

Б.Д. НЕЧИПОРУК,<sup>1</sup> О.Ф. КОЛОМИС,<sup>2</sup> Б.П. РУДИК,<sup>3</sup> В.В. СТРЕЛЬЧУК,<sup>2</sup>  
М.В. МОРОЗ,<sup>3</sup> В.О. МИСЛІНЧУК,<sup>1</sup> Б.А. ТАТАРИН<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Рівненський державний гуманітарний університет

(Вул. Пластова, 31, Рівне 33028)

<sup>2</sup> Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України

(Просп. Науки, 41, Київ 03028)

<sup>3</sup> Національний університет водного господарства і природокористування

(Вул. Соборна, 11, Рівне 33028; e-mail: b.p.rudyk@npuwt.edu.ua)

<sup>4</sup> Волинський національний університет імені Лесі Українки

(Просп. Волі, 13, Луцьк 43025)

## ОПТИЧНІ ТА СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОПОРОШКІВ СПОЛУК СВИНЦЮ, ОТРИМАНИХ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИМ МЕТОДОМ

УДК 539

*Досліджено вплив температури та складу електроліту на процес отримання нанопорошків сполук свинцю електролітичним методом з використанням свинцевих електродів. Проведено рентгеноструктурні дослідження, результати яких було використано для визначення складу отриманих зразків та розмірів нанокристалів за допомогою формули Дебая–Шеррера. Обговорюються можливості утворення оксидів свинцю і карбонату свинцю при використанні електролітичного методу отримання наночастинок. Показано, що незалежно від температури електроліту отримуються нанокристали оксиду і карбонату свинцю. Результати рентгеноструктурних досліджень цих зразків порівнюються з результатами комбінаційного розсіювання світла (КРС). Проведено аналіз смуг фотолюмінесценції сформованих сполук.*

*Ключові слова:*  $\alpha$ - і  $\beta$ -оксид свинцю, карбонат свинцю, рентгеноструктурні дослідження, розміри наночастинок, формула Дебая–Шеррера, комбінаційне розсіювання світла, фотолюмінесценція.

### 1. Вступ

Свинець відноситься до хімічних елементів із відносно великою атомною масою, тому давно використовується для виготовлення елементів захисту від радіоактивного та рентгеновського випромінювання, як матеріал захисних контейнерів для зберігання та транспортування радіоактивних матеріалів, оксиди свинцю традиційно використовуються при виробництві радіаційно стійких сортів скла та

ситалів. Незважаючи на токсичність свинцю [1], він та його сполуки широко використовуються у напівпровідниковій електроніці.

З середини 90-х рр. минулого століття спостерігається постійне зростання інтересу дослідників-матеріалознавців до напівпровідникових матеріалів саме у наноструктурованому вигляді, оскільки властивості останніх можуть суттєво відрізнятися від об'ємних матеріалів [2, 3], що відкриває нові горизонти застосування для цих матеріалів.

Наночастинки на основі PbO використовуються у ролі функціональних матеріалів у різноманітних датчиках, як матеріал електродів елементів живлення, літєвих акумуляторів [4], паливних комірок, як ефективні багаторазові каталізатори, барвники та люмінофори [5–7].

Межі застосування PbO розширює наявність двох поліморфних фаз  $\alpha$ -PbO та  $\beta$ -PbO, що мають відмінні структурні та оптичні властивості. Низькотемпературна фаза  $\alpha$ -PbO має ширину заборо-

Цитування: Нечипорук Б.Д., Коломис О.Ф., Рудик Б.П., Стрельчук В.В., Мороз М.В., Мислінчук В.О., Татарин Б.А. Оптичні та структурні властивості нанопорошків сполук свинцю, отриманих електролітичним методом. *Укр. фіз. журн.* **69**, № 5, 349 (2024).

Citation: Nechiporuk B.D., Kolomys O.F., Rudyk B.P., Strelchuk V.V., Moroz M.V., Myslinchuk V.O., Tataryn B.A. Optical and structural properties of nanopowders of lead compounds obtained by the electrochemical method. *Ukr. J. Phys.* **69**, No. 5, 349 (2024). <https://doi.org/10.15407/ujpe69.5.349>.

неної зони у  $E_g = 1,92$  еВ, що дає можливість використовувати  $\alpha$ -PbO у фотовольтаїці [3]. За температури, вищої за  $490^\circ\text{C}$  відбувається перехід від тетрагонального  $\alpha$ -PbO до орторомбічного  $\beta$ -PbO з  $E_g = 2,7$  еВ, що може використовуватися як один з компонентів струмопровідного прозорого покриття оптоелектронних пристроїв [2].

PbO є фотоактивним напівпровідниковим матеріалом, поєднання люмінесцентних властивостей та радіаційної стійкості створює перспективи для реалізації безпосередніх візуалізаторів рентгенівських зображень, інших перспективних типів сенсорів, що відіграє важливу роль як у наукових [8], так і медичних застосуваннях, наприклад, побудова  $2D - 3D$  масиву детекторів рентгенівського випромінювання для комп'ютерної томографії високої роздільної здатності (мікro-СТ) на основі аморфного PbO [2].

