

ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ РЕЖИМІВ НА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІВ ОКСИДУ ЦИНКУ, ОТРИМАНИХ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИМ МЕТОДОМ

Н. Б. Данілевська¹, М. В. Мороз², Б. Д. Нечипорук¹, М. Ю. Новоселецький¹, Б. П. Рудик²

¹Рівненський державний гуманітарний університет, вул. С. Бандери, 12, Рівне, 33028, Україна

²Національний університет водного господарства та природокористування,
вул. Соборна, 11, Рівне, 33028, Україна

(Отримано 06 червня 2016 р.; в остаточному вигляді — 05 жовтня 2016 р.)

Досліджено вплив концентрації хлориду натрію та температури електроліту на отримання нанокристалів оксиду цинку електролітичним методом із використанням цинкових електродів. Проведено рентгеноструктурні дослідження, результати яких використані для визначення складу отриманих зразків та розмірів нанокристалів за допомогою формули Дебая–Шеррера і методом Вільямсона–Холла. Порівняно результати визначення розмірів нанокристалів обома методами. Обговорено можливості утворення оксиду цинку й гідроцинка за використання електролітичного методу отримання наночастинок. Показано, що розміри нанокристалів оксиду цинку зменшуються з пониженням температури електроліту.

Ключові слова: оксид цинку, гідроцинка, рентгеноструктурні дослідження, розміри наночастинок, формула Дебая–Шеррера, метод Вільямсона–Холла.

PACS number(s): 61.46.Df, 61.82.Fk, 61.05.C

I. ВСТУП

Оксид цинку (ZnO) належить до широкозонних напівпровідникових матеріалів ($E_g = 3.37$ eV) і вважається перспективним матеріалом для використання в оптикоелектронній техніці, зокрема для виготовлення сонячних елементів, лазерів і світловипромінювальних діодів в ультрафіолетовій області спектра. Завдяки великій енергії зв'язку екситона (60 меВ) досягається можливість отримання інтенсивного ультрафіолетового випромінювання за кімнатної температури. При цьому ефективність випромінювання досить висока, що дає змогу одержувати лазерний ефект за малих інтенсивностей накачування. Наноструктурований ZnO є важливим технологічним матеріалом завдяки своїй доступності, невисокій вартості, хімічній стабільності, біологічній сумісності й унікальному поєднанню фізичних і хімічних властивостей [1], [2]. Для отримання наноструктурованого ZnO використовують різні методи: лазерне газофазне напилення, електрохімічне осадження, термічне напилення, магнетронне напилення, механохімічне дроблення, хімічне осадження, молекулярно-пучкова епітаксія, синтез у колоїдних розчинах, гідротермальний синтез, електричний розряд у воді тощо. Оксид цинку кристалізується в термодинамічно стійкій гексагональній модифікації (структура вюртциту), що вивчена досить докладно. Для синтезу наноматеріалів велике значення має розробка способів дослідження та контролю розмірних і структурних характеристик. Основними методами вивчення дисперсності частинок є просвічувальна, сканувальна мікроскопія, оптичні дослідження та рентгенофазовий аналіз [3, 5]. Метою цієї праці є дослідження впливу технологічних режимів на процеси отримання нанокристалів оксиду цинку електролітичним методом.

II. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Наночастинки оксиду цинку отримано електролітичним методом у відкритому скляному електролізі з цинковими електродами. Електролітом слугував розчин хлориду натрію в дистильованій воді, концентрація NaCl змінювалася в межах $(0.5 \div 6)$ г/л. Температура електроліту змінювалася від кімнатної до 100°C . Тривалість експерименту становила 2 год за густини струму $1.1 \cdot 10^{-2}$ А/см². Живлення електролізера здійснювалося від регульованого стабілізованого джерела постійного струму. Для рівномірного використання цинкових електродів здійснювався реверс напряму постійного струму, час реверсування становив 30 хв. Після закінчення електролізу електроліт фільтрували за допомогою паперового фільтра, отриманий порошок промивали п'ятикратним об'ємом дистильованої води. Зразки висушували на повітрі за кімнатної температури. У кожному експерименті визначали масу цинкових електродів та масу отриманого порошку.

