

©2011 р. М.М. Смолінський, А.Й. Савчук, В.І. Ткачук

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Чернівці

## ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ПРЕКУРСОРІВ НА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ПОРОШКІВ ZnO, СИНТЕЗОВАНИХ МЕТОДОМ УЛЬТРАЗВУКОВОГО СПРЕЙ-ПІРОЛІЗУ

Розглянуто перспективний для масового виготовлення зразків з вузьким розподілом частинок за розмірами метод ультразвукового спреї-піролізу для синтезу нанокристалічних порошків ZnO. Розраховано значення діаметрів крапель аерозолю, досліджено вплив концентрації прекурсору на середній діаметр синтезованих нанокристалів оксиду цинку.

**Ключові слова:** ультразвук, спреї-піроліз, нанокристал.

Рассмотрен перспективный для массового изготовления нанокристаллических порошков с узким распределением частиц по размерам метод ультразвукового спреї-пирилиза для синтеза нанокристаллических порошков ZnO. Рассчитано значение диаметров капель аерозоля, исследовано влияние концентрации прекурсора на средний диаметр синтезированных нанокристаллов оксида цинка.

**Ключевые слова:** ультразвук, спреї-пирилиз, нанокристалл.

The method of ultrasonic spray pyrolysis for the synthesis of nanocrystalline powders of ZnO, which is a promising method for mass production of nanocrystalline powders with a narrow size distribution, is proposed. Values of aerosol droplets a calculated, the influence of precursor concentration on average diameter of synthesized zinc oxide nanocrystals has been studied.

**Keywords:** ultrasonic, spray pyrolysis, nanocrystals.

### Вступ

На даний час відомо багато методів синтезу нанопорошків ZnO, такі як магнетронне розпорощення, хімічне осадження з парової фази металорганічних сполук, золь-гель технологія, епітаксія, електроосадження, іонно-променеве випаровування. Проте ці методи є економічно недоцільними для застосування в процесі масового виробництва нанопорошків. Публікації [1, 2] свідчать про переваги методу ультразвукового спреї-піролізу для створення якісних нанокристалічних порошків, які пов'язані із використанням нескладного технічного обладнання, простотою у керуванні технологічним процесом, здатністю до обробки підкладок з великою площею, значною швидкістю нанесення покриття, застосуванням безвакуумних технологій [3]. Слід відзначити простоту легування широким рядом елементів у необхідній пропорції. Вміст домішки можна контролю-

вати, змінюючи концентрацію вихідного прекурсора. Розмір частинок у вигляді порошку можна легко контролювати, підбираючи концентрацію прекурсорів розчину або параметрів розпорощення. [4].

Метою роботи є дослідження спектрів поглинання нанокристалічних зразків ZnO, синтезованих методом ультразвукового спреї-піролізу, а з отриманих результатів дослідження вияснити можливість контролю характеристик синтезованого матеріалу концентрацією прекурсорів компонент вихідного розчину.

### Технологічні аспекти синтезу наночастинок ультразвуковим спреї-піролізом

Розроблено ультразвуковий (1,7 МГц) метод розпорощення для синтезу нанокристалічного порошку ZnO. Водний розчин (0,1 М) нітрату цинку був підготовлений у бідистильованій воді, який подавався на ультразвуковий генератор зі швидкістю 18 мл/с.