Як відомо, напівпровідники у наноструктурованому вигляді отримують різноманітними методами, котрі мають як переваги, так і обмеження: лазерне газофазне напилення, молекулярно-пучкова епітаксія, синтез в колоїдних розчинах, гідротермальний синтез, хімічне та електрохімічне осадження, механохімічне дроблення, термічне/магнетронне напилення тощо [2, 3].

У процесі отримання наноструктур та наноматеріалів, окрім самої технології, велике значення має розробка та впровадження способів дослідження та контролю розмірних та структурних характеристик для отримання продукту необхідної якості. Основними методами вивчення дисперсності частинок є неруйнуючі оптичні дослідження (ФЛ, КРС), рентгеноструктурний аналіз [9, 10].

Метою даної роботи було отримання наночастинок оксиду свинцю електролітичним методом та дослідження впливу параметрів синтезу на оптичні та структурні властивості.

## 2. Напівпровідники та діелектрики

Нанопорошки сполук свинцю було отримано електролітичним методом у відкритому скляному електролізері з свинцевими електродами. Для живлення електролізера використовували стабілізоване джерело постійного струму (0–15 В, 0–5 А). Електролітом (для різних серій дослідів) слугував розчин солей у дистильованій воді: натрій хлорид (NaCl) і натрій карбонат ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), хімічна

чистота реактивів – не нижче ч.д.а. Концентрація солей у електроліті становила: для серії Pb-1, Pb-4, Pb-5 – 0,625 г/л (NaCl), у випадку Pb-6 – 6,25 г/л ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Процес синтезу для серії Pb-1, Pb-4, Pb-5 проводили при варіюванні температури електроліту від кімнатної до  $100^\circ\text{C}$ , для зразків серії Pb-6 – лише за температури у  $20^\circ\text{C}$ .

Тривалість процесу синтезу нанокристалів становила 3 год для кожного зразка, густина струму у електролітичній комірці становила  $j = 1,3 \times 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>. Для рівномірного використання матеріалу електродів здійснювали реверс напрямку постійного струму через 30 хв. Після закінчення синтезу, електроліт фільтрували за допомогою паперового фільтра, отриманий порошок промивали п'ятикратним об'ємом дистильованої води. Зразки висушували на повітрі за кімнатної температури.

Рентгенівські дослідження здійснено на дифрактометрі ДРОН-4 з використанням  $\text{CuK}_\alpha$  випромінювання за кімнатної температури. Сканування дифрактограм виконано за схемою Бреґґа–Брентано ( $\theta - 2\theta$ ). Анодна напруга і сила струму становили 41 кВ і 21 мА, відповідно. Крок сканування дифрактограми  $0,05^\circ$ , час експозиції становив 5 с.

З метою детального аналізу експериментальних дифрактограм кожний експериментальний рефлекс був апроксимований функцією Гауса, в результаті чого була отримана така інформація: кутове положення ( $2\theta$ ), півширина (ширина на половині висоти) ( $\omega$ ), інтегральна інтенсивність ( $I$ ). Отримані результати використовувалися для характеристики складу і розрахунку розмірів нанокристалів.

Дослідження спектрів мікро-КРС та мікро-ФЛ досліджуваних порошків проводилися у геометрії зворотного розсіювання на потрійному спектрометрі Horiba Jobin-Yvon T64000, оснащеного мікроскопом Olympus BX41. В ролі джерела збудження КРС спектрів використовувалося випромінювання Ar-Kr лазера з довжиною хвилі 488,0 нм (2,54 еВ), яке фокусувалося за допомогою  $50^\times$  оптичного об'єктива на поверхні зразка у пляму діаметром  $\sim 1-2$  мкм. Збудження спектрів ФЛ здійснювалося He-Cd лазером з довжиною хвилі 325 нм (3,81 еВ). Сигнали реєструвалися охолоджуваною елементами Пельтьє ПЗС-матрицею.