Рентгенівські дослідження проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4 з використанням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання за кімнатної температури. Анодна напруга і сила струму становили відповідно 41 кВ і 21 мА. Крок сканування дифрактограми — 0.05° , а час експозиції — 5 с.

III. ОПИС ТА АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ

Оксид цинку ZnO кристалізується в гексагональній системі (C_{6V}^3) — типу вюртцит. Елементарна комірка складається з чотирьох атомів (дві молекули ZnO).

Унаслідок дії правил відбору [6] рентгенівська дифрактограма повинна містити рефлекси з індексами Міллера (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201).

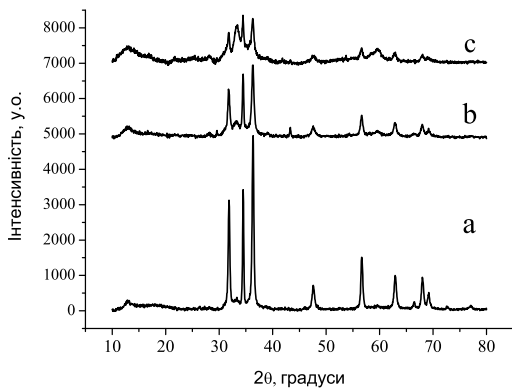


Рис. 1. Дифрактограма нанокристалів ZnO, отриманих електролітичним методом: *a* — концентрація електроліту 0.5 г/л, температури електроліту 75°C; *b* — концентрація електроліту 0.5 г/л, температури електроліту 26°C; *c* — концентрації електроліту 6 г/л, температури електроліту 19°C

На рис. 1а показано рентгенівські дифрактограми нанокристалів ZnO, отриманих упродовж 2 годин за таких умов: реверс напряму струму кожні 30 хв, концентрація електроліту 0.5 г/л, температура електроліту 75°C, густина струму $1.1 \cdot 10^{-2}$ А/см². На дифрактограмі наявні дев'ять інтенсивних рефлексів: (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201); з кутовими положеннями 2θ : 31.80°; 34.50°; 36.30°; 47.60°; 56.70°; 62.9°; 66.50°; 68.00°; 69.20°, що належать оксиду цинку.

Подібні результати отримали автори роботи [7] використовуючи електролітичний метод отримання оксиду цинку. За зміни умов синтезу спостерігається зменшення інтенсивності рефлексів оксиду цинку (рис. 1b — температура синтезу 26°C і рис. 1c — температура синтезу 19°C, а концентрація NaCl — 6 г/л).

На всіх дифрактограмах (рис. 1) наявні рефлекси малої інтенсивності, з яких найбільшу інтенсивність мають рефлекси з кутовим положенням 2θ : 13.0°, 33.0° і 59.50°, відносна інтенсивність яких зі зміною умов синтезу зростає. Висловлено припущення, що за цих умов експерименту можливе утворення таких сполук: Zn(OH)₂, ZnCO₃, ZnO₂. Проведені розрахунки кутового положення дифракції 2θ за відомими міжплощинними відстанями та аналіз літературних джерел показав, що ці рефлекси не належать жодній з указаних сполук [8, 9].

У роботі [10] зразки, отримані гідротермальним методом, досліджено методами рентгеноструктурного аналізу, диференціального термічного аналізу та інфрачервоної спектроскопії. Зразки готували з використанням розчину Zn(NO₃)₂ у дистильованій воді та витримували за температури 95°C впродовж 6 год. Пізніше деякі зразки були нагріті до температури

160°C, тривалість витримки за цієї температури змінювала від 2 до 72 год. Проведені рентгеноструктурні дослідження показали, що в результаті отримано невпорядкований гідроцинкіт (Zn₅(CO₃)₂(OH)₆), бо рентгенівські рефлекси мали значну півширину. Для зразків, витриманих за температури 160°C, інтенсивність рефлексів гідроцинкіту суттєво збільшувалася, а півширина зменшувалася. Відпал порошоків гідроцинкіту за температур 300°C і 600°C привів до перетворення гідроцинкіту в оксид цинку [10]. Диференціальний термічний аналіз показав наявність сильного ендотермічного піка за температури 260°C, а інфрачервона спектроскопія підтвердила утворення гідроцинкіту.

