

УДК 544.032.7

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СОСТАВ НАНОРАЗМЕРНОГО ZnO, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

А.В. Блинов, А.А. Кравцов, М.А. Ясная, А.Ю. Русанов, Е.В. Момот
ФГАОУ ВПО «Северо-Кавказский федеральный университет»
355009, Ставрополь, ул. Кулакова 2
blinov.a@mail.ru

Аннотация: Золь-гель методом осуществлен синтез наноразмерного оксида цинка. Исследована структура наноразмерного ZnO на стадии гелеобразования. Изучено влияние температуры прокаливания гелей ZnO на размер и полидисперсность наночастиц в образцах, на их фазовый состав и структуру. Проведена ИК-спектроскопия образцов наноразмерного оксида цинка.

Ключевые слова: наночастицы ZnO, золь-гель метод, ПЭМ, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия.

Введение

В последнее время существенно возрос интерес к получению и исследованию наноструктур ZnO [1, 2]. Это обусловлено тем, что по сравнению с другими полупроводниковыми материалами оксид цинка имеет более высокую энергию экситонного возбуждения, более устойчив к радиации и является многофункциональным материалом, обладающим пьезоэлектрическими, ферроэлектрическими и ферромагнитными свойствами. Оксид цинка – широкозонный ($E_g = 3,37$ эВ) полупроводниковый материал, перспективный для создания полупроводниковых лазеров и светодиодов в ультрафиолетовой (УФ) области спектра. Оксид цинка может применяться в солнечных элементах, пьезопреобразователях, а также в качестве каталитических частиц и сенсоров при определении молекулярного состава смеси газов и др.

Экспериментальная часть

Для синтеза наноразмерного оксида цинка золь-гель методом использовали цинксодержащую соль – $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$. В качестве осадителя – 25 % водный раствор аммиака $NH_3 \cdot H_2O$. Все растворы готовили с использованием дистиллированной воды (проводимость $3,25 \div 6,2$ мкСм).

Методика синтеза наноразмерного оксида цинка золь-гель методом состояла из следующих стадий: 1) растворение цинксодержащего прекурсора в дистиллированной воде; 2) синтез золя оксида цинка; 3) перевод золя в гель; 4) центрифугирование полученного геля и его отмывка дистиллированной водой; 5) просушка и прокаливание геля при определенной температуре.

Морфология поверхностных слоев наноразмерного оксида цинка изучалась с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM-1011, фирмы JEOL при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Фазовый состав и размеры наночастиц оксида цинка, полученного золь-гель методом, изучали методом порошковой дифрактометрии методом малоуглового рентгеновского рассеяния на приборе «МИНИЛАБ – 6» (ТУ 4276 – 005 – 57958183 – 07). Проведение анализа и подготовка препаратов осуществлялись согласно требованиям [3]. Идентификация дифрактограмм проводилась по методике [4]. Обработку спектров малоуглового рассеяния проводили с использованием специализированной программы GNOM.

Для исследования полученных образцов использовали ИК-спектрометр модели ФСМ 1201 с фурье-преобразованием. Возможности прибора позволяют проводить сканирование в широком спектральном диапазоне $400-4000\text{ см}^{-1}$ в ИК-области с малым шагом сканирования. Для съемки ИК-спектров нанокристаллических порошков *ZnO* изготавливали таблетки. Для этого $0,0008\text{ г ZnO}$ тщательно перемешивали с $0,1\text{ г KBr}$ в агатовой ступке и помещали в пресс-форму. Прессование проводили при давлении 6000 кгс/см^2 в течение 5 минут. Перед началом измерений снимали спектр холостой пробы (чистый *KBr*).

Результаты и их обсуждение

Гелеобразные образцы наноразмерного оксида цинка исследовались с помощью метода ПЭМ. На рис. 1 представлены полученные микрофотографии.

