



Warszawa, 11 października 2018

Ukryte stany elektronowe na drodze do nanokrystalicznych półprzewodników

Gdy chemicy z Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Warszawie przystępowali do prac nad kolejnym materiałem zaprojektowanym pod kątem wydajnej produkcji nanokrystalicznego tlenku cynku, nikt nie oczekiwał niespodzianki. Zaskoczenie było ogromne: zaobserwowane przemiany fizyko-chemiczne okazały się wyjątkowo egzotyczne.

Nanokrystaliczne materiały półprzewodnikowe można wytwarzać różnymi sposobami. Wyjątkowo obiecująca metoda bazuje na jednoskładnikowych prekursorach, jednak ich racjonalne projektowanie i kontrola transformacji jest trudna z uwagi na mało poznaną relację struktury prekursora do właściwości materiału końcowego. Naukowcy z Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk (IChF PAN) i Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej (PW) odkryli, że w trakcie rozkładu termicznego jednego z takich prekursorów, alkoholu cynku, każdy etap wzrostu na drodze do nanokrystalicznego tlenku cynku (ZnO) jest poprzedzony kaskadą transformacji, w których pojawiają się nigdy wcześniej nieobserwowane rodnikowe klasterki ze stanami elektronowymi o prawie zerowej przerwie energetycznej. Procesy formowania się klasterów wielordzeniowych tego typu nie były dotychczas rozważane ani jako etapy pośrednie na drodze do wytworzenia półprzewodnikowej fazy tlenku cynku, ani jako źródło różnego rodzaju defektów w nanokryształach ZnO.

„Odkryliśmy, że alkoksylowe związki cynku, należące do jednej z badanych od ponad dekady grup prekursorów ZnO, ulegają pod wpływem temperatury wyjątkowym, dotychczas nieobserwowanym przemianom fizyko-chemicznym. Pierwotnie związek wyjściowy jest izolatorem, przy podgrzewaniu gwałtownie przekształca się do materiału o właściwościach przypominających przewodnik, a dalszy wzrost temperatury równie gwałtownie prowadzi do przemiany w półprzewodnik”, mówi dr Kamil Sokołowski (IChF PAN).

Kontrolowane wytwarzanie dobrze zdefiniowanych nanomateriałów pozostaje ogromnym wyzwaniem i jest kluczowe dla ich szerokiego zastosowania w nanotechnologii. Grupa prof. Lewińskiego (IChF PAN, PW) od wielu lat zajmuje się rozwijaniem efektywnych metod wytwarzania nanokrystalicznych form tlenku cynku, półprzewodnika o szerokich zastosowaniach w elektronice, przemysłowej katalizie, fotowoltaice czy fotokatalizie. Jednym z badanych podejść są metody bazujące na prekursorach jednoskładnikowych. Do zainicjowania przemian chemicznych nie są tu potrzebne dodatkowe związki, wystarcza sama temperatura. Cząsteczki prekursorów jednoskładnikowych w swojej strukturze zawierają bowiem wszystkie komponenty docelowego materiału.

„Zajmowaliśmy się grupą związków chemicznych o ogólnym wzorze $RZnOR$, jako wstępnie zaprojektowanymi jednoskładnikowymi prekursorami ZnO . Wspólną cechą ich budowy jest obecność w części centralnej kubicznego rdzenia $[Zn_4O_4]$ z narożami zajętymi naprzemiennie przez atomy cynku i tlenu, które są połączone z podstawnikami organicznymi R . Gdy podgrzewamy prekursor, części organiczne ulegają degradacji, a nieorganiczne rdzenie samoorganizują się, formując ostateczną postać nanomateriału”, wyjaśnia dr Sokołowski.

W opisywanym przypadku badany prekursor miał właściwości izolatora, z odpowiednikiem przerwy energetycznej szerokości około pięciu elektronowoltów. Podgrzewany, przekształcał się ostatecznie do półprzewodnika o przerwie energetycznej szerokości około 3 eV.

„Wyjątkowym wynikiem naszych badań było odkrycie, że w temperaturze zbliżonej do 300 °C związek skokowo przechodzi do stanu o zerowej przerwie energetycznej, w którym wykazuje właściwości elektronowe typowe raczej dla metali. Gdy temperatura wzrośnie mniej więcej do 400 stopni, przerwa energetyczna gwałtownie się rozszerza do szerokości charakterystycznej dla półprzewodników. Łącząc zaawansowane eksperymenty synchrotronowe z kwantowochemicznymi obliczeniami, ustaliliśmy wszystkie szczegóły tych unikalnych przemian”, mówi dr Adam Kubas (IChF PAN), który odpowiadał za część obliczeniową.

