

Реферат работы

1. Введение

Со времени открытия углеродных нанотрубок (1991) одномерные наноструктуры, такие как нити, стержни, трубки и висеры, стали предметом интенсивных исследований ввиду их потенциального применения в микроэлектронной технике и различных оптических устройствах.

Устойчивый интерес к одномерным наноструктурам связан, прежде всего, с тем, что вследствие малого размера и большого отношения площади поверхности частиц к их объему, наночастицы, как правило, характеризуются достаточно сильным взаимодействием с окружающей их матрицей и соседними частицами. Интересны также их тепловые и оптоэлектронные свойства. С этой точки зрения одним из наиболее интересных соединений является оксид цинка. Поляризованная фотолюминесценция, особенности магнитного, электростатического взаимодействия, повышенная химическая активность, а также пьезоэлектрические и пироэлектрические свойства [1] обуславливают возможность создания материалов на основе оксида цинка, которые могут обладать новыми химическими и физическими свойствами. Интерес к синтезу наноструктур на основе ZnO возрос после сообщений об ультрафиолетовой лазерной генерации упорядоченных массивов наностержней оксида цинка.

В последние годы для получения нанокристаллических оксидных материалов все более широкое применение находит гидротермальный (ГТ) метод, который позволяет управлять морфологией дисперсного продукта за счет варьирования параметров проведения процесса [2]. Также стоит отметить гидротермально-микроволновой (ГТМВ) метод синтеза, основными преимуществами которого являются экономичность, высокая скорость реакции, равномерное нагревание, возможность избирательного нагревания. При данных методах получения на морфологию и свойства оксида цинка влияет большое число параметров, которые можно разделить на две группы – параметры, связанные с составом смеси (рН, концентрация и соотношение реагентов, присутствие осаждающих веществ, ПАВ и т.д.) и параметры, связанные с режимом гидротермальной обработки (температура синтеза, длительность выдержки, скорость и равномерность нагрева и охлаждения). Параметры, связанные с составом смеси, исследованы достаточно широко; параметры, связанные с режимом гидротермальной обработки исследованы недостаточно. Что касается скорости нагрева, то этот параметр синтеза изучается лишь в единичном числе работ.

В связи с этим, целью настоящей работы является изучение влияния параметров, связанных с режимом гидротермальной обработки, на морфологию и свойства оксида цинка, получаемого гидротермальным и гидротермально-микроволновым методом.

2. Литературный обзор

2.1 Общие сведения

2.1.1 Свойства оксида цинка

Оксид цинка кристаллизуется в гексагональной сингонии, решетка типа вюрцита с параметрами $a=3,24 \pm 0,04 \text{ \AA}$ и $c=5,20 \pm 0,03 \text{ \AA}$. Элементарная ячейка состоит из двух молекул ZnO . Атомы кислорода образуют плотнейшую гексагональную упаковку, КЧ цинка по кислороду равно 4, но тетраэдрическая структура является искаженной: 3 расстояния Zn-O равны $1,973 \text{ \AA}$, одно — $1,992 \text{ \AA}$.

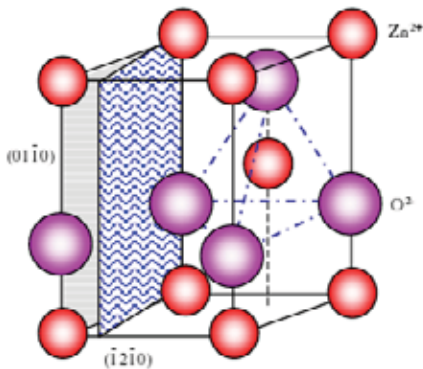


Рис. 1 Кристаллическая решетка ZnO

Оксид цинка достаточно летуч — $T_{603z}=1800^\circ \text{ C}$, при этом заметная летучесть ZnO наблюдается уже при температурах порядка 900° C . Плотность оксида цинка составляет $5,6 \pm 0,1 \text{ г/см}^3$. При нагревании вещество меняет цвет: белый при комнатной температуре, оксид цинка становится желтым. Объясняется это уменьшением ширины запрещенной зоны и сдвигом края в спектре поглощения из УФ-области в синюю. Оксид цинка является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны $3,37 \text{ эВ}$ и большой энергией связи экситонов (60 мэВ) по сравнению с тепловой энергией электронов при комнатной температуре (26 мэВ). Спектры люминесценции оксида цинка при оптическом и катодном возбуждении имеют две характерные полосы излучения — узкая полоса в УФ области ($\lambda \sim 380 \text{ нм}$, $\Delta\lambda \sim 15 \text{ нм}$), обусловленная прямой рекомбинацией экситонов, и широкая полоса в видимой области ($\lambda \sim 500 \text{ нм}$, $\Delta\lambda \sim 100 \text{ нм}$). Полосу излучения в видимой области связывают с наличием в запрещенной зоне донорных или акцепторных уровней, которые обусловлены собственными дефектами или примесями (роль дефектов могут играть вакансии кислорода, междоузельные атомы цинка и другие локальные дефекты решетки) [3].

2.1.2 Перспективное применение

Оксид цинка представляет собой наиболее подходящий материал для применения в коротковолновых оптоэлектронных устройствах, а также для изготовления светоизлучающих устройств, работающих в ближнем ультрафиолетовом (УФ) диапазоне. Такие свойства оксида цинка, как прозрачность для видимого света, высокая подвижность электронов и устойчивая люминесценция при комнатной температуре дают возможность использовать его в качестве элементов полевых транзисторов, устройств связи на поверхностных акустических волнах, фотонных кристаллов, фотодетекторов, солнечных элементов, прозрачных электродов в жидкокристаллических дисплеях. Также порошок оксида цинка применяется в электронике в качестве рабочей среды для порошковых лазеров и компонентов светодиодных ламп. Все более и более популярным становится применение ZnO в качестве резисторов для предотвращения скачков напряжения в

таких устройствах, как мобильные телефоны. Высокая площадь контакта наноструктурированных электродов на основе ZnO с электролитом способствует значительному увеличению КПД фотоэлектрических ячеек гетцелевского типа. В 2008 году были получены данные о том, что наночастицы оксида цинка могут избирательно уничтожать раковые клетки, не воздействуя при этом на здоровые клетки. Это открытие может стать ключевым в лечении раковых заболеваний методами химиотерапии. Тонкие пленки и иные наноструктуры на основе оксида цинка могут применяться как чувствительные биологические и газовые сенсоры [4]. Одна из наиболее перспективных областей применения оксида цинка – фотокатализ [5]. Фотокаталитические реакции с его участием применяются в промышленном производстве с участием органических веществ из-за экологической опасности выбросов таких предприятий.

2.2 Гидротермальный метод

2.2.1 Общий принцип

По сравнению с методами ПЖК, CVD, и электрохимическим осаждением, требующими сложного оборудования и тонких условий, такие как сравнительно высокая температура (не менее 890° С для ПЖК, ~500° С для CVD), методы гидротермального синтеза менее требовательны к оборудованию и материалам, а также более экономичны для широкомасштабного получения упорядоченных массивов наностержней оксида цинка.

Сущность гидротермального метода заключается в нагревании солей (в том числе и металлоорганических), оксидов или гидроксидов металлов в виде раствора или суспензии при температуре выше 100°С и более и при давлении выше 1 атм (вплоть до нескольких тысяч атм). При этом в растворе или коллоидной системе происходят химические реакции, приводящие к образованию продукта реакции – простого или сложного оксида [2].