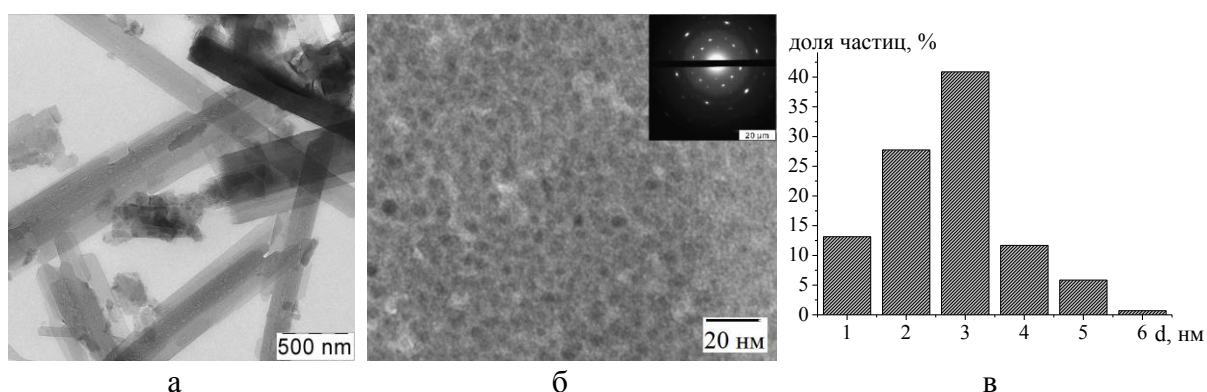


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ наноразмерного оксида цинка при различном увеличении и гистограмма распределения наночастиц по размерам на поверхности пластинки оксида цинка.

Анализ микрофотографий показал, что структура гелей оксида цинка представляет собой совокупность пластинок различной длины (от 0,4 до 20 мкм), ширины (от 100 до 250 нм) и толщины (от 5 до 15 нм). Увеличение разрешающей способности ПЭМ позволило исследовать поверхность отдельной пластинки. Как видно из рис. 1 б, поверхность пластинки равномерно покрыта наночастицами сферической формы с узким распределением по размерам, средний диаметр которых составляет 3 ± 2 нм. На рис. 1. приведена гистограмма распределения наночастиц по размерам. Расшифровка электронограмм показала, что на поверхности пластинок находятся наночастицы оксида цинка.

Для исследования влияния температуры прокаливания образцов наноразмерного ZnO на их фазовый состав и структуру был синтезирован ряд образцов, которые просушивали при $125^\circ C$, а затем прокаливали при температурах от 175 до $750^\circ C$. После высушивания все образцы подвергали рентгенофазовому анализу (РФА). Результаты РФА представлены на рис. 2.

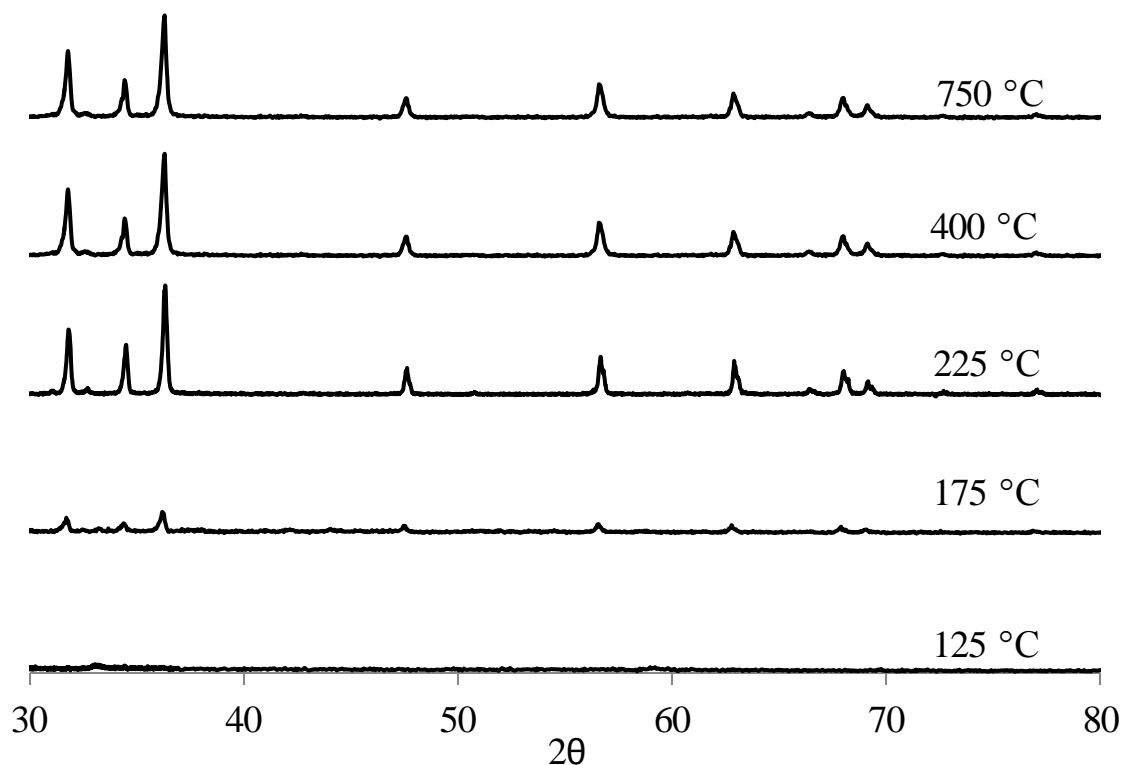


Рис. 2. Дифрактограммы образцов ZnO , прокаленных при различных температурах.

