

В.Р. ГАЄВСЬКИЙ,¹ Б.Д. НЕЧИПОРУК,² М.Ю. НОВОСЕЛЕЦЬКИЙ,² Б.П. РУДИК¹

¹ Національний університет водного господарства і природокористування
(Вул. Соборна, 11, Рівне 33028; e-mail: revismundi@gmail.com)

² Рівненський державний гуманітарний університет
(Вул. Остафова, 31, Рівне 33028)

УДК 546.47-31, 539.26,
537.874.72

ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИЙ МЕТОД ОТРИМАННЯ НАНОЧАСТИНОК ОКСИДУ ЦИНКУ

Показана можливість отримання нанокристалів оксиду цинку електролітичним методом з використанням цинкових електродів і розчину кухонної солі в ролі електроліту. Отримані наночастинки досліджувалися методом рентгеноструктурного аналізу, який показав, що їх розміри становлять величину порядку 30 нм. Дослідження спектрів пропускання електроліту після проведення експерименту, показали, що ширина забороненої зони наночастинок становить величину 3,35 еВ, що узгоджується з її значенням для монокристалів.

Ключові слова: ZnO, нанокристали, електролітичний метод, XRD, розмір частинки, оптичні властивості, зона.

1. Вступ

У даний час пошук і створення функціональних матеріалів на основі широкозонних напівпровідників і діелектриків є актуальною задачею з точки зору їх використання в оптоелектроніці і нелінійній оптиці. Оксид цинку (ZnO) – прямозонний напівпровідник *n*-типу з шириною забороненої зони 3,37 еВ при кімнатній температурі і великою енергією зв'язку екситону 60 меВ, знайшов широке використання в оптоелектроніці [1]. Особливу увагу привертає оксид цинку у зв'язку з можливостями отримання його у високодисперсній формі у вигляді наночастинок, стержнів і тонких плівок [2]. Це зумовлено існуванням для таких об'єктів квантоворозмірних ефектів, що проявляються в збільшенні ширини забороненої зони, редокс потенціалу валентної та зони провідності [3]. Внаслідок цього наночастинки оксиду цинку можуть використовуватися в сонячних елементах, п'єзоперетворювачах, а також у ролі датчиків ультрафіолетового випромінювання і сенсорів молекулярного складу газів. Крім того, ZnO є екологічно безпечним і біосумісним матеріалом, що дуже важливо для біомедичних використань [4]. Діапазон методів виготовлення наноструктурних матеріалів надзвичайно широкий. Серед них необхідно відзначи-

ти вакуумні технології, в тому числі молекулярно-променеву епітаксію; газотранспортне осадження, в тому числі, газофазову епітаксію металоорганічних сполук; порошкові технології; фізико-хімічні методи; електролітичні методи; гартування з рідкого стану [5]. Всі ці методи мають свої переваги і недоліки. В цій роботі наведено результати отримання електролітичним методом наночастинок оксиду цинку та проведення рентгеноструктурних та оптичних досліджень.

2. Експериментальна частина

Досліджували дрібнодисперсний порошок оксиду цинку, отриманий електрохімічним методом, описаним у роботах [6, 7]. У ролі електроліту використовували розчин кухонної солі в дистильованій воді. В ролі електродів використовувалися цинкові циліндри розмірами: висота 170 мм і діаметр 9,5 мм. Концентрація NaCl становила 500 мг/л. Температура електроліту становила 98°C, а тривалість досліду дорівнювала 4 год. Густина струму становила величину порядку $2,8 \cdot 10^{-2}$ А/см².

Після проведення електролізу електроліт фільтрувався за допомогою фільтрувального паперу і отриманий дрібнодисперсний порошок промивався п'ятикратним об'ємом дистильованої води. Отриманий порошок оксиду цинку висушувався при кімнатній температурі. В усіх експериментах вимірювалися маси цинкових електродів до поча-

тку і в кінці експерименту, а також маса порошку отриманого оксиду цинку. Для вимірювання рН розчину використовували іонometr И-130М. Отримані нанокристали оксиду цинку досліджувалися методом рентгеноструктурного аналізу. Рентгеновські дослідження проводилися на дифрактометрі ДРОН-4 з використанням $\text{CuK}\alpha$ випромінювання. Спектри пропускання електроліту після закінчення процесу отримання наночастинок оксиду цинку досліджували за допомогою спектрофотометра Cary-50 при кімнатній температурі.