Автори роботи [11] використали механохімічний метод синтезу для отримання ZnO. Як прекурсор вони використали суміш гідроцинкіту (Zn₅(CO₃)₂(OH)₆) та (Zn₄(CO₃)₂ · 6H₂O). Для механохімічної активації був використаний планетарний кульовий млин, який працював із різними швидкостями. Механохімічна обробка протягом 600 хвилин з нагрівом до 200°C привела до утворення з прекурсором чистого гідроцинкіту, а нагрів до 400°C — до утворення оксиду цинку, про що свідчать наведені рентгенівські дифрактограми [11].

Досить часто для отримання оксиду цинку використовують термічний розклад різноманітних цинкомістких солей і прекурсорів. Так, автори роботи [12] для отримання гідрокарбонату цинку Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ використали хімічний метод з використанням розчинів солей Zn(NO₃)₂ · 6H₂O та (NH₄)₂CO₃. Рентгеноструктурний аналіз показав, що після відпалу порошку гідрокарбонату цинку Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ за температури 550 K утворюється оксид цинку. За використання розчинів Zn(NO₃)₂ · 6H₂O і NaHCO₃ був отриманий карбонат цинку ZnCO₃, а за ZnCl₂ і Na₂CO₃ — гідроцинкіт [13]. Термічна обробка за температури 400°C впродовж 3-х годин привела до отримання ZnO.

Порівняння наших рентгенівських дифрактограм (рис. 1) та дифрактограм, наведених у проаналізованих вище літературних джерелах, дає підстави зробити висновок, що в нашому випадку відбувається одночасне утворення оксиду цинку й гідроцинкіту або утворення гідроцинкіту з наступним його розпадом до ZnO. Вуглекислий газ для утворення гідроцинкіту входить до газів, розчинених у дистильованій воді, та може надходити з повітря у під час електролізу, тому що використовується відкритий електролізер. При спробі отримати гідроксид кадмію електролітичним методом автори роботи [14] одержали суміш гідроксидів і карбонату кадмію.

Для детального аналізу експериментальних дифрактограм, кожний рефлекс був описаний функцією Гаусса і, як наслідок, отримано таку інформацію: кутове положення 2θ рефлексу, його півширина (ширина на половині висоти) β та інтегральна інтенсивність. Одержані результати використано для розрахунку розмірів нанокристалів D з використанням формули Дебая-Шеррера [7]:

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

де λ — довжина хвилі рентгенівського випромінювання; β — півширина рефлексу; θ — кут дифракції. Фізичне значення півширини обчислено за формулою

$$\beta = \sqrt{\beta_1^2 + \beta_2^2}, \quad (2)$$

де β_1 — експериментальне значення півширини рентгенівського рефлексу; β_2 — інструментальне значення півширини рентгенівського рефлексу. Інструментальне значення півширини рентгенівських рефлексів визначали на основі аналізу рентгенівських дифрактограм еталонних порошків кремнію і Al_2O_3 , отриманих за таких самих умов. Проведені розрахунки з використанням формули Дебая–Шеррера (1) без урахування інструментальної похибки (2) показали, що для різних рефлексів ZnO отримані різні результати, але їхні середні значення становлять величини близько (для різних зразків): 22.0 нм (концентрація електроліту 0.5 г/л, температура електроліту 75°C); 16.9 нм (концентрація електроліту 0.5 г/л, температури електроліту 26°C) і 11.0 нм (концентрація електроліту 6 г/л, температури електроліту 19°C). З урахуванням інструментальної похибки отримано розміри нанокристалів 31.5 нм, 22.0 нм і 13.2 нм відповідно, які перевищують попередні значення без урахування β_2 . З наведених результатів видно, що з пониженням температури і збільшенням концентрації електроліту спостерігається тенденція до зменшення розмірів нанокристалів оксиду цинку.

Для оцінки розмірів нанокристалів гідроксиду цинку використано його рефлекси з кутовим положенням 2θ : 13.0° і 59.50°. Розрахунки з використанням формули Дебая–Шеррера з урахуванням інструментальної похибки показали також зменшення розмірів зі зміною умов синтезу. Для зразків, отриманих за концентрації електроліту 0.5 г/л та температури 75°C, розміри становили 13 нм, за концентрації електроліту 0.5 г/л і його температури 26°C — 5 нм, за концентрації електроліту 5 г/л та температури 19°C — 4 нм.