Как видно из рис. 2 на дифрактограммах образцов ZnO , прокаленных при различных температурах, присутствуют пики, характерные для оксида цинка в структуре типа вюрцита [4]. Кроме того при возрастании температуры прокаливания происходит увеличение интенсивности и

сужение пиков на дифрактограммах, что связано с увеличением размеров наночастиц ZnO вследствие разрушения структуры геля и агрегации частиц при спекании.

С целью определения среднего размера наночастиц ZnO и характера распределения наночастиц по размерам все образцы исследовались с помощью метода малоуглового рентгеновского рассеяния. На рис. 3. представлены гистограммы распределения наночастиц ZnO по размерам для исследуемых образцов по данным малоуглового рентгеновского рассеяния.

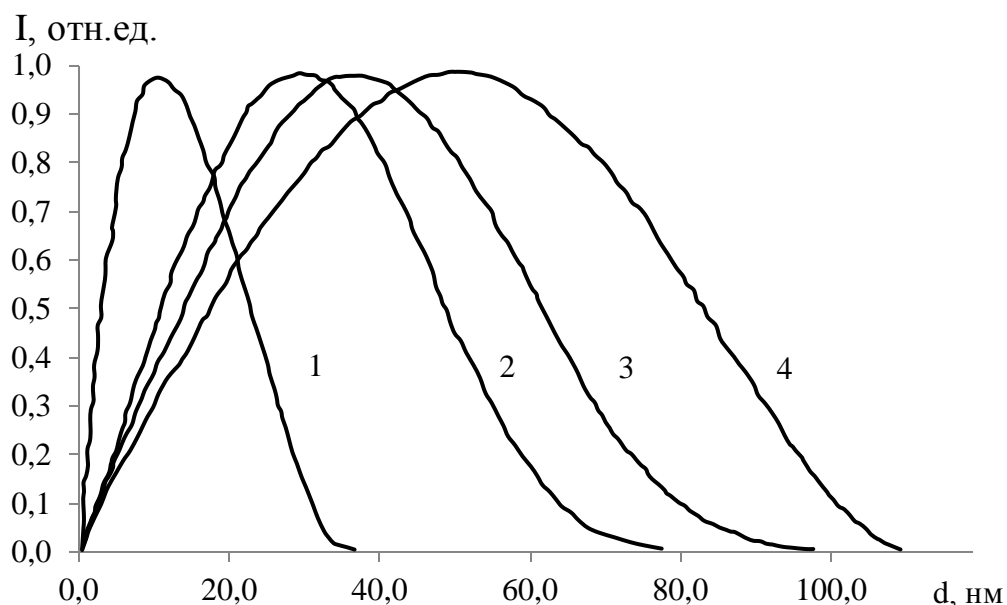


Рис. 3. Гистограммы распределения наночастиц ZnO по размерам по данным малоуглового рентгеновского рассеяния: 1 – 125 °С, 2 – 225 °С, 3 – 400 °С, 4 – 750 °С.

Анализ рис. 3. позволяет сделать вывод, что при возрастании температуры прокаливания происходит увеличение размеров наночастиц оксида цинка, а так же их полидисперсности. Данный факт подтвердился и обсуждался при исследовании образцов с помощью фотолюминесцентной спектроскопии и диффузного рассеяния света в работе [5].

На следующем этапе исследований были получены ИК-спектры образцов наноразмерного ZnO . На рис. 4. представлены ИК-спектры образцов наноразмерного оксида цинка, высушенных и прокаленных при температурах от 125 до 750 °С.

Расшифровка ИК-спектра образца наноразмерного оксида цинка, высушенного при температуре 125 °С, показала, что в образце присутствуют полосы поглощения, появление которых обусловлено наличием гидроксильных ($1020-1067\text{ см}^{-1}$) и ацетатных групп ($725, 1332,$

1400, 1550, 2880–2970 cm^{-1}), химически и физически адсорбированной воды (677, 877, 918, 1550, 3145–3435 cm^{-1}), а так же амино- (677, 877, 1550 cm^{-1}) и аквакомплексов (677, 877, 918 cm^{-1}) цинка $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ и $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ [6-10].