Реакции могут проводиться в воде или любом другом растворителе. Когда в качестве растворителя используется вода, процесс называется гидротермальным. Когда используются такие растворители, как метанол, этанол, высокомолекулярные спирты, процесс называется сольво-термальным.

Основные преимущества гидротермального метода:

- а) скорость реакции сильно возрастает при относительно малом повышении температуры
- б) с помощью него могут быть получены новые метастабильные фазы, которые невозможно получить другими методами синтеза
- в) преимущественное образование монокристаллического продукта
- г) в большинстве случаев не требуются осаждающие вещества
- д) загрязнение окружающей среды минимально, так как процесс проводится в закрытой системе.
- е) процесс экономически выгоден, т.к. не требует высокого вакуума и температур.

К недостаткам метода относится относительно низкая скорость реакции, получение недостаточно чистого продукта и низкая степень его кристалличности. Гидротермальный синтез проводят в автоклавах, чаще футерованных тефлоном, объемом 50-300 мл. Продолжительность об-

работки варьируется от десятков минут до 24 часов. Высокое давление увеличивает температуру кипения, поэтому процесс можно проводить при более высокой температуре, чем в водных растворах при атмосферном давлении. С увеличением температуры увеличивается растворимость веществ, осаждение продукта реакции происходит медленнее.

2.2.2 Экспериментальное применение

В литературе описано множество методик гидротермального синтеза целого ряда простых и сложных оксидов. В работе [6] впервые сообщается о получении наноструктур ZnO гидротермальным методом. Однако это не вызывало большого интереса до тех пор, пока в работе [7] не был успешно использован метод контролируемого роста наностержней оксида цинка различных подложках методом термической обработки смеси нитрата цинка и уротропина. Для инициации роста на подложку был нанесен тонкий слой наночастиц оксида цинка. Уротропин, также известный как гексаметилентетрамин (ГМТА) – хорошо растворимый неионогенный тетраденатный, циклический третичный амин.

При высокотемпературном гидролизе ГМТА образуются гидроксид-ионы, которые реагируют с ионами цинка с образованием оксида цинка. Это может быть выражено следующими уравнениями реакций:

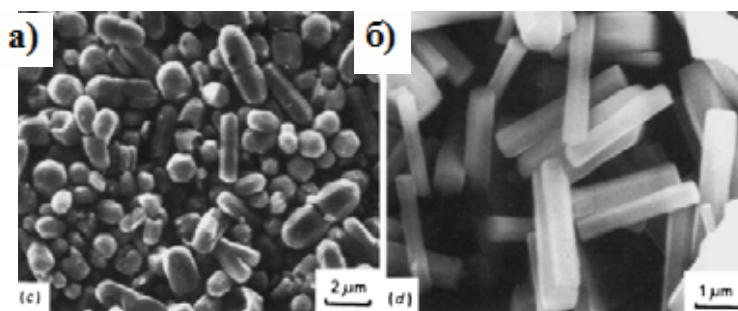
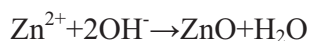
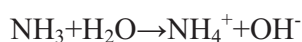
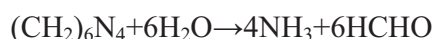


Рис. 2 РЭМ-микрофотографии ZnO, полученного при температуре 100°C с использованием 0,05 водных растворов $Zn(NO_3)_2$ и $C_6H_{12}N_4$ после 7 мин обработки (а) и 30 мин (б) [6]



Наиболее распространено мнение, что роль уротропина при данном методе синтеза состоит в образовании гидроксид-ионов, которые управляют реакцией осаждения. Некоторые также считают, что ГМТА служит в качестве буфера, т.е., степень его гидролиза уменьшается с возрастанием pH и наоборот. В работе [8] показано, что степень распада ГМТА не зависит от выхода оксида цинка, поэтому ГМТА не может быть кинетическим буфером. При формировании оксида цинка термодинамически нестабильные фазы осаждаются быстрее. При инициации стадии роста величина pH и концентрация ионов цинка показывают, что образование оксида цинка проходит через образование его гидроксида. С постепенным увеличением pH и уменьшением концентрации ионов цинка, гидроксид цинка становится все более термодинамически нестабильным, и гидроксид цинка, образовавшийся на подложке, начинает растворяться. Дальнейший рост наноструктур происходит путем прямого осаждения оксида цинка.

Вклад ГМТА в процесс роста оксида цинка обсуждается в работе [9], но совсем иным образом. Утверждается, что ГМТА, будучи полимером и неполярным комплексообразующим реагентом, будет предпочтительно прикрепляться к неполярным граням кристаллов цинкита, преграждая доступ ионам цинка таким образом, что ионы цинка остаются только на полярной грани 001, что приводит к эпитаксиальному росту. Тем самым, ГМТА служит скорее как формообразующее полимерное поверхностно-активное вещество, чем как буфер.

В работе [10] гидротермальным методом были получены наностержни оксида цинка, не превышающие 50 нм в диаметре. К раствору с 0,5 М концентрацией $[Zn^{2+}]$ и 10 М концентрацией $[OH^-]$ был добавлен этиловый спирт и этилендиамин. Получившаяся смесь была подвергнута предварительной обработке на ультразвуковой бане, затем помещена в автоклав на 2 часа при температуре 180° С.

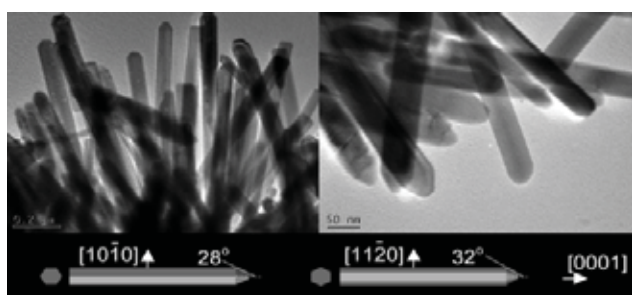


Рис. 3. ПЭМ-микрофотографии образца ZnO, полученного в работе [10]

В работе [11] были получены монокристаллы оксида цинка диаметром 5 см в специальном платиновом сосуде, разделенном на 2 зоны - зону роста кристаллов и зону растворения, помещенном в автоклав. Исследовались различные свойства полученных кристаллов, в том числе и интенсивность фотолюминесценции. Наблюдалось сильное излучение при 3,37 эВ, что соответствует ширине запрещенной зоны, а в видимой части спектра интенсивность излучения была низкой.

Несмотря на то, что гидротермальные методы относительно просты, экономичны и применимы для широкомасштабного синтеза, качество массивов наностержней оксида цинка, полученных данным методом, хуже, чем при использовании метода ПЖК, CVD и электрохимического осаждения. Таким образом, управление распределением, пространственной ориентацией, морфологией, диаметром и пропорциональностью массивов наностержней оксида цинка, полученных гидротермальным методом, остается актуальным.

2.2.3 Влияние параметров синтеза на свойства наноструктур оксида цинка

Во многих источниках сообщается об обнаружении параметров, влияющих на рост и свойства ZnO, полученного с использованием нитрата цинка и уротропина. Среди этих параметров: предварительное нанесение зародышей, влияющие на морфологию получаемых наностержней и нанотрубок, выращивание на различных подложках, контролирование аспектного соотношения через добавление цитрат-анионов. Время выдержки также оказывает большое влияние на упорядоченность и морфологию получаемых наноструктур. Подготовка подложек, включая их последующий обжиг, не только играет главную роль в управлении диаметром стержней, но и влияет на их ориентацию. В некоторых пределах эти параметры могут быть изменены различной концентрацией прекурсоров.