3. Результати вимірювань та їх обговорення

Спостереження за процесом отримання наночастинок показало, що спочатку електроліт прозорий і з часом він набуває молочного кольору. На аноді в процесі електролізу виділяється газ, а асоціати наночастинок білого кольору переміщуються в об'ємі електроліту. Після закінчення процесу електролізу більша частина нанопорошку осідає на дні електролізера. Менша частина осідає на стінках електролізера, електродах і плаває в об'ємі і по поверхні електроліту. В перших експериментах були відібрані проби з дна електролізера, зі стінок і електродів, з об'єму електроліту та було проведено їх рентгеноструктурний аналіз. Він показав, що в усіх випадках були отримані наночастинок оксиду цинку.

На рис. 1 показано рентгеновську дифрактограму наночастинок, отриманих протягом 4 год з реверсуванням напрямку постійного струму через 30 хв. Для аналізу дифрактограми ми попередньо провели розрахунок кутового положення рефлексів ZnO .

Відомо, що оксид цинку кристалізується в гексагональній структурі вюртциту (просторова група $C_{6v}^4-P6_3mc$) [8]. Елементарна комірка складається з чотирьох атомів (дві молекули ZnO). Атоми кисню утворюють щільну гексагональну структуру, а атоми цинку розташовані в центрах тетраедрів, які утворені атомами кисню. Згідно з правилами погасання для просторової групи $C_{6v}^4-P6_3mc$ [9] на дифрактограмах повинні бути присутні рефлекси (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201). Кути дифракції розраховували за допомогою формули Вульфа-Брегга [10]:

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

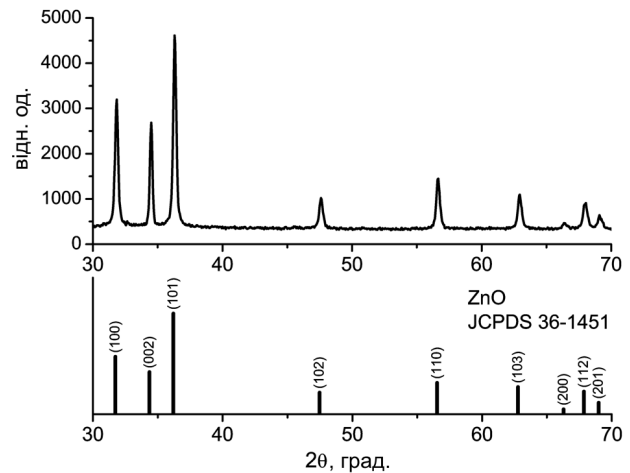


Рис. 1. Дифрактограма синтезованого оксиду цинку

де d – міжплощинні відстані між площинами з індексами Міллера (hkl); θ – кут дифракції; λ – довжина хвилі рентгеновського випромінювання.

Міжплощинні відстані розраховували для гексагональної системи за формулою [9]:

$$d^2 = \frac{1}{\frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}},$$

де d – відстані між площинами з індексами Міллера (hkl); a і c – параметри елементарної комірки оксиду цинку. Параметри елементарної комірки монокристалічного оксиду цинку становлять: $a = 0,32469$ нм, $c = 0,52069$ нм [11].

Для отримання рентгеновських дифрактограм було використано випромінювання рентгеновської трубки з мідним анодом, фільтроване за допомогою нікелевого фільтра. Відомо, що характеристичне рентгеновське випромінювання в нашому випадку складається з двох компонент $\text{CuK}\alpha_1$ і $\text{CuK}\alpha_2$, причому інтенсивність першої компоненти в два рази більша від інтенсивності другої компоненти [12]. З рентгеновської дифрактограми видно, що основні рефлекси знаходяться в області малих кутів $2\theta < 70^\circ$, і лінії не розділюються на дві компоненти. Тому довжина хвилі рентгеновського випромінювання розраховувалася за формулою

$$\lambda = \frac{2\lambda_1 + \lambda_2}{3},$$

де λ_1 – довжина хвилі $\text{CuK}\alpha_1$ компоненти; λ_2 – довжина хвилі $\text{CuK}\alpha_2$ компоненти.