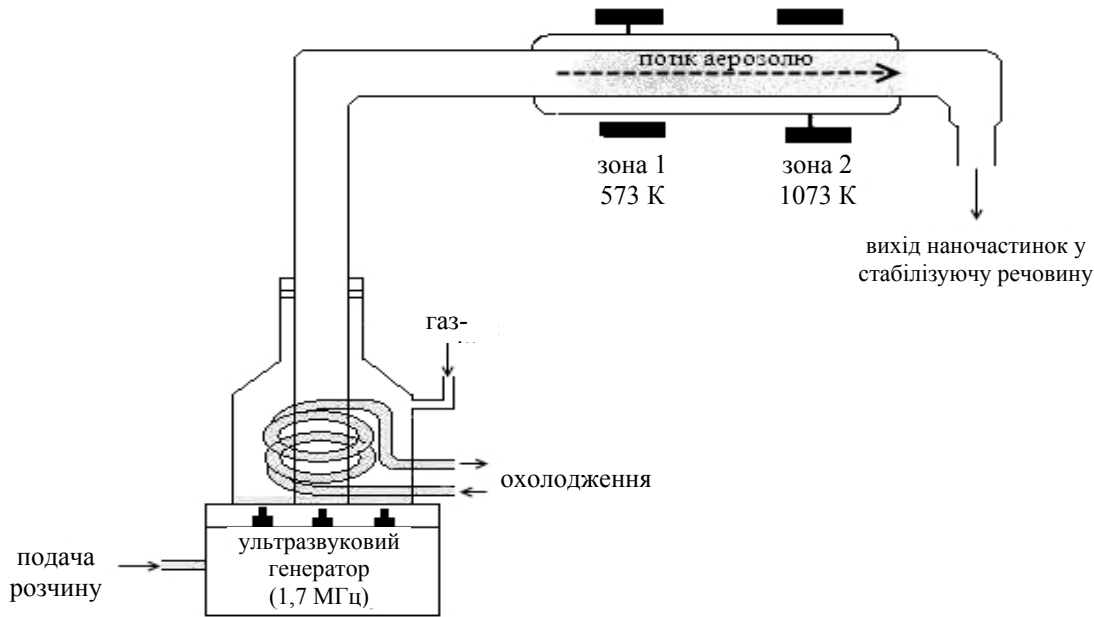


Рис. 1. Схема установки ультразвукового спреї-піролізу.

Отриманий за допомогою ультразвуку аерозоль переміщувався газом-носієм (повітря) по кварцовій трубі (рис.1). По довжині кварцової труби були розміщені дві температурні зони: а) зона сушіння, температура в якій підтримувалась на рівні 573 К; б) зона піролізу, температура в якій була на рівні 1073 К. Як правило, щільність крапель аерозолю визначається як параметрами розчину прекурсорів, так і частотою ультразвукового поля. Аерозоль проходить через процеси нагріву, випаровування розчинника, піролізу, реакції зі стисненим повітрям і утворення дрібних частинок оксиду. Можна зробити припущення про можливість легування нанокристалів ZnO при введенні хлоридів необхідних елементів.

Були одержані зразки з різними концентраціями прекурсорів 0,1, 0,35, 0,5 і 0,75 М. Середній діаметр крапель  $D_{drop}$  аерозолю для різних концентрацій розчинів визначався аналітично за співвідношенням [5]:

$$D_{drop} = 0,34 \left( \frac{8\pi\sigma_{liq}}{\rho_{liq}f^2} \right),$$

де  $\sigma_{liq}$  – поверхневий натяг розчину,  $\rho_{liq}$  – густина розчину,  $f$  – частота ультразвукового перетворювача.

Поверхневий натяг і густина розчину визначали класичними методами. Із результа-

тів, які наведені в таблиці 1, видно, що розмір крапель зменшується, коли концентрація розчину збільшується. Це дає можливість безпосередньо варіювати середній розмір вихідних кристалітів за допомогою зміни концентрації прекурсорів.

### Експериментальні результати

Авторами праці [6] була отримана залежність оптичного поглинання для нанокристалічних зразків ZnO, яка, з допустимою похибкою експерименту, співпадає з результатами оптичних досліджень синтезованих нами нанокристалічних порошоків (рис.2). Ширини заборонених зон зразків були розраховані за краями спектрів поглинання, значення яких коливаються від 3,36 до 3,42 еВ. Як видно зі спектрів поглинання, не спостерігається значного зміщення величини  $E_g$  у короткохвильову область відносно фундаментального краю поглинання об'ємного ZnO (3,37 еВ), що відповідає умові слабого конфайнменту. Співставляючи отримані аналітичні значення з результатами, що зображені на рис.2, можна говорити про можливість отримання нанокристалів із наперед заданими характеристиками енергетичної структури, контролюючи середній розмір вихідних нанокристалів за допомогою зміни концентрації прекурсорів.

