoth Kumar Jayaraman, Agileo Hernández-Gordillo, Monserrat Bizarro, „Importance of precursor type in fabricating ZnO thin films for photocatalytic applications“, Materials Science in Semiconductor Processing, Volume 75, 2018, Pages 36-42.
4. Chen CH, Kelder EM, Jak MJG, Schoonman J (1996b) Solid State Ionics 86:1301]
5. D. Komaraiah, E. Radha, Y. Vijayakumar, J. Sivakumar, M. V. Ramana Reddy, R. Sayanna, Modern Research in Catalysis, 5, 130-146 (2016).
6. T. Babeva, V. Vassilev, P. Gushterova, A. Amova, G. Alexieva, V. Strashilov, P. Petkova, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 19 204 – 210 (2017).
7. El Mir, L.; Ayadi, Z.B.; Saadoun, M.; Djessas, K.; von Bardeleben, H.J.; Alaya, S. Preparation and characterization of n-type conductive (Al, Co) co-doped ZnO thin films deposited by sputtering from aerogel nanopowders. Appl. Surf. Sci. 2007, 254, 570–573.
8. Ghribi, F.; Khalifi, N.; Mrabet, S.; Ghiloufi, I.; Talu, S.; El Mir, L.M.; Da Fonseca Filho, D.H.; Oliveira, R.M.; Matos, R.S. Evaluation of the structure–micromorphology relationship of Co10%–Alx Co-doped Zinc oxide nanostructured thin films deposited by pulsed laser using XRD and AFM. Arab. J. Sci. Eng. 2022, 47, 7717–7728.
9. T. Minami, T. Hirano, T. Miyata, J. Nomoto, Thin Solid Films 520 (2012) 3803.
10. Chanda, A.; Gupta, S.; Vasundhara, M.; Joshi, S.R.; Mutta, G.R.; Singh, J. Study of structural, optical and magnetic properties of cobalt doped ZnO nanorods. RSC Adv. 2017, 7, 50527–50536.

11. Rana, S.B.; Singh, R.P.P.; Arya, S. Structural, optical, magnetic and antibacterial study of pure and cobalt doped ZnO nanoparticles. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2017, 28, 2660–2672.
12. Fitzgerald, C.B.; Venkatesan, M.; Lunney, J.G.; Dorneles, L.S.; Coey, J.M.D. Cobalt-doped ZnO—A room temperature dilute magnetic semiconductor. *Appl. Surf. Sci.* 2005, 247, 493–496.
13. Song, C.; Zeng, F.; Geng, K.W.; Wang, X.B.; Shen, Y.X.; Pan, F. The magnetic properties of Co-doped ZnO diluted magnetic insulator films prepared by direct current reactive magnetron co-sputtering. *J. Magn. Magn. Mater.* 2007, 309, 25–30.
14. Gungor, E.; Gungor, T.; Caliskan, D.; Ceylan, A.; Ozbay, E. Co doping induced structural and optical properties of sol–gel prepared ZnO thin films. *Appl. Surf. Sci.* 2014, 318, 309–313.
15. A. R. Forouhi and I. Bloomer, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* 38 (1988) 1865–1874.
16. Ganesh, R.S.; Navaneethan, M.; Mani, G.K.; Ponnusamy, S.; Tsuchiya, K.; Muthamizhchelvan, C.; Kawasaki, S.; Hayakawa, Y. Influence of Al doping on the structural, morphological, optical, and gas sensing properties of ZnO nanorods. *J. Alloys Compd.* 2017, 698, 555–564.

9. Списък на публикациите включени в дисертацията

1. **G. Marinov**, B. Georgieva , M. Vasileva, T. Babeva, “*Study of structure, morphology and optical properties of cobalt-doped and Co/Al-co-doped ZnO thin films deposited by electrospray method*”, Applied Science, MDPI, 13, (2023), 9611. <https://doi.org/10.3390/app13179611>
2. **G. Marinov**, K. Lovchinov, V. Madjarova, V. Strijkova, M. Vasileva, N. Malinowski, T. Babeva, “*Aluminum-doped zinc oxide thin films deposited by electrospray method*”, Optical Materials, 89, (2019), 390-395. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.01.055>
3. **G. Marinov**, V. Strijkova, M. Vasileva, V. Madjarova, N. Malinowski, T. Babeva, “*Effect of substrate temperature on the microstructural, morphological, and optical properties of electrosprayed ZnO thin films*”, Advances in Condensed Matter Physics, Hindawi, 2018, 8957507. <https://doi.org/10.1155/2018/8957507>
4. **G. Marinov**, N. Malinowski, M. Vasileva, V. Strijkova, V. Madjarova, T. Babeva, “*Influence of Deposition Parameters on the Optical and Morphological Properties of ZnO Thin Films Deposited by the Electrospray Method*”, Journal of Physics and Technology, 1, (2017), 2. [link](#)
5. **G. Marinov**, M. Vasileva, V. Strijkova, N. Malinowski, T. Babeva, “*Optical properties of ZnO thin films deposited by the method of electrospray*”, Bulgarian Chemical Communications, 48, Special Issue G, (2016), 188-192. [link](#)