Одним из наиболее важных факторов гидротермального роста наностержней оксида цинка является температура синтеза. Исследование [12] показало, что температура практически не влияет на ориентацию наностержней, однако в той же работе продемонстрировано, что температура синтеза сильно влияет на аспектное соотношение наностержней. Их средний диаметр оставался практически постоянным, тогда как средняя длина сильно возрастала. Таким образом, рост вдоль направления 001 более чувствителен к изменению температуры, чем рост в направлениях 101 и 100. Тонкие пленки, состоящие из коротких наностержней оксида цинка формируются при низких температурах вследствие примерно одинаковой скорости роста во всех направлениях, тогда как толстые пленки, состоящие из длинных наностержней могут быть получены при более высоких температурах вследствие гораздо более быстрого роста вдоль с- направления.

Фотолюминесценция нанокристаллов ZnO в ультрафиолетовой и видимой части спектра – одно из наиболее интересных и важных свойств, которое интенсивно исследуется. Для изучения влияния температуры роста на оптические свойства массивов наностержней, измерение фотолюминесценции проводилось при комнатной температуре. Спектр фотолюминесценции наностержней оксида цинка, полученных при разных температурах, показывает общую схожесть ФЛ свойств: 3 заметные полосы излучения, включая пик ультрафиолетовой люминесценции при 387 нм, слабую полосу синего света при 470 нм и сильную и широкую полосу в области зеленого света около 530 нм.

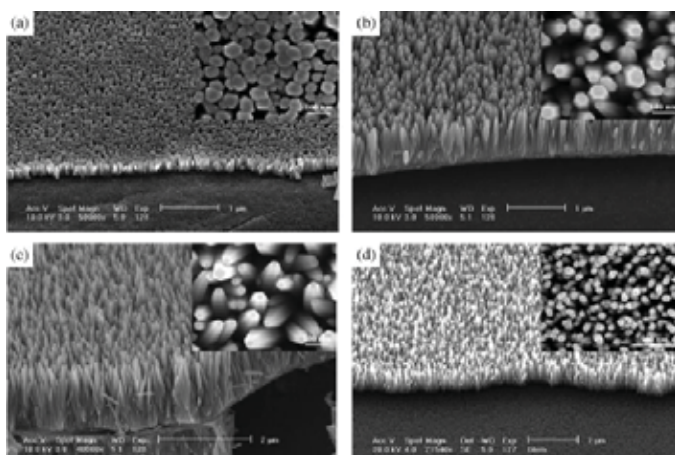


Рис. 4 РЭМ-микрофотографии образцов ZnO, полученного в работе [12] при различных температурах (a) 40°C, (b) 60°C, (c) 80°C, (d) 95°C

Полоса УФ излучения объясняется рекомбинацией свободных экситонов. Зеленая полоса наблюдается у нанокристаллического оксида цинка, полученного гидротермальным методом, ПЖК, CVD и электрохимическим осаждением. Ее появление чаще всего объясняется рекомбинацией генерированных под воздействием облучения дырок с однозаряженными вакансиями по кислороду. Чем их больше, тем сильнее интенсивность люминесценции в зеленой части спектра. Слабая полоса излучения в синей части спектра наблюдалась также при получении пленок наностержней оксида цинка методом CVD, но механизм этого явления еще полностью не изучен.

В работе [13] были синтезированы нанокристаллы оксида цинка в форме гексагональных стержней (диаметр 150-500 нм, длина 1-10 мкм кристаллизацией из водного раствора путем термического разложения аминоккомплексов Zn^{2+} и исследована термостабильность ФЛ нанокристаллов ZnO в диапазоне 300-1200 К. Показано, что при температуре отжига выше 900 К интенсивность экситонной фотолюминесценции резко снижается и в спектрах появляется широкая полоса донорно-акцепторной рекомбинации.

2.3. Гидротермально-микроволновой метод синтеза

2.3.1 Общий принцип

Несмотря на то, что гидротермальный процесс очень гибок, его главным недостатком является относительно низкая скорость реакции при любой температуре. Для того чтобы повысить скорость кристаллизации, могут дополнительно использоваться микроволновое, электрическое и ультразвуковое воздействие. Соответственно, эти методы синтеза называются: гидротермально-микроволновым, гидротермально-электрохимическим и гидротермально-ультразвуковым.

Впервые об использовании для синтеза микроволнового нагревания вместо конвекционного сообщается в 1986 году, после чего начались интенсивные исследования в этой области. В работе [14] оксид цинка был синтезирован с использованием гексагидрата нитрата цинка и пиридина гидротермально-микроволновым методом при нагревании до 90° С в течение 10 минут. При изменении концентрации пиридина менялась и морфология получаемых наноструктур оксида цинка.

Гидротермально-микроволновой метод синтеза отличается крайне высокой скоростью протекания реакции. Кроме того, он позволяет точно устанавливать температуру и давление, при котором проводится процесс, и контролировать его скорость. Главные преимущества микроволнового нагревания появляются вследствие прямого и быстрого нагрева всего объема раствора. Это

- исключает затраты энергии на нагревание стенок печи/реактора
- уменьшает продолжительность синтеза
- позволяет осуществлять равномерное нагревание по всему объему вещества, что приводит к монодисперсности получаемого продукта.
- дает возможность избирательного нагревания, т.е., формирования неоднородного распределения компонентов смеси по температуре в желаемом направлении, так как количество поглощенной энергии под воздействием микроволнового излучения зависит от специфических свойств материала. Это позволяет управлять микроструктурой и свойствами полученных материалов путем выбора коэффициента микроволнового поглощения прекурсоров. Одно из применений данного свойства – высокотемпературный синтез металло-диэлектрических композитов, основанный избирательным микроволновым нагреванием.

2.3.2 Экспериментальное применение

В литературе встречается лишь ограниченное число примеров использования гидротермально-микроволнового метода для синтеза оксида цинка. В работе [15] описывается гидротермальный и гидротермально-микроволновый синтез оксида цинка 2 методами: осаждением гидроксида цинка из его нитрата с дальнейшим конвекционным и микроволновым нагреванием 75–170° С в течение 15–240 мин, а также микроволновой обработкой влажной механической смеси нитрата цинка и хлорида натрия в различных соотношениях. Согласно результатам РЭМ и РФА оксида цинка, полученного первым методом, продукт состоит из наностержней размером 100-250 нм, термическая обработка при 75-95° С не приводит к полной кристаллизации, но микроволновая обработка сокращает количество аморфной фазы. При

увеличении температуры гидротермально-микроволновой обработки средний размер наночастиц ZnO уменьшается, тогда как при конвекционной обработке этого не происходит. Второй метод приводит к получению более чистого продукта, а именно микроволокон и микротрубок (0,5-10 мкм). Сокращение времени синтеза и/концентрации нитрата цинка позволяет получить высокодисперсные порошки с низкой удельной площадью поверхности ($4 \text{ м}^2/\text{г}$). И в том, и в другом методе полученный продукт обладал высокой фотокаталитической активностью. В работе [16] описывается синтез ZnO гидротермально-микроволновой обработкой смеси раствора хлорида цинка и водного раствора аммиака различных концентраций в течение различного времени (максимальная мощность 800 Вт). Морфология полученного продукта менялась от массивов наностержней длиной 1,6 мкм до цветкообразных структур. Что касается ФЛ полученных образцов, то у всех из них наблюдались 2 широкие полосы: в зеленой и синей части спектра. Их наличие и практическое отсутствие экситонной люминесценции объясняется дефектами в кристаллах и особенностями системы нагрева. Наконец, самое полное исследование в этой области, где описывается фактически уникальный процесс успешного гидротермально-микроволнового синтеза наностержней оксида цинка на различных подложках (полиэтилентерефталат, стекло, кремний), проведено в работе [17]. Примечательно также то, что такой массив наностержней был получен на площади круглой подложки радиусом 5 см.