Дальнейший анализ рис. 4. показал, что с увеличением температуры просушки образцов в данном температурном интервале в ИК-спектрах наблюдаются изменения поглощения как в области валентных (2800–3900 cm^{-1}), так и в области деформационных (4000–900 cm^{-1}) колебаний.

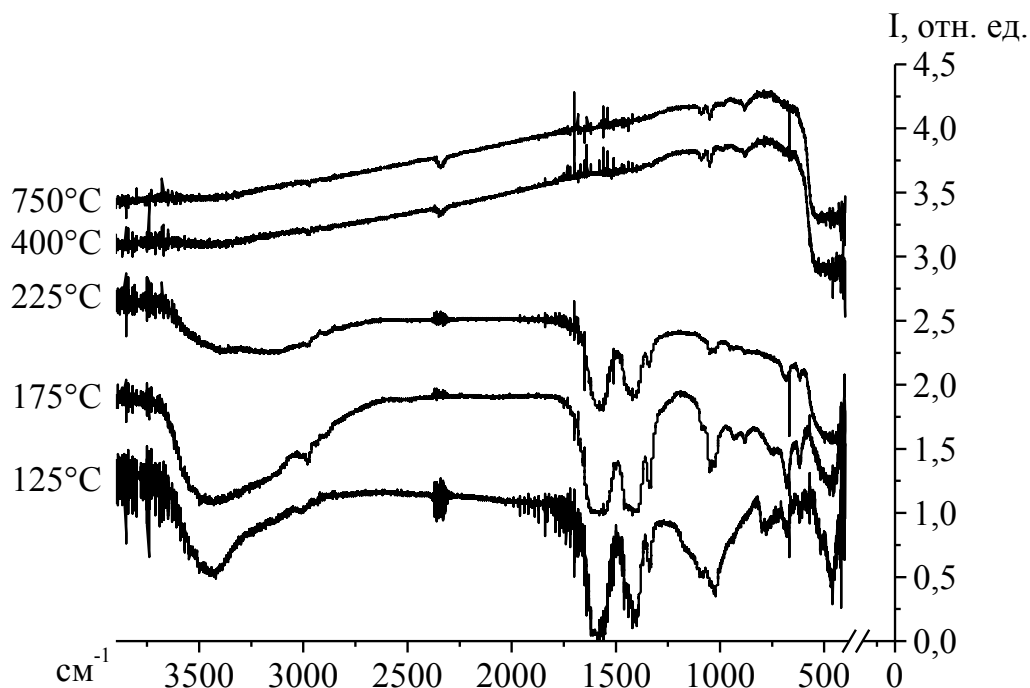


Рис. 4. ИК-спектры образцов наноразмерного оксида цинка прокаленных при различных температурах.

В области деформационных колебаний в ИК-спектре образца наноразмерного ZnO , высушенного при 125 °С, наблюдается широкая полоса при $\nu=800\div 1250 \text{ cm}^{-1}$ с максимумами поглощения на 1020, 1045 и 1067 cm^{-1} , которая значительно сужается ($950\div 1100 \text{ cm}^{-1}$) с потерей интенсивности у образца, высушенного при 175 °С, и практически отсутствует у образца, высушенного при 225 °С. Так как поглощение в этой области ИК-спектра обусловлено деформационными колебаниями связи $\text{Zn}-\text{O}-\text{H}$, то можно заключить, что полное разложение гидроксида цинка происходит при температурах просушки выше 175 °С. Также в области деформационных колебаний присутствуют полосы, обусловленные наличием амино- и аквакомплексов цинка, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ и $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, соответственно. Интенсивность этих полос падает практически до нуля при достижении температуры просушки 175 °С, при которой

происходит полное разрушение этих комплексов. В ИК-спектре образца наноразмерного ZnO , прокаленного при $225\text{ }^{\circ}\text{C}$, в области деформационных колебаний присутствуют только три явно выраженные интенсивные полосы с максимумами поглощения на 1332 , 1400 и 1550 см^{-1} , наличие которых обусловлено присутствием карбоксилатного аниона, прочно адсорбировавшегося на поверхностных вакансионных дефектах наночастиц ZnO .