Використання формули Дебая–Шеррера ґрунтується на залежності півширини рентгенівського реф-

лексу від розміру частинки, причому зі зменшенням розміру півширина зростає. Також на півширину впливають механічні напруження, що виникають під впливом дефектів кристалічної структури. Для наночастинок дефекти можуть бути наслідком того, що значна частина атомів знаходиться на поверхні, крім того, внесок поверхневих атомів зростатиме зі зменшенням розмірів. Тому для визначення розміру та механічних напружень, що діють у нанокристалах ZnO , ми використали метод Вільямсона–Холла [15]. У цьому методі півширина рефлексу описується формулою (3):

$$\beta = \frac{0.89\lambda}{D \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta, \quad (3)$$

де λ — довжина хвилі рентгенівського випромінювання, ε — відносне видовження. У рівнянні (3) перший доданок показує, який внесок у півширину робить розмірний ефект, другий доданок — внесок, зумовлений механічними напруженнями. Перепишемо (3) у вигляді:

$$\beta \cos \theta = \frac{0.89\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta. \quad (4)$$

За законом Гука, при пружних деформаціях механічна напруга σ дорівнює:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon, \quad (5)$$

де E — модуль Юнга. Визначивши відносне видовження із закону Гука, отримаємо залежність:

$$\beta \cos \theta = \frac{0.89\lambda}{D} + \frac{4\sigma \sin \theta}{E}. \quad (6)$$

Якщо графік залежності (6) побудувати в системі координат $(\frac{4\sigma \sin \theta}{E}, \beta \cos \theta)$, то отримаємо пряму лінію, з якої можна знайти розмір нанокристалів D та механічну напругу σ . Для монокристалічних тіл модуль Юнга залежатиме від напрямку всередині монокристала, тобто від значень індексів Міллера (hkl) та виду кристалічної системи. Ця залежність для оксиду цинку, який належить до гексагональної системи, описується формулою [16]:

$$E^{-1} = \frac{(h^2 + k^2 - hk)a^4 s_{11} + l^4 c^4 s_{33} + (h^2 + k^2 - hk)l^2 a^2 c^2 (s_{44} + 2s_{13})}{((h^2 + k^2 - hk)a^2 + l^2 c^2)^2}, \quad (7)$$

де s_{11} , s_{13} , s_{33} , s_{44} — коефіцієнти пружної податливості, a і c — параметри елементарної комірки. Використавши відомі значення коефіцієнтів пружної податливості $s_{11} = 7.858 \cdot 10^{-12} \text{ Па}^{-1}$, $s_{13} = -2.206 \cdot 10^{-12} \text{ Па}^{-1}$, $s_{33} = 6.94 \cdot 10^{-12} \text{ Па}^{-1}$, $s_{44} = 23.57 \cdot 10^{-12} \text{ Па}^{-1}$

та параметрів елементарної комірки $a = 0.32469 \text{ нм}$, $c = 0.52069 \text{ нм}$ для ZnO [17], [18], а також індекси Міллера (для рефлексів, що спостерігалися на експериментальній дифрактограмі), ми попередньо розрахували значення модулів Юнга у залежності від напрямку

всередині монокристалу.

На рис. 2 наведені результати використання методу Вільямсона–Холла для оксиду цинку, отриманого за концентрації електроліту 0.5г/л та температури електроліту 75°C. Видно, що спостерігається відхилення експериментальних точок від прямої лінії. Тому для одержання достовірних значень величини $0.89\lambda/D$ та механічної напруги σ був використаний метод найменших квадратів. У результаті одержали розмір нанокристалів $D = 62$ нм та значення механічної напруги $\sigma = 2 \cdot 10^8$ Па. Видно, що використання формули Дебая–Шеррера дає менший розмір частинок, ніж метод Вільямсона–Холла. Подібні результати отримали автори роботи [19], досліджуючи нанокристали оксиду цинку, одержані електролітичним методом за температури електроліту 82°C. За використання методу Вільямсона–Холла розмір монокристалів становив 170 нм, а відносно видовження $\varepsilon = 0.0022$, що свідчить про дію розтягувальних механічних напружень. У нашому випадку розміри нанокристалів менші, що зумовлене нижчою температурою синтезу, також діють розтягувальні напруження.