Рис 5. РЭМ-микрофотографии образцов оксида цинка, полученного в работе [17] с помощью (b) конвекционного нагрева в течение 90 мин (c) микроволнового нагрева при 120 Вт в течение 30 мин (d) микроволнового нагрева при 700 Вт, время - 6 мин. Отметка на шкале 200 нм

Подготовка подложек производилась трехкратным нанесением раствора дигидрата ацетата цинка в 1-пропанол по каплям на вращающуюся подложку (технология spin-coating). После этого подложки промывались ацетоном и изопропанолом в течение 10 минут и высушивались в потоке азота. Описанную процедуру повторяли 3 раза. После каждой последовательности процедур подложки обжигали при 100°C в течение 1 минуты. Подготовленные таким образом подложки были помещены в смесь эквимольных растворов нитрата цинка и ГМТА и подвергнуты микроволновой обработке при различной мощности (120, 385 и 700 Вт) при температуре 90°C и атмосферном давлении в течение 1-30 минут. Все образцы были хорошо закристаллизованы, полученные наностержни были ориентированы преимущественно перпендикулярно поверхности подложки.

Исследование фотолюминесцентной активности полученных образцов показало, что у всех наблюдается сильное экситонное излучение при 3,39 эВ и слабая широкая полоса при 2,03 эВ. Наностержни имели хорошую прозрачность для видимого света со спектром поглощения в области 360-380 нм.



Рис 6. РЭМ-микрофотографии наностержней ZnO, полученных на кремниевой подложке радиуса 5 см, стрелками показано место съемки, Отметки на шкале 1 и 10 мкм, соответственно [17].

3. Экспериментальная часть

В данной работе исследовалась скорость нагрева как один из важнейших параметров, влияющих на рост и свойства оксида цинка, полученного гидротермальным и гидротермально-микроволновым методом. Кроме того, перед нами стояла задача выбрать оптимальные условия для получения хорошо закристаллизованных образцов с небольшим размером частиц, фотолюминесцентные и фотокаталитические свойства которых могут найти практическое применение.

3.1 Синтез наноструктур оксида цинка

Для синтеза были использованы следующие реактивы: гексагидрат нитрата цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.) и уротропин $(CH_2)_6N_4$ (ч.д.а.). Все растворы были приготовлены с использованием дистиллированной воды.

Гидротермальный синтез проводился в стальном автоклаве «Parr 4590» (США). Для проведения синтезов использовалась смесь 0,2 М водных растворов $Zn(NO_3)_2$ и $(CH_2)_6N_4$, по 20 мл каждого. Смесь помещалась в тефлоновую ячейку объемом 60 мл (процент заполнения ячейки ~70%), затем в автоклав, после чего автоклав нагревался со скоростью 2-10°C/мин в печи сопротивления до необходимой температуры, время выдержки варьировалось от 5 минут до 2 часов, затем автоклав охлаждался. В большинстве случаев реакционная смесь перемешивалась механической мешалкой с частотой вращения 300 оборотов в минуту. Температура измерялась при помощи встроенной термопары, помещенной непосредственно в реакционную смесь.

Гидротермально-микроволновой синтез был осуществлён при использовании установки на базе микроволновой печи «Вольта МС-6», обеспечивающей микроволновой нагрев в импульсном режиме с возможностью варьирования мощности нагрева от 40 до 450 Вт. Использовался полифторэтиленовый автоклав объемом 100 мл (процент заполнения – 60%). Были проведены синтезы при скорости нагрева ~20°C/мин, длительность синтеза – 1 час, температура выдержки – 135°C, начальная мощность нагрева 450 Вт. Температуру реакционной среды определяли по измеряемому в ходе реакции давлению пара воды в соответствии с уравнением, полученным на основании уравнения Клаузиуса-Клапейрона:

$$p = p_0 e^{-6094T^{-1} + 21,1}, \text{ где } p_0 = 1,01 * 10^5 \text{ Па.}$$

При отклонении температуры от заданной мощность менялась вручную в указанных пределах. После охлаждения автоклава полученные вещества извлекались, центрифугировались и промывались дистиллированной водой, после чего высушивались в сушильном шкафу при температуре 60°C и анализировались. Высокотемпературные отжиги образцов проводили в муфельной печи СНОЛ 6/12 в алундовых тиглях при температуре 200°C, 400°C и 600°C в течение 4 часов в атмосфере воздуха.

3.2 Методы исследования полученных образцов

Рентгенофазовый анализ образцов проводился на дифрактометре «Rigaku D/MAX 2500» (CuK α -излучение) при скорости вращения гониометра 1-2 град/мин. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием базы данных JCPDS.

Для определения размеров частиц и характера их агрегации применяли метод растровой электронной микроскопии. Использовали электронный микроскоп Leo Supra 50 VP с диапазоном увеличений x5000 – x200000 и ускоряющего напряжения 1-10 кВ. Микрофотографии обрабатывались следующим образом: измерялись продольные и поперечные размеры каждой частицы, находящейся в плоскости фотографии, затем данные заносились в таблицу, после чего обрабатывались статистически (производился подсчет среднего значения, дисперсии, стандартного отклонения и доверительного интервала при доле значимости 95%).

Термогравиметрический анализ образцов проводили на термоанализаторе PYRIS Diamond TG-DTA (Perkin Elmer). Для проведения эксперимента использовали алундовые и платиновые тигли. Масса навесок образцов составляла 10-80 мг. Использовали режим линейно-политермического нагрева со скоростью 10°C/мин до температур 500-700°C.

Измерения удельной площади поверхности порошков ZnO проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализаторов Сорбтометр-М и АТХ-06 (в качестве газа-носителя использовали гелий марки А). Перед измерениями проводили дегазацию образцов в токе азота при температурах 50-200°C в течение 30-120 минут. Масса использованных навесок составляла 100-500 мг.

Измерения фотолюминесцентных (ФЛ) свойств полученных образцов проводили на рамановском спектрометре Renishaw inVia Raman Microscope. В качестве источника излучения использовали лазер с длиной волны 244 нм. Испущенное излучение регистрировали в диапазоне 350-750 нм.

Фотокаталитическую активность синтезированных порошков оксида цинка определяли в модельной реакции фотодеградации метилового оранжевого в водных суспензиях оксида цинка. В качестве стандартного образца сравнения использовали промышленный фотокатализатор Evonik Degussa P25. Фотокаталитическая активность данного препарата, измеренная в указанных выше условиях, составила 3.8%/мин.

4. Обсуждение результатов

4.1. Изучение морфологии оксида цинка в зависимости от параметров гидротермального и гидротермально-микроволнового синтеза

4.1.1. Влияние перемешивания

Для того чтобы эффективно менять скорость нагрева в печи сопротивления, необходимо использовать перемешивание смеси механической мешалкой. Без использования перемешивания термомпара регистрирует температуру центральной части, нагрев которой осуществляется конвекционным переносом тепла от более нагретых стенок автоклава. При этом, во-первых, в реакционной смеси создаётся градиент температур, а во-вторых, нельзя говорить о скорости нагрева всего раствора в целом, так как в различных участках смеси она также неодинакова, из-за чего образующиеся в процессе синтеза структуры оксида цинка могут заметно отличаться друг от друга. Предположительно, при перемешивании нагревание должно осуществляться более равномерно, и температура, так же как и скорость нагрева, практически не будет изменяться в реакционной смеси. Таким образом, образцы, синтезированные в классическом варианте должны обладать большим разбросом размеров частиц, чем образцы, синтезированные при перемешивании при прочих равных условиях.