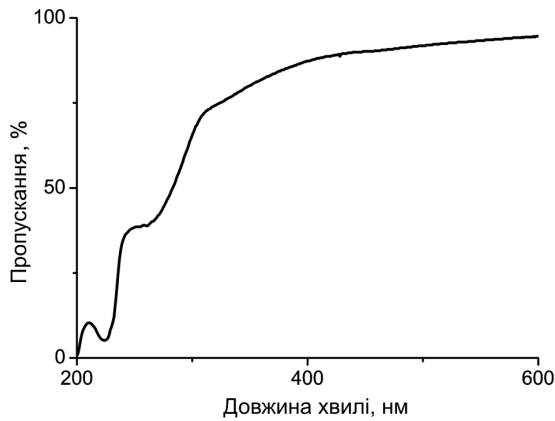


Рис. 2. Крива пропускання світла електролітом після завершення процесу

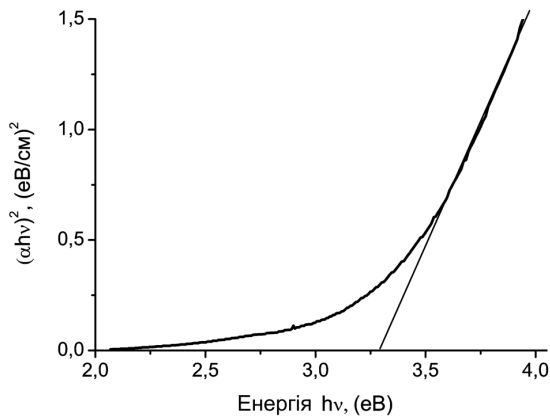


Рис. 3. Залежність $(\alpha hv)^2$ від енергії фотона hv

Теоретичні та експериментальні значення кутів 2θ для ZnO

Рефлекс	Теорія, $2\theta^\circ$	Експеримент, $2\theta^\circ$
100	31,8243	31,85
002	34,4487	34,55
101	36,3098	36,35
102	47,6000	47,60
110	56,7010	56,70
103	62,9291	63,00
200	66,5045	66,55
112	68,0597	68,00
201	69,2167	69,15

В нашому випадку $\lambda_1 = 0,1540562$ нм і $\lambda_2 = 0,1544398$ нм [13], а тому $\lambda = 0,1541841$ нм. Результати розрахунку кутів дифракції наведено в таблиці.

Порівняння теоретичних і експериментальних значень 2θ (див. таблицю), а також експериментальних інтенсивностей рефлексів і міжнародного стандарту (JCPDS №36-1451) підтверджують, що в нашому випадку було отримано оксид цинку. Для визначення розмірів наночастинок ми використали формулу Дебая–Шеррера [14]:

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

де k – коефіцієнт, значення якого залежить від форми частинок; λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання; β – півширина (ширина на половині висоти) дифракційного максимуму; θ – кут дифракції.

Для кубічних частинок Шеррер отримав значення $k = 0,94$. Для сферичних і близьких до них частинок (еквівалентний еліпсоїд) $k = 0,89$ [14]. Для визначення розмірів наночастинок ми використовували рефлекс (101). Розміри наночастинок у нашому випадку мають величину порядку 28 нм.

Зміна часу реверсування напрямку постійного струму істотно не впливає на розміри наночастинок оксиду цинку. Так, при зміні часу реверсування від 5 хв до 1 год 30 хв розміри наночастинок змінювалися в межах 28,3–29,2 нм. Також зміна концентрації NaCl в електроліті в межах від 50 мг/л до 500 мг/л не спричинила суттєвих змін розмірів нанокристалітів ZnO. Вимірювання рН показників дало такі результати: рН розчинника (дистильована вода) – 5,90; рН свіжоприготовленого електроліту – 6,07, рН електроліту після закінчення електролізу – 7,81. Нами були проведені вимірювання спектрів пропускання електроліту після закінчення електролізу на спектрометрі Cary-50 при кімнатній температурі.

На рис. 2 наведено спектри пропускання електроліту. Видно, що пропускання спочатку різко зростає і у видимій області стає більшим від 75%. Коефіцієнт оптичного поглинання α розраховується за допомогою закону Бугера–Ламберта:

$$I = I_0 e^{-\alpha d},$$

де I та I_0 – інтенсивності поглинутого та падаючого світла відповідно, d – товщина шару електроліту (у нашому випадку – 1 см). Відомо [8], що монокристалічний оксид цинку є прямозонним напівпровідником. Для дозволених прямих переходів

залежність коефіцієнта поглинання від ширини забороненої зони описується рівнянням:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g),$$

де A – стала, h – стала Планка, ν – частота фотона.