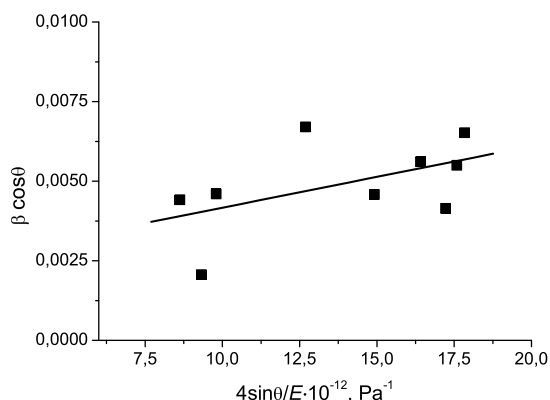


Рис. 2. Результати використання методу Вільямсона–Холла для нанокристалів ZnO, отриманих за концентрації електроліту 0,5г/л і температури електроліту 75°C.

Схожі результати отримані в роботі [15], де автори досліджували наночастинки оксиду цинку, одержані хімічним методом із використанням цинк ацетату дигідрату, гідроксиду калію та метанолу за температури 52°C. У результаті рентгеноструктурних досліджень автори отримали такі розміри наночастинок: 27 нм (із використанням формули Дебая–Шеррера) і 35 нм (метод Вільямсона–Холла).

Спроба застосувати метод Вільямсона–Холла до зразків, одержаних за “низькотемпературних” умов: концентрація електроліту 0.5 г/л, температура елект-

роліту 26°C (рис. 1б); концентрація електроліту 6 г/л, температура електроліту 19°C (рис. 1в), привела до результатів, що не корелюють із результатами використання формули Дебая–Шеррера, як це спостерігалося для “високотемпературного” зразка, отриманого за концентрації 0.5 г/л та температури електроліту 75°C (рис. 1а). Докладніший аналіз півширин рентгеновських рефлексів оксиду цинку показав, що для цих двох “низькотемпературних” зразків їх значення зменшуються зі збільшенням кута дифракції 2θ на відміну від попереднього зразка. Для “високотемпературного” зразка зі збільшенням кута 2θ спостерігається зростання півширини рефлексів. Цей факт зумовлений збільшенням інтенсивності рефлексів гідроцинку та їх внеском (накладанням) у півширину рефлексів оксиду цинку. Особливо це помітно для рефлексів ZnO з індексами Міллера (100), (002), (101), що лежать в області зміни 2θ від 30.0° до 40.0°, тому що в цій області є близько 5 рефлексів гідроцинку [5]. Крім того, цей вплив проявляється також і у змінах інтенсивності рефлексів ZnO з індексами Міллера (100), (002), (101). Для нанокристалів оксиду цинку, отриманих електролітичним методом, інтенсивність рефлексу (101) максимальна, а для (002) мінімальна [7], [19]. У нашому випадку це співвідношення інтенсивностей не виконується.

IV. ВИСНОВКИ

1. Установлено, що при отриманні нанокристалів оксиду цинку електролітичним методом із використання цинкових електродів і розчину хлориду натрію як електроліту спостерігається одночасне утворення гідроцинку і ZnO або утворення гідроцинку з наступним розпадом останнього до ZnO.
2. Розміри нанокристалів обох сполук визначали з використанням двох методів: на основі формули Дебая–Шеррера і методом Вільямсона–Холла, причому останній метод дає змогу отримати величину діючої механічної напруги.
3. Метод Вільямсона–Холла дає розміри нанокристалів більші, ніж використання формули Дебая–Шеррера з урахуванням інструментальної півширини рефлексів.
4. Показано, що пониження температури електроліту під час синтезу нанокристалів приводить до зменшення розмірів наночастинок оксиду цинку.

[1] А. Н. Грузинцев, А. Н. Редькин, К. Бартхоу, Физ. техн. полупров. **44**, 5 (2010).