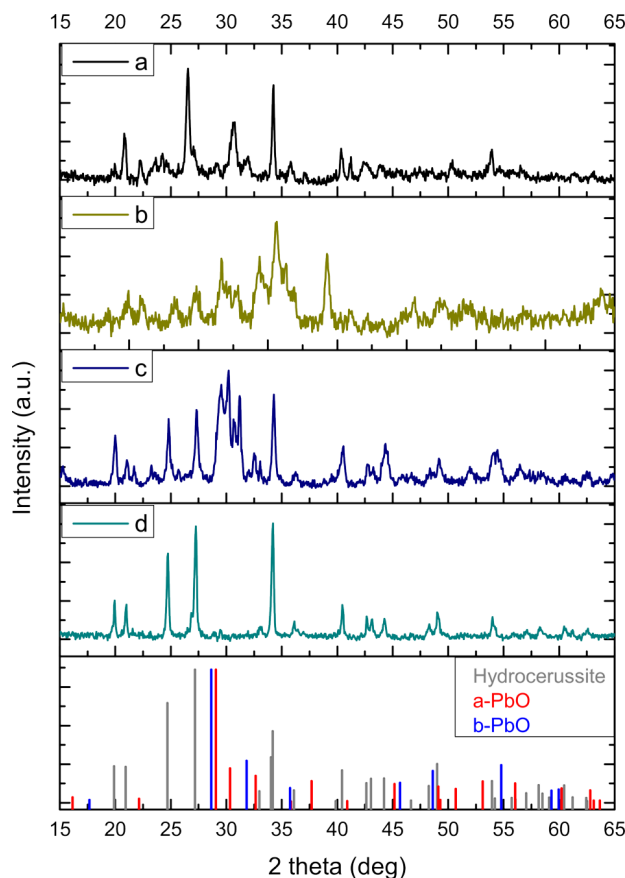
### 3. Результати дослідження

В роботах [11, 13] було показано, що при спробі тримати сульфід кадмію і оксид цинку електролітичним методом за кімнатної температури електроліту, окрім цих нанокристалів, також синтезуються сполуки карбонату кадмію і карбонату цинку (гідроцинкіт,  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ ). Тому, у цій роботі автори отримали контрольний зразок при використанні електроліту з високою концентрацією карбонат-іонів на основі карбонату натрію, дифрактограма якого показана на рис. 1, *d*. Використовуючи відомі міжплощинні відстані для карбонату свинцю і формулу Вульфа-Брегга:

$$2d \sin \theta = k\lambda,$$

де  $d$  – міжплощинна відстань;  $\theta$  – кут дифракції;  $k$  – порядок дифракційного максимуму;  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, було розраховано кутові положення рефлексів  $2\theta$ . Експериментальні характеристики рефлексів порівнювалися з розрахунками і даними з БД PDF-2 та [14, 15]. Було встановлено, що дифрактограма (рис. 1, *d*) зразка, отриманого із надлишком карбонат-іонів, відповідає рентгенівському стандарту одного з карбонатів свинцю – гідроцеруситу (Hydrocerussite),  $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ , що відноситься до тригональної системи, просторова група  $R\bar{3}m$  (№166).

На рис. 1 наведені експериментальні дифрактограми зразків, отриманих електролітичним методом за різних температур електроліту. Отримані дифрактограми були нормовані за піковою інтенсивністю рефлексу із кутовим положенням  $2\theta = 27,20^\circ$ . З рис. 1 видно, що на всіх дифрактограмах присутні рефлекси, характерні для карбонату свинцю. Це означає, що при використанні електроліту на основі NaCl отримується суміш оксидів та карбонатів свинцю незалежно від температури синтезу. Діоксид вуглецю для утворення карбонату свинцю входить до газів, розчинених у дистильованій воді, котра використовується для приготування електроліту, також  $CO_2$  може надходити до електроліту в процесі синтезу з повітря, оскільки використовується відкрита електролітична комірка. За інших умов синтезу можливе утворення інших карбонатів свинцю, це питання потребує подальшого детального дослідження.

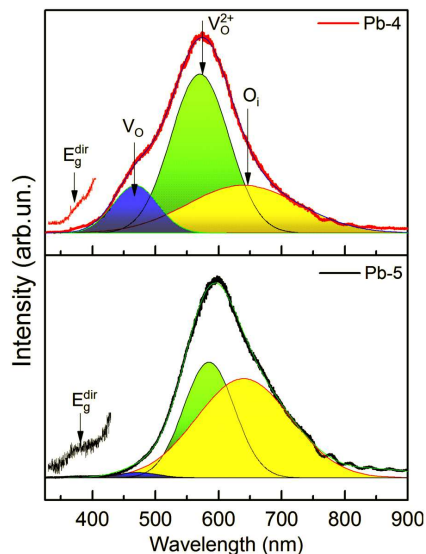


**Рис. 1.** Рентгенівські дифрактограми зразків та рентгенівські стандарти гідроцеруситу,  $\alpha$ -PbO і  $\beta$ -PbO. Параметри синтезу: електроліт NaCl, температура  $24^\circ C$  (*a*); електроліт NaCl, температура  $60^\circ C$  (*b*); електроліт NaCl, температура  $98^\circ C$  (*c*); електроліт  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ , температура  $20^\circ C$  (*d*)

Відомо [3, 7], що оксид свинцю існує в двох модифікаціях: низькотемпературній тетрагональній ( $\alpha$ -PbO) і високотемпературній орторомбічній ( $\beta$ -PbO). Індексацию рефлексів оксидів проводили подібно, як це зроблено для карбонату свинцю. Порівняння експериментальних, розрахункових значень  $2\theta$  і даними з БД PDF-2 та [3, 7, 15] показало, що у зразках присутні обидві модифікації оксидів.