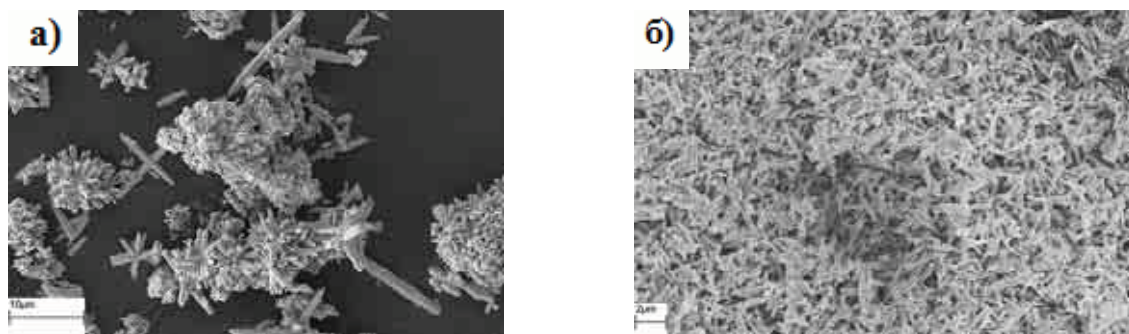


Рис. 7 Сравнение распределения по размерам частиц, полученных при температуре синтеза 135°C, скорость нагрева 5°C/мин: а) без перемешивания; б) с перемешиванием

Полученные результаты подтверждают эти предположения. Как и следовало ожидать, перемешивание приводит к получению монодисперсного продукта, тогда как без перемешивания разные части образца нагреваются по-разному, что приводит к гораздо большему разбросу частиц по размерам, значения дисперсии аспектного соотношения отличались в 2-3 раза (при скорости нагрева 5°C/мин для температуры 135°C значение дисперсии составляло 0,71 с перемешиванием и 2,57 – без него; для температуры 200°C: 1,87 с перемешиванием и 2,77 без перемешивания), также отличие в распределении по аспектному соотношению заметно по соответствующим графикам (рис 15).

По ним же видно, что среднее аспектное соотношение при использовании перемешивания не изменяется. Кроме того, при перемешивании частицы практически не срастаются в агрегаты, что можно наблюдать на рис. 14. Поэтому все дальнейшие синтезы по исследованию влияния скорости нагрева производились с использованием перемешивания.

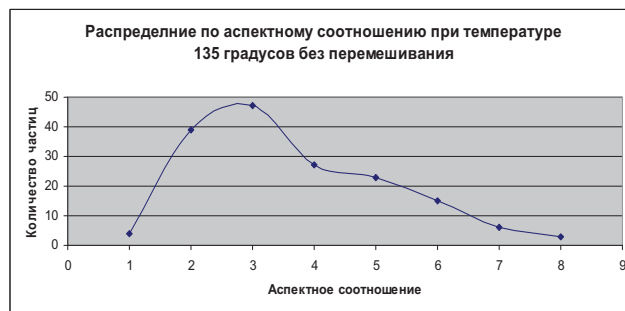


Рис.8 Распределение по аспектному соотношению при температуре 135°С

4.1.2. Влияние скорости нагрева

Для изучения влияния такого параметра как скорость нагрева и выбора оптимальной скорости нагрева были проведены 3 серии экспериментов. В качестве температур синтеза были выбраны 135°С, 170°С и 200°С. При каждой температуре были проведены синтезы со скоростью нагрева 2°С/мин, 5°С/мин и 10°С/мин, время выдержки все время было постоянным (5 минут). В первую очередь исследовалась зависимость размера частиц от скорости нагрева.

Было установлено, что зависимость продольных и поперечных размеров частиц от скорости нагрева не является однозначной. Так, при температуре синтеза 135°С с повышением скорости нагрева от 2°С/мин до 10°С/мин уменьшались как длина, так и диаметр полученных наностержней. При температуре 170°С с повышением скорости нагрева от 2°С/мин до 5°С/мин длина стержней уменьшалась, а диаметр увеличивался (при скорости нагрева 10°С/мин был получен кристаллический гидроксокарбонат). При температуре 200°С стержни наибольшей длины были получены при 5°С/мин, а диаметр с повышением скорости нагрева увеличивался.

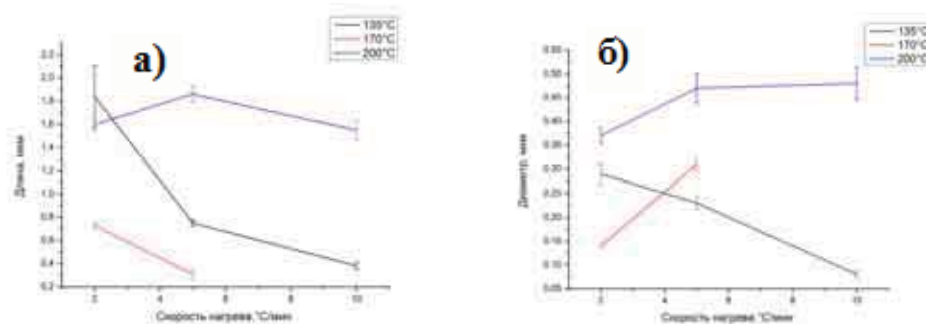


Рис. 9 Зависимость размера получаемых частиц в продольном (а) и поперечном (б) направлении от скорости и температуры нагрева.

Таблица 1. Влияние скорости нагрева на размер получаемых частиц

Скорость нагрева, °С/мин	Размер частиц	
	в поперечном направлении, мкм	в продольном направлении, мкм
2	0,3	1,5
5	0,2	1
10	0,1	0,4

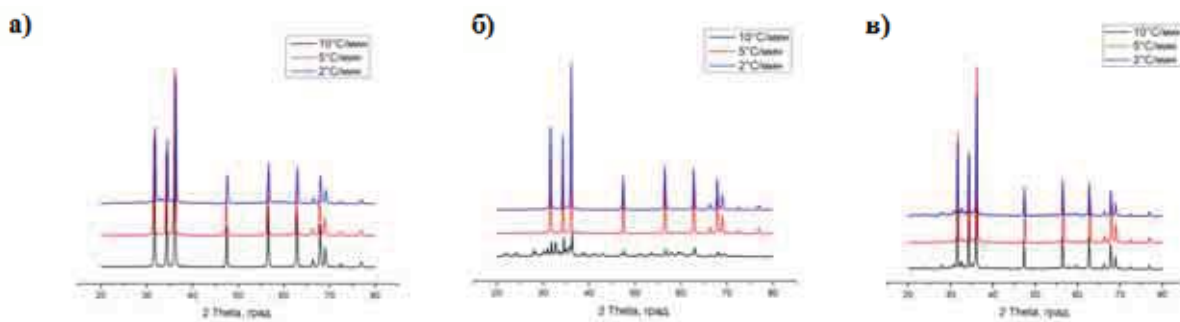


Рис.10 Рентгенограммы образцов, полученных при разных температурах и скоростях нагрева: а) при 135°C, б) при 170°C, в) при 200°C

Исходя из того, что размеры частиц изменялись при изменении скорости нагрева, но зависимость размеров частиц в продольном и поперечном направлении от скорости по отдельности не является однозначной, было сделано предположение, что удастся установить однозначную связь между скоростью нагрева и аспектным соотношением, т.е. соотношением длина/диаметр. Это нашло экспериментальное подтверждение (рис.18).