На рис. 3 зображено графік залежності величин $(\alpha h\nu)^2$ від енергії фотона $h\nu$. Значення ширини забороненої зони було отримано за допомогою екстраполяції відрізка прямої до значення $(\alpha h\nu) = 0$. Аналогічна процедура була проведена для декількох зразків. Усереднене значення ширини забороненої зони становило величину 3,35 еВ, що непогано корелює з літературними даними [1–4].

4. Висновки

1. Показано можливість отримання наночастинок оксиду цинку електролітичним методом при температурах порядку 98 °С.

2. З результатів рентгеноструктурного аналізу встановлено, що розміри наночастинок становлять порядку 28 нм і не залежать від часу реверсування струму.

3. Зі спектрів пропускання отримано ширину забороненої зони наночастинок цинку ZnO, яка становить 3,35 еВ при кімнатній температурі.

1. S. Baruah and J. Dutta, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **10**, 013001 (2009).
2. B. Mari, M. Molar, A. Mechour *et al.*, *Microelectron. J.* **35**, 79 (2004).
3. H. Pan, Y. Zhu, Z. Ni *et al.*, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **5**, 1683 (2005).
4. В.С. Бурлаков, Н.В. Тарасенко и др., *ЖТФ* **81**, 2 (2011).
5. Д.М. Фрейк, Б.П. Яцишин, *Фізика і хімія твердого тіла* **8**, 1 (2007).
6. В.В. Філоненко, Б.П. Рудик, Б.Д. Нечипорук, М.Ю. Новоселецький, Ю.П. Лаворик, *Теорія і практика сучасного природознавства. Збірник наукових праць* (Херсон, 2007).
7. Ю.П. Лаворик, Б.Д. Нечипорук, М.Ю. Новоселецький, Б.П. Рудик, В.В. Філоненко, О.В. Парасюк, Патент на винахід №92078, МПК С22В19/00, С01Г9/00, 2010.
8. В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко, *Оптические свойства полупроводников. Справочник* (Наукова думка, Київ, 1987).

9. Л.И. Миркин, *Рентгеноструктурный анализ. Индексирование рентгенограмм. Справочное пособие* (Наука, Москва, 1981).
10. В.И. Лисойван, *Измерение параметров элементарной ячейки на однокристалльном спектрометре* (Наука, Новосибирск, 1982).
11. L. Shen, N. Bao, K. Yanagisawa, K. Domen, A. Gupta, and S.A. Grimes, *Nanotechnology* **17**, 5117 (2006).
12. М.А. Блохин, И.Г. Швейцер, *Рентгеноспектральный справочник* (Главная редакция физико-математической литературы, Москва, 1982).
13. Z. Fan and J.G. Lu, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **5**, 1561 (2005).
14. Г.Х. Камерон, А.Л. Паттерсон, *УФН* **22**, 4 (1939).

Одержано 29.05.12

*В.Р. Гаевский, Б.Д. Нечипорук,
Н.Ю. Новоселецкий, Б.П. Рудык*

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА

Резюме

Показана возможность получения нанокристаллов оксида цинка электролитическим методом с использованием цинковых электродов и раствора хлорида натрия в качестве электролита. Полученные наночастицы были исследованы методом рентгеноструктурного анализа, из результатов которого следует, что их размеры составляют величину порядка 30 нм. Из результатов исследования спектров пропускания электролита после эксперимента, получена ширина запрещенной зоны 3,35 эВ, что совпадает со значением для монокристаллов.

*V.R. Gaevs'kyi, B.D. Nechiporuk,
N.Yu. Novoselets'kyi, B.P. Rudyk*

ELECTROLYTIC FABRICATION OF ZINC OXIDE NANOPARTICLES

Summary

A possibility of electrolytic fabrication of zinc oxide nanocrystals with the use of zinc electrodes and the aqueous solution of sodium chloride as an electrolyte has been demonstrated. The x-ray analysis of obtained nanoparticles shows that their size is of the order of 30 nm. The researches of the electrolyte transmission spectra registered after the main experiment has been terminated show that the energy gap width in ZnO nanoparticles is 3.35 eV, which agrees with the corresponding value for ZnO single crystals.