Дифрактограма зразка, отриманого за температури  $24^\circ C$ , крім рефлексів, характерних для карбонату свинцю, містить рефлекси оксиду свинцю, найбільш інтенсивні з яких знаходяться в діапазоні кутів  $2\theta$ :  $27,70^\circ - 33,60^\circ$ .

Відомо, що інтегральна інтенсивність дифракційних максимумів при використанні дифра-



**Рис. 2.** Спектри мікро-ФЛ порошоків PbO та результат апроксимації смуги ФЛ гаусовими контурами,  $\lambda_{\text{exc}} = 325,0$  нм,  $T = 300$  К

**Результати визначення розмірів нанокристалів досліджуваних зразків методом Дебая–Шеррера**

Зразок	Електроліт	$t$ синтезу, °C	$D$ , нм		
			PbCO <sub>3</sub>	$\alpha$ -PbO	$\beta$ -PbO
Pb-4	NaCl	24	34	17	20
Pb-5	NaCl	60	29	21	21
Pb-1	NaCl	98	27	36	30
Pb-6	NaCO <sub>3</sub>	20	66	–	–

ктометра з плоским зразком описується рівнянням [12]:

$$I = I_0 \frac{e^4 \lambda^3 l}{32\pi m^2 c^4 R} \frac{N^2}{2\mu} PLG p |F|^2,$$

де  $I_0$  – інтенсивність падаючого рентгенівського випромінювання,  $e$  – елементарний заряд,  $m$  – маса електрона,  $\lambda$  – довжина рентгенівського випромінювання,  $l$  – довжина шляху відбитого променя в лічильнику,  $c$  – швидкість світла,  $R$  – радіус гоніометра,  $N$  – число елементарних комірок в одиниці об’єму,  $\mu$  – лінійний коефіцієнт поглинання,  $PLG$  – кутовий множник,  $p$  – фактор повторюваності,  $|F|$  – модуль структурної амплітуди.

До формули інтегральної інтенсивності рентгенівських рефлексів входить об’єм досліджувано-

го зразка, при незмінності інших величин, інтегральна інтенсивність рефлексу буде визначатися саме об’ємним вмістом відповідної фази, тому інтегральна інтенсивність рефлексів збільшується при збільшенні об’єму компонентів.

У нашому випадку, для зразків, отриманих при зростанні температури синтезу (рис. 1, *a–c*), спостерігається ріст відносної інтенсивності рефлексів з цієї кутової області, що свідчить про збільшення об’ємного вмісту оксидів свинцю в досліджуваних зразках.

Отримані результати при обробці експериментальних дифрактограм використовувалися для розрахунку розмірів нанокристалів з використанням формули Дебая–Шеррера [16]:

$$D = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta},$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання;  $\beta$  – півширина рефлексу;  $\theta$  – кут дифракції. Значення півширини  $\beta$  обчислено за формулою:

$$\beta = \sqrt{\beta_1^2 - \beta_2^2},$$

де  $\beta_1$  – експериментальне значення півширини рентгенівського рефлексу;  $\beta_2$  – інструментальне значення півширини рентгенівського рефлексу.

Інструментальне значення півширини рентгенівських рефлексів визначалося на основі аналізу рентгенівських дифрактограм еталонних порошоків кремнію і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, які були отримані за таких самих умов. Результати визначення розмірів нанокристалів досліджуваних зразків методом Дебая–Шеррера наведені в таблиці.

З аналізу результатів обрахунків, наведених у таблиці, видно, що у випадку застосування електроліту на основі NaCl, з підвищенням температури синтезу від 24 °C до 98 °C, розміри  $D$  отриманих наночастинок карбонату свинцю зменшуються – від 34 нм до 27 нм, відповідно. Для нанокристалів оксиду свинцю спостерігається зростання – від 17 нм до 36 нм (для  $\alpha$ -PbO) та від 20 нм до 30 нм (для  $\beta$ -PbO) за тих самих умов. Варто відзначити, що визначені розміри нанокристалів обох модифікацій  $\alpha$ -PbO та  $\beta$ -PbO є близькими (різниця всього у кілька нм).

На рис. 2 показані спектри фотолюмінесценції (ФЛ) синтезованих порошоків PbO Pb-4 та Pb-6 (спектри отримані за кімнатної температури). У

ФЛ спектрах обох зразків присутні: слабка смуга випромінювання при 468 нм, інтенсивна смуга при 570 нм та широка смуга випромінювання з максимумом при 640 нм. Реєстрація смуги синього випромінювання при 468 нм вказує на існування значної кількості іонів свинцю  $Pb^{2+}$  у міжвузельному стані  $I_{Pb}$  [17, 18]. Смуга при 570 нм зумовлена наявністю значної кількості кисневих вакансій, зосереджених зазвичай на поверхні мікрочастинок оксиду свинцю, і є результатом рекомбінації між дірками, що захоплені поверхневими дефектами, та електронами, захопленими двічі іонізованою вакансією кисню ( $V_{O_2^+}$ ) [17, 18]. Смугу в оранжево-червоній області спектра з максимумом при 640 нм, відносять до міжвузельного кисню у структурі  $PbO$  [18]. Зі спектрів ФЛ, наведених на рис. 2, видно, що для зразків Pb-4 і Pb-5 наявний перерозподіл інтенсивностей між смугами випромінювання власних дефектів. Так, у зразку Pb-5 спостерігається зменшення інтенсивності смуги, пов'язаної із міжвузельним свинцем, з одночасним зростанням кількості міжвузельного кисню, останнє може бути зумовлене збільшенням температури синтезу.