В области валентных колебаний в ИК-спектрах образцов наноразмерного оксида цинка, высушенных при температурах от 125 до $225\text{ }^{\circ}\text{C}$, наблюдается постепенное понижение интенсивности полос с максимумами на $\nu=3400\text{ см}^{-1}$ и $\nu=3140\text{ см}^{-1}$, что говорит о снижении концентрации воды в геле. Также изменяется и тип связывания молекул воды. Так у образца наноразмерного оксида цинка, высушенного при $125\text{ }^{\circ}\text{C}$, превалирует полоса на 3400 см^{-1} , появление которой обусловлено наличием олигомерно- или димерносвязанных молекул воды, то есть воды, находящейся в порах геля. Дальнейшее увеличение температуры просушки до $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к незначительному уменьшению интенсивности этой полосы и увеличению интенсивности полосы на 3140 см^{-1} , наличие которой обусловлено присутствием молекул воды, связанной с карбоксилатным анионом. У образца наноразмерного ZnO , высушенного при $225\text{ }^{\circ}\text{C}$, наблюдается еще большее понижение интенсивности полос на 3400 и 3140 см^{-1} и относительное выравнивание интенсивности этих полос. Данный факт позволяет сделать вывод, что вода, находящаяся в порах геля, испаряется при более низких температурах, чем вода, адсорбированная на поверхности наночастиц и связанная с карбоксилатным анионом.

При температурах прокалывания выше $225\text{ }^{\circ}\text{C}$ полосы валентных колебаний связи $-O-H$ полностью отсутствуют, что говорит о полном удалении молекул воды из пор геля и с поверхности наночастиц ZnO .

В ИК-спектрах образцов наноразмерного ZnO , прокаленных при температурах $400\div 750\text{ }^{\circ}\text{C}$, наблюдается только одна явно выраженная полоса с максимумом на 450 см^{-1} , появление которой в спектре связано с колебаниями связи $Zn-O$.

Заключение

Осуществлен синтез наноразмерного оксида цинка золь-гель методом. По результатам исследования зависимости фазового состава и структуры оксида цинка от температуры сушки установлена оптимальная температура, при которой происходит разложение гидроксида цинка до оксида цинка, удаление воды и остатков уксусной кислоты, при этом частицы ZnO сохраняют нанометровые размеры.

По результатам малоуглового рентгеновского рассеяния получены данные о распределениях по размерам наночастиц ZnO , выявлена их зависимость от температуры прокаливания.

Проведена детальная расшифровка ИК-спектров, сделаны выводы по изменению состава, строения и структуры в зависимости от температуры прокаливания оксида цинка.

Библиографический список:

1. **Anuragudoma, P.** Zinc oxide nanoparticles via an aqueous acetate-succinate gelation method / P. Anuragudoma // Proceeding - Science and Engineering: Science and Engineering Symposium 4-th International Science, Social Science, Engineering and Energy Conference 2012. – 2013. – P. 576-581.
2. **Sharma, A.** Effect of surface groups on the luminescence property of ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel route / A. Sharma, B.P. Singh, S. Dhar, A. Gondorf, M. Spasova // Surface Science Letters. – 2012. – V. 606. – I. 3-4. – P. L13-L17.
3. **Миркин, Л.И.** Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. – М.: Физматгиз, 1961. – 654 с.
4. **Липсон, Г.** Интерпретация порошковых рентгенограмм / Г. Липсон, Г. Стипл. – М.: Мир, 1972. – 350 с.
5. **Вакалов, Д.С.** Эффект размерного квантования в наночастицах ZnO , полученных золь-гель методом / Д.С. Вакалов, С.О. Крандиевский, Д.П. Валухов, Е.А. Бондаренко, Л.В. Михнев, М.А. Ясная, А.В. Блинов // Вестник Северо-Кавказского Государственного Технического Университета. – 2012. – № 4(33). – С. 11-14
6. **Накамото, К.** ИК-спектры и спектры-КР неорганических и координационных соединений: учебное пособие / К. Накамото. – М.: МИР, 1991. – 536 с.
7. **Наканиси, К.** Инфракрасные спектры и строение органических соединений: практическое руководство / К. Наканиси. – М.: МИР, 1962. – 220 с.
8. **Hammad, T.M.** Binding agent affect on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles / T.M. Hammad, J.K. Salem, R.J. Harrison // e-Journal Reviews on Advanced Materials Science. – 2009. – V. 22. – № 1-2. P. 74-80.
9. **Deepti, K.** Precursor-controlled synthesis of hierarchical ZnO nanostructures, using oligoaniline-coated Au nanoparticle seeds / D. Krishnan, T. Pradeep // Journal of Crystal Growth. – 2009. – V. 311. – I. 15. – P. 3889-3897.
10. **Bagheri, S.** Facile synthesis of nano-sized ZnO by direct precipitation method / S. Bagheri, K.G. Chandrapa, S. Bee Abd Hamid // Der Pharma Chemica. – 2013. – V. 5. – I. 3. – P. 265-270.