Таблиця 1. Залежність величини діаметру крапель аерозолу, густини розчину та поверхневого натягу від концентрації прекурсорів.

Номер зразка	Концентрація прекурсора, М	Густина, г/см <sup>3</sup>	Поверхневий натяг, Н/см <sup>-1</sup>	Діаметр крапель, мкм
1	0,1	1,0158	$7,294 \cdot 10^{-6}$	2,5217
2	0,35	1,0835	$7,225 \cdot 10^{-6}$	2,4611
3	0,5	1,1087	$7,150 \cdot 10^{-6}$	2,4194
4	0,75	1,1178	$7,125 \cdot 10^{-6}$	2,3609

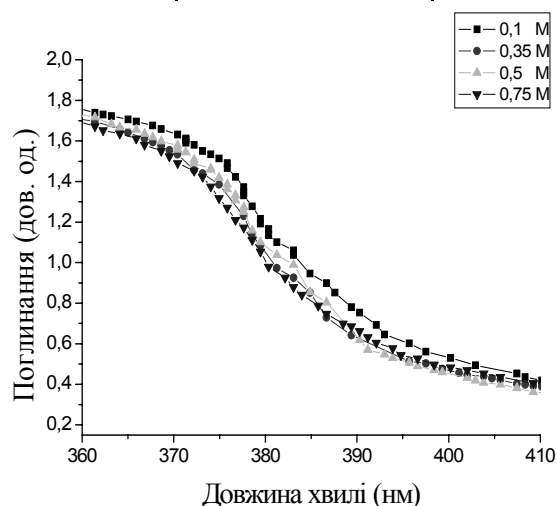


Рис. 2. Спектри поглинання нанокристалічних зразків з різною концентрацією вихідних компонентів.

### Висновки

Нами ультразвуковим розпорощуючим методом синтезовані нанокристалічні порошки оксиду цинку. Цей метод є досить простим і недорогим, тому може бути корисним для масштабного виробництва порошків нанокристалічного ZnO. Встановлено, що ширина забороненої зони знаходиться в межах від 3,36 до 3,42 еВ, при зміні концентрації від 0,75 до 0,1 М, а це свідчить про можливість контролю параметрів вихідних нанокристалів, за допомогою характеристик початкового розчину прекурсорів.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Atul Gupta, Bhatti H.S., Kumar D. et al.* Nano and bulk crystals of ZnO: synthesis and characterization // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. – 2006. – 1. – P. 1-9.
2. *Kiwamu Sue, Kazuhito Kimura, Kunio Arai* Hydrothermal synthesis of ZnO nanocrystals using microreactor // Materials Letters. – 2004. – 58. – P. 3229-3231.
3. *Yoshino K., Oyama S., Kato M. et al.* Annealing effect of In-doped ZnO films grown by spray pyrolysis method // Journal of Physics: Conference Series. – 2008. – 100. – P.1-4.
4. *Singh P., Kumar A., Kaur D.* ZnO nanocrystalline powder synthesized by ultrasonic mist-chemical vapour deposition // Opt. Mater. – 2008. – 30. – P.1316-1322.
5. *Chapron D., Girtan D.M., Le Pommelec J.Y., Bouteville A.* Droplet dispersion calculations for ultrasonic spray pyrolysis depositions // J. Optoelectron. Adv. Mater. – 2007. – 9. – P.902-906.
6. *Patil L. A., Bari A. R., Shinde M. D. et al.* Effect of precursor concentrations on structural, microstructural and optical properties of nanocrystalline ZnO powder synthesized by an ultrasonic atomization technique // Phys. Scr. – 2010. – 82. – P. 35601-35606.