Крім того, у спектрі ФЛ присутня дуже слабка смуга випромінювання при 385 нм, яка зумовлена випромінювальною рекомбінацією локалізованих екситонів, зв'язаних на нейтральних донорах і (або) акцепторах. Як повідомлялося раніше [3], монооксид  $PbO$  є напівпровідником з шириною непрямої забороненої зони у 1,92 еВ (1,82 еВ – у [19]). Ширина прямої забороненої зони становить 3,21 еВ [19, 20]. Слабка інтенсивність ультрафіолетової смуги, зумовленою прямозонними переходами та зростання інтенсивності дефектної смуги свідчить про збільшення концентрації власних точкових дефектів. Відмінність в інтенсивності смуг дефектного випромінювання може бути зумовлена зміною розмірів мікрочастинок порошків  $PbO$ , що призводить до зростання поверхні і, відповідно, збільшення концентрації поверхневих центрів безвипромінювальної рекомбінації [21].

Як відомо [22–24], у залежності від температури, тиску чи умов синтезу  $PbO$  може існувати в різних поліморфних формах: тетрагональна стабільна модифікація ( $\alpha$ - $PbO$ ) та орторомбічна модифікація ( $\beta$ - $PbO$ ), яка метастабільна при кімнатній температурі.  $\beta$ - $PbO$  може бути трансформований із  $\alpha$ - $PbO$  при підвищенні тиску через про-

міжну ромбічну  $\gamma$ - $PbO$  фазу [25]. Тому, з метою дослідження структурної і кристалічної якості та поліморфної форми синтезованих порошків  $PbO$  було проведено вимірювання їх коливних спектрів методами комбінаційного розсіювання світла.

Відповідно до теорії груп, монокристалічний  $\alpha$ - $PbO$  належить до просторової групи  $P4/nmm$  ( $D_{4h}^7$ ). Елементарна комірка складається з 4-х атомів (дві формульні одиниці  $PbO$ ), має  $3 \times 4 = 12$  фононних мод, з них три – акустичні, а дев'ять – оптичні коливальні моди [26]:

$$\Gamma_{\alpha-PbO} = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + 2E_g + A_{1u} + A_{2u} + B_{2u} + 2E_u.$$

Дві моди –  $A_{2u}$  і  $E_u$  є активними в ІЧ спектрі, у спектрах КРС проявляються 4 коливні моди –  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  і  $2E_g$ .

Орторомбічний  $\beta$ - $PbO$  належить до просторової групи  $Pbcm$  ( $D_{2h}^{11}$ ), що має чотири формульні одиниці в елементарній комірці, існує  $3 \times 8 = 24$  фононних мод, з них три – акустичні, та 21 оптична коливна мода [26]:

$$\Gamma_{\beta-PbO} = 3B_{2u} + 4B_{1g} + 4A_g + 2B_{2g} + 3B_{3u} + 2A_u + B_{1u} + 2B_{3g}.$$

Для  $\beta$ - $PbO$  в ІЧ спектрах активними є  $3B_{2u}$ ,  $3B_{3u}$  і  $B_{1u}$  коливні моди, у той час, як в спектрах КРС проявляються  $4B_{1g}$ ,  $2B_{2g}$ ,  $2B_{3g}$  і  $4A_g$  коливні моди.  $2A_u$  коливні моди є так званіми “німими модами”, тобто не проявляються в ІЧ та КРС спектрах [27], [28].

На рис. 3 наведено спектри мікро-КРС порошків Pb-4 і Pb-5, отримані при слабкому рівні потужності оптичного збудження ( $P = 50$  кВт/см<sup>2</sup>). У спектрі КРС зразка Pb-4 реєструються ряд фононних смуг: зокрема смуги при 70, 141, 285 та 381 см<sup>-1</sup>, котрі відповідають  $B_{1g}$  фононній моді орторомбічного  $\beta$ - $PbO$ ; смуги при 86 і 355 см<sup>-1</sup> пов'язані з  $B_{2g}$  модами; слабка і широка смуга при 168 см<sup>-1</sup> приписується  $B_{3g}$  моді, слабка смуга при 97 і 279 см<sup>-1</sup> пов'язують з  $A_g$  коливною модою [28].