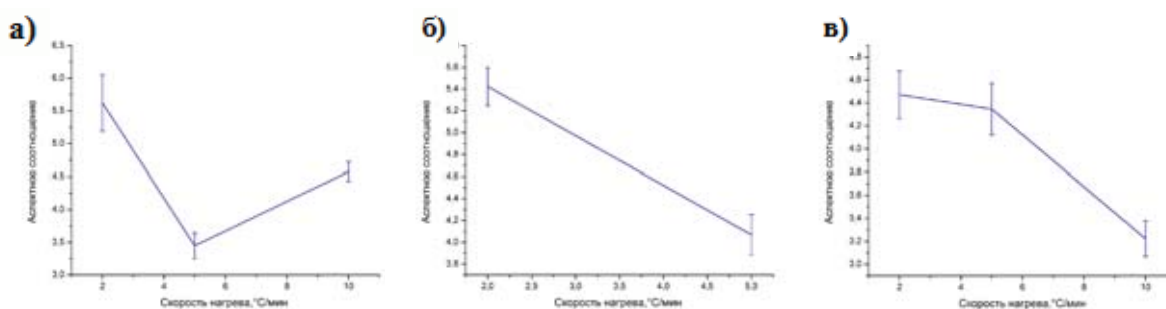


Рис.11 Влияние скорости нагрева на аспектное соотношение получаемых частиц а) при температуре 135°C; б) при температуре 170°C; в) при температуре 200°C

У данных графиков наблюдаются общие черты, а именно: уменьшение аспектного соотношения при увеличении скорости нагрева с 2°C/мин до 5°C/мин, а также с 2°C/мин до 10°C/мин. При всех условиях на графиках распределения по аспектному соотношению, подобных приведенным на рис.15, наблюдался один пик, т.е. наблюдалось мономодальное распределение. На основании полученных результатов можно предполагать, что при любой температуре с повышением скорости нагрева аспектное соотношение уменьшается, причем при увеличении скорости нагрева с 2°C/мин до 5°C/мин это происходит в меньшей степени, а при увеличении скорости нагрева с 5°C/мин до 10°C/мин – значительно. Это может быть вызвано тем, что при скорости нагрева 5°C/мин и температурах нагрева 135°C и 170°C большинство полученных частиц являются так называемыми «двойниками» (рис.19б).

Полученные данные можно объяснить тем, что при бóльших скоростях нагрева возрастает скорость разложения ГМТА и рН раствора, значение которого является важным параметром, влияющим на морфологию и свойства образующегося оксида цинка. Из-за этого пересыщение раствора в момент начала кристаллизации также должно возрастать, при этом изменяется соотношение между скоростью гомогенного зародышеобразования и скоростью роста в сторону за-

родышеобразования, а также сближает скорости роста кристаллов по разным направлениям, что приводит к понижению анизотропии образующихся кристаллов.

При низких скоростях нагрева достижение температуры выдержки происходит за более длительное время, в результате чего осаждение на грани кристаллов оксида цинка происходит медленнее. Опять же, в силу особенностей кристаллической структуры изучаемого вещества, осаждение преимущественно происходит на грань [0001], причем оно будет тем избирательней, чем дольше будет производиться нагрев до необходимой температуры, что приводит к увеличению анизотропии получаемых кристаллов.

Интересно, что при разных условиях синтеза образовывались частицы различной формы: это могли быть стержни с сужающимися концами, гексагональные стержни правильной формы, либо стержни «капилляробразной» формы. Результаты обработки микрофотографий были соотнесены с рентгенограммами образцов, и таким образом была установлена предполагаемая причина образования стержней последнего типа – частичное растворение оксида цинка при взаимодействии с углекислым газом с образованием гидрокарбоната цинка.

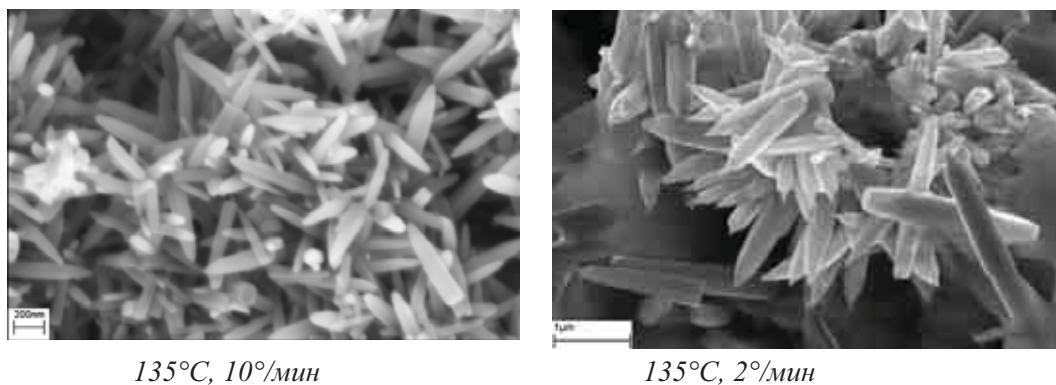


Рис.12 РЭМ-микрофотографии кристаллического оксида цинка, полученного при разной температуре и скорости нагрева

Таким образом, при гидротермальной обработке оптимальными условиями являются скорость нагрева 10°C/ мин, температура 135°C. Получаемые при этих условиях частицы имеют размеры порядка 100×400 нм.

4.1.3 Влияние скорости охлаждения

Существует два принципиально разных варианта охлаждения: в печи и на воздухе, соответственно, отличающиеся скоростью; влияние этого параметра также исследовалось.

Образцы с идентичными условиями синтеза в одном случае охлаждались в печи, в другом – сразу же после окончания синтеза доставали из печи, автоклав остывал на воздухе. Было установлено, что при медленном охлаждении образуется аморфный гидрокарбонат цинка, который не наблюдается на рентгенограммах, но был обнаружен при проведении РЭМ. При более быстром охлаждении, как правило, гидрокарбонат не образуется, в некоторых случаях образуется его кристаллическая форма состава $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$. Образование гидрокарбоната было замечено только при температурах синтеза 150-200°C и подтверждено данными рентгенофазового анализа.

4.1.4. Влияние температуры синтеза (при постоянной скорости нагрева)

Исследование влияния температуры нагрева производилось при температурах 110°C, 135°C, 150°C, 170°C и 200°C со скоростью нагрева 5°C/мин без использования перемешивания, время выдержки – 2 часа. Сравнение результатов рентгенофазового анализа образцов, полученных при скорости нагрева 5°C/мин при нагревании до разных температур в интервале 110-200 градусов с перемешиванием показывает, что примесь кристаллического гидроксокарбоната цинка в них отсутствует, в некоторых случаях наблюдалась незначительная примесь аморфного гидроксокарбоната (рис.20). Этому соответствуют и данные растровой электронной микроскопии.

Сравнение результатов рентгенофазового анализа образцов, полученных при скорости нагрева 5°C/мин при нагревании до разных температур в интервале 110-200 градусов с перемешиванием показывает, что примесь кристаллического гидроксокарбоната цинка в них отсутствует, в некоторых случаях наблюдалась незначительная примесь аморфного гидроксокарбоната (рис.20). Этому соответствуют и данные растровой электронной микроскопии.