[2] Н. П. Ключко, Г. С. Хрипунов та ін., Ж. наноелектрон. фіз. **6**, 4 (2014).

[3] О. З. Діденко, П. Є. Стрижак, Г. Р. Космамбетова, Н. С. Кальчук, Фіз. хім. тверд. тіла **10**, 106 (2009).

[4] В. С. Бураков *и др.*, Письма Журн. тех. физ. **34**, 16 (2008).

- [5] Changchun Chen, Benhai Yu, Ping Liu, JiangFeng Liu, Lin Wang, *J. Ceram. Proc. Res.* **12**, 420 (2011).
- [6] Л. И. Миркин, *Рентгеноструктурный анализ. Индексирование рентгенограмм. Справочное пособие* (Наука, Москва, 1981).
- [7] V. R. Gaevs'kyi, B. D. Nechiporuk, N. Yu. Novoselet-s'kyi, B. P. Rudyk, *Ukr. J. Phys.* **4**, 385 (2013).
- [8] Nahar Singh *et al.*, *Chalcogenide Lett.* **7**, 4 (2010).
- [9] Jing Wang, Lan Xiang, *J. Cryst. Growth* **401**, 279 (2014).
- [10] S. Musić, S. Popović, M. Maljković, Đ. Dragčević, *J. Alloys Comp.* **347**, 324 (2002).
- [11] Y. Dimitriev *et al.*, *J. Univ. Chem. Technol. Metall.* **46**, 3 (2011).
- [12] Н. С. Николаева, В. В. Иванов, А. А. Шубин. *J. Siberian Federal Univ. Chem.* **3**, 153 (2010).
- [13] Jiaqi Cheng, K. M. Poduska, *Nanomaterials* **3**, 317 (2013).
- [14] S. Yu. Kapitula, B. D. Nechiporuk, N. B. Danilevskaya, B. A. Tatarin, *J. Nano- Electron. Phys.* **7**, 3 (2015).
- [15] V. D. Mote, Y. Purushotham, B. N. Dole, *J. Theor. Appl. Phys.* **6**, 1 (2012).
- [16] Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская, *Основы кристаллофизики* (Наука, Москва, 1975).
- [17] *Акустические кристаллы. Справочник*, под ред. М.П. Шаскольской (Наука, Москва, 1982).
- [18] Zhiyong Fan, Jia G.Lu, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **5**, 1561 (2005).
- [19] B. P. Rudyk, B. D. Nechiporuk, N. Yu. Novoseletskyy, V. A. Syaskyy, B. A. Tataryn, *J. Phys. Stud.* **9**, 1602 (2015).

THE INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL MODES ON THE PHYSICAL PROPERTIES OF ZINC OXIDE NANOCRYSTALS DERIVED ELECTROLYTE METHOD

N. B Danilevska¹, M. V. Moroz², B. D. Nechiporuk¹, N. Yu. Novoseletskyy¹, B. P. Rudyk^{2*}

¹*Rivne State Humanitarian University, 12, Bandery St., Rivne, UA-33028, Ukraine,*

²*National University of Water and Environmental Engineering, 11, Soborna St., Rivne, UA-33028, Ukraine,*

**e-mail: rexismundi@gmail.com*

The growth of nanoparticles is a complicated process, it depends on different factors in the reaction chamber, such as temperature, reagent concentration, duration, etc. The technological aspects play an important role in the dimensions and shape of nanoparticles, which affects its properties, especially when we have the nanoparticles of a semiconducting material.

In this article we have made an attempt to explore the influence of sodium chloride concentration and temperature of the electrolyte on the process of obtaining zinc oxide nanocrystals by the electrolytic method in an open electrolytic bath. The received samples were studied at room temperature by X-ray diffraction to determine its structure and dimensioning. The XRD pattern of samples exhibits a zinc-blended crystal structure. The nanocrystals dimensioning was made by using the Debye–Scherrer and Williamson–Hall methods, then the obtained results were compared. With the electrolyte temperature decreasing there were found new weak XRD peaks that do not belong to a wurtzite pattern, but do to the hydrozincite one. In the article a way of forming the hydrozincite using the atmospheric carbon dioxide is offered. It is also shown that the zinc oxide nanocrystals size decreases with a decrease of temperature of the electrolyte.