У спектрі КРС зразка Pb-4 на додаток до вище перерахованих смуг спостерігається мода  $\alpha$ - $PbO$  при 84 см<sup>-1</sup>, яка відповідає  $A_g$  коливанням, та смуга коливань  $B_{2u}$  з положенням при 337 см<sup>-1</sup>, які є досить близькими з  $B_{2g}$  смугами  $\beta$ - $PbO$  (поблизу 86 та 355 см<sup>-1</sup>) [27], [28].

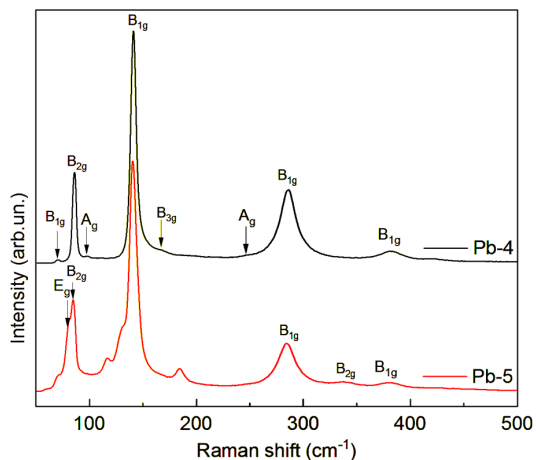


Рис. 3. Спектри КРС порошків Рb-4 та Рb-5.  $\lambda_{\text{exc}} = 488,0$  нм.  $T = 300$  К

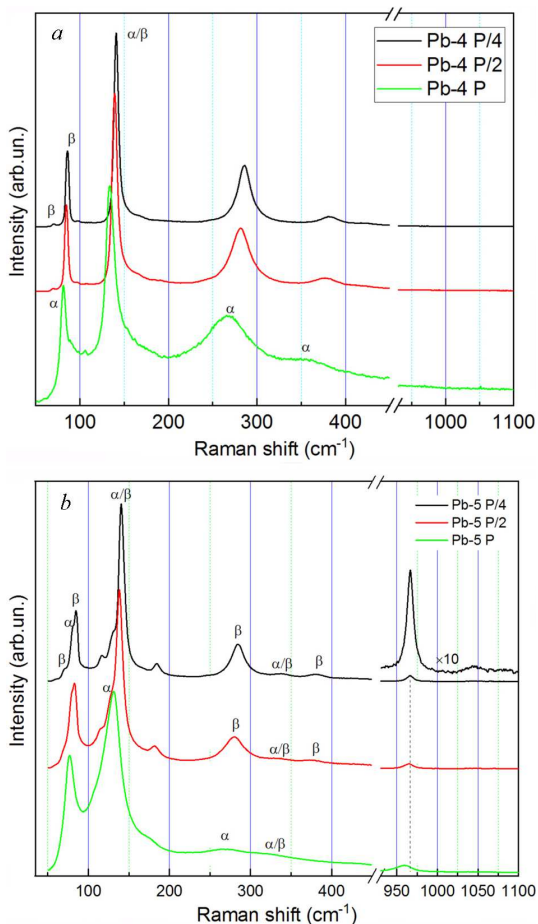


Рис. 4. Спектри КРС порошків Рb-4 (а) та Рb-5 (б) при зміні потужності оптичного збудження від 50 кВт/см<sup>2</sup> (Р), до 200 кВт/см<sup>2</sup> (Р/4).  $\lambda_{\text{exc}} = 488,0$  нм.  $T = 300$  К

Природа смуг 116, 131 та 184  $\text{cm}^{-1}$  є невідомою, але вони найімовірніше пов'язані із смугами розсіювання наночастинок карбонату свинцю. У роботі [28] автори досліджували природні кристали  $\text{PbCO}_3$ , для яких виявили смуги КРС з досить близькими значеннями частотного положення. Дійсно, результати рентгеноструктурного аналізу свідчать про наявність карбонату свинцю у досліджуваних зразках. Невідомі фононні смуги, описані у [29], ймовірно мають схожу природу, водночас це питання вимагає подальших досліджень.

Підвищення потужності оптичного збудження у 2 та 4 рази до 100 і 200  $\text{kW/cm}^2$  відповідно призводить до зміни форми, півширини і положення основних коливних смуг порошкоподібних зразків (рис. 4), що може свідчити про перехід від нестабільного при кімнатній температурі орторомбічного  $\beta\text{-PbO}$  до стабільного тетрагонального  $\alpha\text{-PbO}$ . При цьому спостерігається зсув найбільш інтенсивної смуги  $B_{1g}$  в спектрах обох зразків від 140 до 131  $\text{cm}^{-1}$  (для Рb-5) та від 141 до 134  $\text{cm}^{-1}$  (для зразка Рb-4).