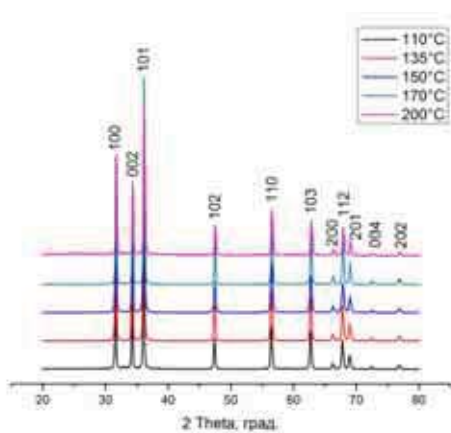


Рис.13 Кристаллическая структура образцов, полученных при различной температуре

Зависимость среднего размера кристаллов в продольном и поперечном направлении от температуры синтеза установлена не была (т.е., были получены результаты, аналогичные приведенным в п. 4.1.3 с использованием перемешивания). Однако было однозначно установлено, что при увеличении температуры изотермической выдержки аспектное соотношение получаемых частиц также увеличивается (рис.21а). Кроме того, по причине отсутствия перемешивания, наблюдался достаточно большой разброс по размерам, за счет чего удалось оценить максимальные размеры получаемых кристаллов (в продольном и поперечном направлении). Интересно, что в этом случае с повышением температуры выдержки растет как длина, так и диаметр, а также и аспектное соотношение (таблица 2, рис.21б).

Полученные результаты можно объяснить тем, что при повышении температуры усиливается гидролиз ГМТА и, следовательно, растет пересыщение раствора. За счет того, что при повышении температуры также растет и растворимость оксида цинка, его осаждение при высоких температурах происходит крайне медленно, за счет чего достигается избирательность осаждения на грани [0001]. При одинаковой скорости нагрева необходимо разное время, чтобы автоклав нагрелся до разной температуры, и время выдержки, в течение которого температура линейно увеличивается и происходит рост кристаллов, неодинаково, а время изотермической выдержки не варьировалось. Поэтому с ростом температуры синтеза среднее аспектное соотношение увеличивается с 3,41 при 110°C до 4,61 при 200°C.

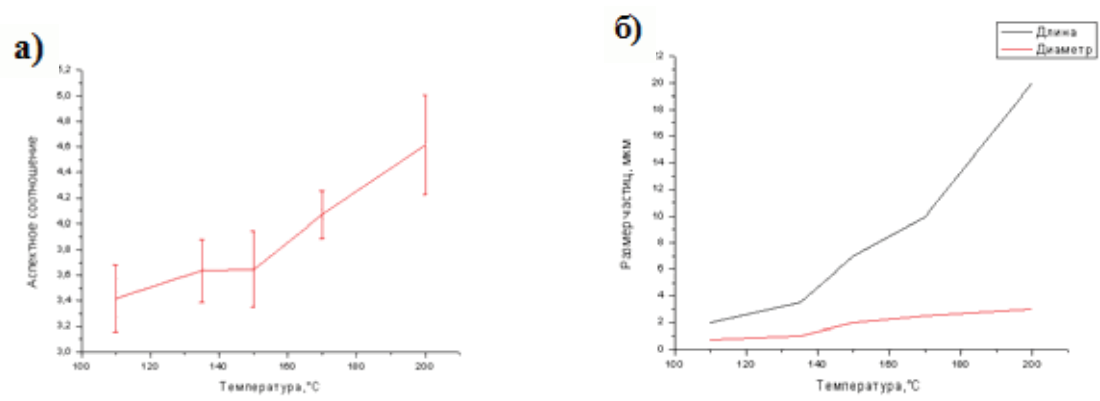
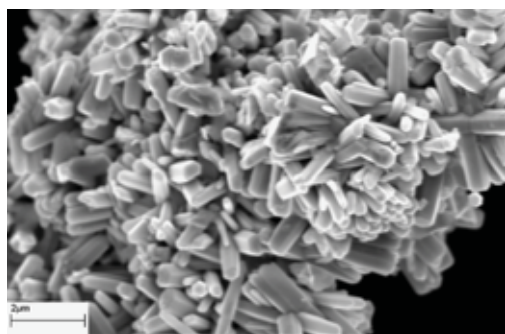


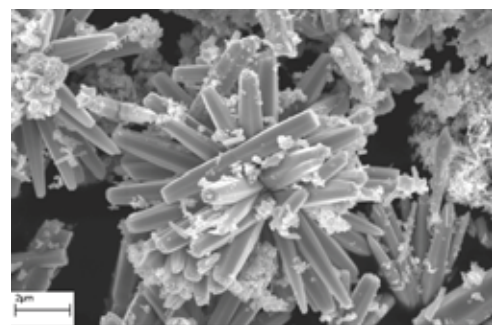
Рис. 14. Влияние температуры изотермической выдержки на длину, диаметр и aspectное соотношение получаемых частиц

Таблица 2. Максимальные размеры кристаллов при различной температуре выдержки.

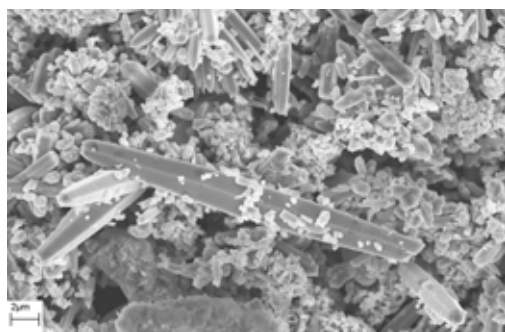
Температура нагрева, °С	Размеры частиц	
	в продольном направлении, мкм	в поперечном направлении, мкм
110	2	0,7
135	3,5	1
150	7	2
170	10	2,5
200	20	3



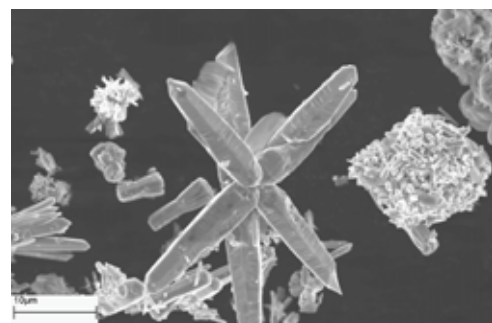
110 °С



135 °С



150 °С



200 °С

Рис.15 РЭМ-микрофотографии образцов, полученных при различной температуре выдержки

4.1.3. Изучение влияния гидротермально-микроволновой обработки

Как уже было отмечено ранее, основными преимуществами гидротермально-микроволнового метода синтеза (ГТМВ) является, во-первых, возможность равномерного нагрева по всему объему смеси при помощи микроволнового излучения, а не механического перемешивания, что дает возможность получить практически монодисперсный продукт. Кроме того, имеется возможность реализовать более высокие скорости нагрева (до $\sim 20\text{-}25^\circ\text{C}/\text{мин}$), сократив при этом длительность нагрева и охлаждения.