Pomiary spektroskopowe wykonano w ośrodku synchrotronowym Swiss Light Source w Paul Scherrer Institut w Villigen (Szwajcaria), używając metod rozwiniętych przez dr. hab. Jakuba Szlachetko (Instytut Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie) i dr. hab. Jacinto Sa (IChF PAN oraz Uppsala University). Materiał ogrzewano tu w komorze reakcyjnej, a następnie za pomocą rentgenowskiej wiązki synchrotronowej próbkowano jego strukturę elektronową. Aparatura pomiarowa pozwalała w czasie rzeczywistym (*in situ*) śledzić zachodzące transformacje.

Szczegółowe badanie *in situ* rozkładu alkoholanu cynku, wsparte symulacjami komputerowymi, ujawniło istnienie kaskadowych przemian fizyko-chemicznych, w tym związanych z formowaniem się wcześniej nieobserwowanych klastrów z zerową przerwą energetyczną.

“Z pomocą obliczeń ustaliliśmy, że proces termicznej dekompozycji zaczyna się od homolitycznego zerwania wiązań $Zn-C$ między atomami cynku a grupami organicznymi R . Pośrednie rodnikowe klastry mają tendencję do dimeryzacji za pomocą egzotycznych połączeń cynk-cynk. Następnie dochodzi do homolitycznego rozerwania wiązań $O-C$ między atomami tlenu a podstawnikami R , co skutkuje formowaniem się agregatów ZnO o rozmiarach subnanometrycznych. W kolejnym etapie samoorganizują się one do ostatecznej fazy nanokrystalicznej ZnO ”, mówi dr Kubas.

Patrząc z szerszej perspektywy, pełniejsze zrozumienie pochodzenia i charakteru defektów powstających na drodze do nanokrystalicznej fazy półprzewodnikowej ZnO ma kluczowe znaczenie dla lepszego zrozumienia relacji między strukturą a właściwościami w materiałach półprzewodnikowych.

Badania, sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki oraz grantu TEAM Fundacji na rzecz Nauki Polskiej współfinansowanego przez Unię Europejską, przyczynią się do opracowania precyzyjniejszych sposobów kontrolowania właściwości nanokrystalicznego tlenku cynku. Z mniejszymi lub większymi sukcesami właściwości te tłumaczono dotychczas za pomocą różnego typu defektów materiałowych. Z oczywistych względów w analizach nie uwzględniano jednak możliwości formowania się w materiale specyficznych rodników, odkrytych przez warszawskich naukowców.

Informacja prasowa inspirowana europejskim grantem Create (ERA Chair w ramach programu Horizon 2020).

Zakład Doświadczalny CHEMIPAN wdraża, produkuje i komercjalizuje specjalistyczne związki chemiczne do zastosowań m.in. w rolnictwie i farmacji. Instytut publikuje około 200 oryginalnych prac badawczych rocznie.

KONTAKT:

dr **Adam Kubas**
Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie
tel.: +48 22 3433356
email: akubas@ichf.edu.pl

dr **Kamil Sokołowski**
Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie
tel.: +48 22 3432076
email: ksokolowski@ichf.edu.pl

prof. dr hab. inż. **Janusz Lewiński**
Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
tel.: +48 22 3432076
email: jlewinski@ichf.edu.pl

PUBLIKACJE NAUKOWE:

1. „Hidden gapless states during thermal transformations of preorganized zinc alkoxides to zinc oxide nanocrystals”
J. Szlachetko, A. Kubas, A. M. Cieślak, K. Sokołowski, Ł. Mąkowski, J. Czapla-Masztafiak, J. Sá, J. Lewiński
Materials Horizons, 2018, 5, 905-911
DOI: 10.1039/C8MH00106E

POWIĄZANE STRONY WWW:

<http://www.ichf.edu.pl/>
Strona Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk.

<http://www.ichf.edu.pl/press/>
Serwis prasowy Instytutu Chemii Fizycznej PAN.

<http://www.ichfdlafirm.pl/>
Oferta Instytutu Chemii Fizycznej PAN skierowana do przedsiębiorców i przemysłu.

MATERIAŁY GRAFICZNE:

IChF181011b_fot01s.jpg

HR: http://ichf.edu.pl/press/2018/10/IChF181011b_fot01.jpg

Egzotyczny ciąg przemian powoduje, że jeden z prekursorów tlenku cynku, początkowo będący izolatorem, przy ok. 300 °C przechodzi do stanu o właściwościach typowych dla metali, a przy ok. 400 °C staje się półprzewodnikiem. (Źródło: IChF PAN)