Співвідношення частот, що спостерігається між смугами КРС для фази  $\beta\text{-PbO}$  з положенням при 286  $\text{cm}^{-1}$  та смуги з максимумом при 337  $\text{cm}^{-1}$  для фази  $\alpha\text{-PbO}$  [27], є хорошим показником для визначення фазової суміші досліджуваного матеріалу. Це співвідношення може бути використано для отримання якісної інформації про фазовий склад досліджуваних зразків. Варто зазначити, що крім основних коливних смуг  $\alpha(\beta)\text{-PbO}$  у спектрі КРС зразка Рb-5 спостерігаються додаткові смуги у височастотній області спектра: інтенсивна смуга при 966  $\text{cm}^{-1}$  та слабка широка смуга при 1044  $\text{cm}^{-1}$ , пов'язані з розсіюванням карбонату свинцю [28].

#### 4. Висновки

У роботі продемонстровано простий та ефективний метод електролітичного синтезу з відкритою коміркою наночастинок РbО двох різних модифікацій ( $\alpha\text{-PbO}$ ,  $\beta\text{-PbO}$ ). Продемонстровано, що використання розчину  $\text{NaCl}$  як електроліту призводить до утворення суміші карбонату свинцю і двох модифікацій оксиду свинцю незалежно від температури синтезу. Встановлено, що при збільшенні температури синтезу збільшується об'ємний вміст оксидів свинцю у досліджуваних зразках.

Водночас спостерігається ріст розмірів наночастинок оксиду свинцю та зменшення НЧ карбонату свинцю. Результати фазового розподілу синтезованого матеріалу, що отримані з дослідження спектрів КРС та ФЛ, добре корелюють із даними РСА. Показано, що поєднання методів КРС та РСА для аналізу суміші двох фаз PbO є більш інформативним, порівняно з використанням лише РСА, внаслідок накладання рентгенівських рефлексів  $\alpha$ - та  $\beta$ -PbO.

1. I.M. Трахтенберг, Н.М. Дмитруха, С.П. Луговський, І.С. Чекман, В.О. Купрій, А.М. Дорошенко. Свинець – небезпечний полювант. Проблема стара і нова. *Сучасні проблеми токсикології, харчової та хімічної безпеки*, **3**, 14 (2015).
2. O. Grynko, T. Thibault, E. Pineau, A. Reznik. The X-ray sensitivity of an amorphous lead oxide photoconductor. *Sensors* **21**, 7321 (2021).
3. V.N. Suryawanshi, A.S. Varpe, M.D. Deshpande. Band gap engineering in PbO nanostructured thin films by Mn doping. *Thin Solid Films* **645**, 87 (2018).
4. Q. Li, C. Feng. Electrochemical performance of nanostructured PbO@C obtained by sol-gel method. *J. Electron. Mater.* **45**, 3127 (2016).
5. D.L. Perry, T.J. Wilkinson. Synthesis of high-purity  $\alpha$ - and  $\beta$ -PbO and possible applications to synthesis and processing of other lead oxide materials. *Appl. Phys. A* **89**, 77 (2007).
6. O. Semeniuk, A. Csik, S.Kökényesi, A. Reznik. Ion-assisted deposition of amorphous PbO layers. *J. Mater. Sci.* **52**, 7937 (2017).
7. K.T. Arulmozhi, N. Mythili. Studies on the chemical synthesis and characterization of lead oxide nanoparticles with different organic capping agents. *AIP Advances* **3** (12), 122122 (2013).
8. S. Bratos, M. Wulff, J.-C. Leicknam, R. Vuilleumier, X. Rozanska. Visualizing chemical reactions with X-rays. *Ukr. J. Phys.* **56** (8), 763 (2022).
9. M. Torabi. Electrochemical evaluation of pbo nanoparticles as anode for lithium ion batteries (Technical Note). *Inter. J. Engineer.* **4** (24), 4, 351 (2011).
10. О.З. Діденко, П.Є. Стрижак, Г.Р. Космамбетова, Н.С. Кальчук. Синтез і морфологія низькорозмірних квантових систем ZnO/MgO. *ФХТТ* **10** (1), 106 (2009).
11. Н.Б. Данілевська, М.В. Мороз, Б.Д. Нечипорук, Б.П. Рудик. Отримання та властивості наноструктурованих ZnS та ZnO. *Ж. нано-електрон. фіз.* **8** (1), 01006 (2016).
12. Л.М. Ковба, В.К. Трунов. *Рентгенофазовий аналіз* (МГУ, 1976).
13. А.В. Лисиця, М.В. Мороз, Б.Д. Нечипорук, Б.П. Рудик, Б.Ф. Шамсутдинов. Фізичні властивості нанокристалів сполук цинку отриманих електролітичним методом. *ФХТТ* **22** (1), 160 (2021).
14. X. Zhu, L. Li, X. Sun, D. Yang, L. Gao, J. Liu, R.V. Kumar, J. Yang. Preparation of basic lead oxide from spent lead acid battery paste via chemical conversion. *Hydrometallurgy* **117–118**, 24 (2012).
15. X. Zhu, J. Yang, L. Gao, J. Liu, D. Yang, X. Sun, W. Zhang, Q. Wang, L. Li, D. He, R.V. Kumar. Preparation of lead carbonate from spent lead paste via chemical conversion. *Hydrometallurgy* **134–135**, 47 (2013).
16. Н.Б. Данілевська, М.В. Мороз, М.Ю. Новоселецький, Б.П. Рудик. Вплив технологічних режимів на фізичні властивості нанокристалів оксиду цинку, отриманих електролітичним методом. *ЖФД*, **20** (3), 3601 (2016).
17. A. Aliakbari, E. Najafi, M.M. Amini, S. Weng Ng. Structure and photoluminescence properties of lead(II) oxide nanoparticles synthesized from a new lead(II) coordination polymer. *Monatsh. Chem.* **145**, 1277 (2014).
18. B. Pathak, P.K. Kalita, N. Aomoa, J.P.R. Choudhury, H. Das. Shell induced optoelectronic characteristics of chemically synthesized PbO/ZnO core/shell nanocomposites for memcapacitive application. *Phys. E Low Dimens. Syst. Nanostruct.* **139** 115157, (2022).
19. H.J. Terpstra, R.A. de Groot, C. Haas. Electronic structure of the lead monoxides: Band-structure calculations and photoelectron spectra. *Phys. Rev. B* **52**, 11690 (1995).
20. В.А. Гайсин, Д.С. Недзвезский, В.И. Филиппов, Н.Я. Чистякова, М.К. Шейнкман. *Оптика и спектроскопия*, **48** 775, (1980).
21. T.H. Matsumoto, K. Kato, M. Miyamoto, M. Sano, E.A. Zhukov, T. Yao. Correlation between grain size and optical properties in zinc oxide thin films. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1231 (2002).
22. H. Harad, Y. Sasa, M. Uda. Crystal data for  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. *J. Appl. Cryst.* **14**, 141 (1981).
23. U. Houssermann, P. Berastegui, S. Carlson, J. Haines, J.-M. Leger. TlF and PbO under high pressure: Unexpected persistence of the stereochemically active electron pair. *Angew. Chem.* **113**, 4760 (2001).
24. P.B. Taunk, R. Das, D.P. Bisen, R.K. Tamrakar, N. Rathor. Synthesis and optical properties of chemical bath deposited ZnO thin film. *Int. J. Adv. Res. Sci. Eng.* **1** (3), 159 (2015).
25. H. Giefers, F. Porsch. Shear induced phase transition in PbO under high pressure. *Physica B* **400** (1–2), 53 (2007).
26. P. Sanepa, P. Ugliengo, M. Alfredsson. Elastic and vibrational properties of  $\alpha$ - and  $\beta$ -PbO. *J. Phys. Chem. C* **116** (4)0, 21514 (2012).
27. G.L.J. Trettenhahn, G.E. Nauer, A. Neckel. Vibrational spectroscopy on the PbO–PbSO<sub>4</sub> system and some related compounds: Part 1. Fundamentals, infrared and Raman spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy* **5** (1), 85 (1993).
28. R.L. Frost, W. Martens, J.T. Kloprogge, Z. Ding. Raman spectroscopy of selected lead minerals of environmental significance. *Spectrochimica Acta A* **59** (12), 2705 (2003).

29. O. Kapush, N. Mazur, A. Lysytsya, M.V. Moroz, B.D. Nechyporuk, B.P. Rudyk, V.M. Dzhagan, M.Ya. Valakh, V.O. Yukhymchuk. Physical properties of nanocrystalline PbS synthesized by electrolytic method. *Phys. Chem. Solid State* **24** (2), 262 (2023).

Одержано 29.04.24

*B.D. Nechyporuk, O.F. Kolomys,  
B.P. Rudyk, V.V. Strelchuk, M.V. Moroz,  
V.O. Myslinchuk, B.A. Tataryn*

OPTICAL AND STRUCTURAL  
PROPERTIES OF NANOPOWDERS  
OF LEAD COMPOUNDS OBTAINED  
BY THE ELECTROCHEMICAL METHOD

The influence of the temperature and electrolyte composition on the synthesis of nanopowders of lead compounds using

the electrochemical method has been studied. X-ray diffraction (XRD) studies were carried out, and their results are used to determine the composition of obtained specimens and the size of nanocrystallites in them (using the Debye-Scherrer formula). The possibility of the formation of lead oxides and lead carbonate, when electrochemically synthesizing nanoparticles is discussed. It is shown that a mixture of lead oxide and lead carbonate nanocrystals is obtained irrespective of the electrolyte temperature. The results of XRD structural studies are compared with the results of Raman studies of the same specimens. The photoluminescence bands of synthesized compounds are analyzed.

*Keywords:*  $\alpha$ - and  $\beta$ -lead oxides, lead carbonate, XRD structural studies, nanoparticle size, Debye-Scherrer formula, Raman scattering, photoluminescence.