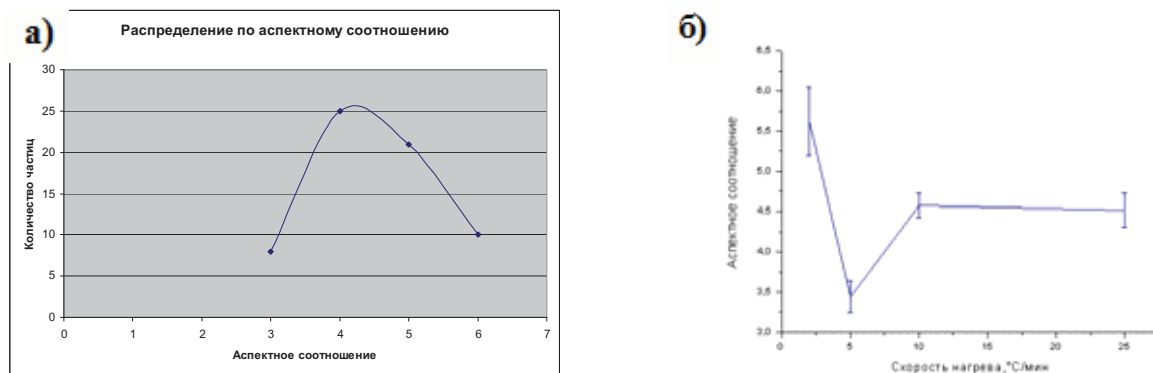


Рис.16 Распределение по аспектному соотношению образцов, полученных ГТМВ методом

Все эти преимущества были подтверждены на практике. За счет более высокой скорости нагрева были получены частицы размером 50 нм в поперечном направлении и 400 нм в продольном направлении (при использовании конвекционного нагрева в тех же условиях размер частиц составлял 0,2 мкм в поперечном и 1 мкм в продольном направлении). В случае микроволнового синтеза можно добиться получения частиц с узким распределением по размерам (рис. 23,24), значение дисперсии составляет 0,73. Если рассматривать изменение среднего аспектного соотношения при изменении скорости нагрева с учетом образования двойников при 135°C , то при увеличении скорости нагрева с $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ до $\sim 20\text{-}25^\circ\text{C}/\text{мин}$ аспектное соотношение уменьшается, Все образцы были хорошо закристаллизованы и не содержали примесей.

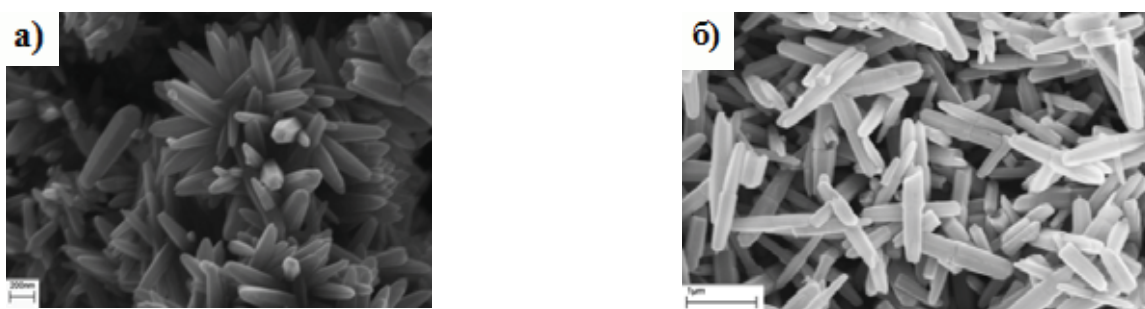


Рис.17 СЭМ образцов, полученных при 135°C ГТМВ (а) и ГТ методом (б)

4.2. Изучение свойств полученных объектов

4.2.1. Термогравиметрический анализ

При термогравиметрическом анализе синтезированных образцов были получены два принципиально разных типа диаграмм (рис.21):

а) образец с равномерной потерей массы на всем протяжении времени, но при этом общий процент потери массы не превышал 1% (это соответствует образцам, практически не содержащим примесей).

б) основная потеря массы происходила в интервале температур в 200-300°C (потеря массы ~ 4-7%), что, очевидно, соответствует полному разложению примеси гидрокарбоната цинка.

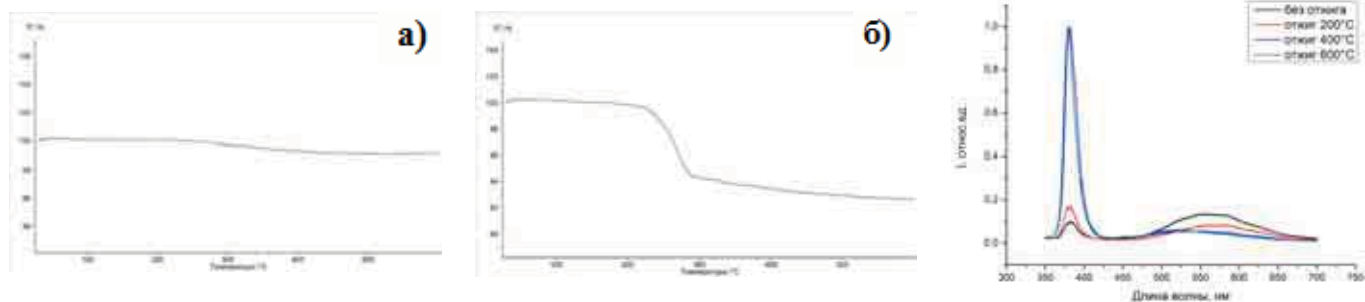


Рис.18 ТГА образцов, полученных а) при 135°C; б) при 200°C, скорость нагрева 5°C/мин. Спектры фотолюминесценции образца, полученного ГТМВ-методом, до и после высокотемпературных отжигов

Общее уравнение реакции разложения гидрокарбоната цинка (не исключает возможность ступенчатого разложения): $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6 = 5ZnO + 3H_2O\uparrow + 2CO_2\uparrow$ Исходя из предположения, что потеря массы образца вызвана разложением гидрокарбоната цинка, была посчитана его массовая доля; она колеблется от 17 до 26%.

4.2.2. Низкотемпературная адсорбция азота

Результаты измерения удельной площади поверхности полученных образцов следующие: при скорости нагрева 2°C/мин – 3 м²/г, при скорости нагрева 5°C/мин – 5 м²/г, при скорости нагрева 10°C/мин – 7 м²/г. Использование микроволнового нагрева вместо конвекционного позволяет значительно увеличить скорость нагрева и, следовательно, уменьшить размер получаемых частиц. За счет этого удельная площадь поверхности при скорости нагрева ~20-25°C/мин может достигать 13 м²/г.

4.2.3. Фотолюминесцентная спектроскопия

Спектры люминесценции образцов оксида цинка, полученных гидротермально-микроволновым методом, при оптическом возбуждении имели две характерные полосы излучения – узкую полосу в УФ области ($\lambda \sim 380$ нм, $\Delta\lambda \sim 50$ нм), обусловленную прямой рекомбинацией экситонов (соответствует ширине запрещенной зоны 3,37 эВ), и широкую полосу в видимой области ($\lambda \sim 550$ нм, $\Delta\lambda \sim 200$ нм) (рис.25), обусловленную наличием в запрещенной зоне промежуточных уровней, обусловленных собственными дефектами или примесями (рванности кислорода, междоузельные атомы цинка и другие локальные дефекты решетки). До отжига интенсивность пика люминесценции в видимой области была выше интенсивности пика экситонной люминесценции, после отжига при 200°C соотношение интенсивностей поменялось, но интенсивность пика при 380 нм оставалась относительно невысокой. После отжигов при 400°C и 600°C

интенсивность люминесценции в видимой части спектра снизилась, а интенсивность экситонного пика резко возросла, что можно объяснить заполнением вакансий по кислороду. Достоверных различий в спектрах при температурах отжига 400°C и 600°C не обнаружено.

4.2.4. Результаты измерения фотокаталитической активности

Результаты измерения фотокаталитической активности порошков оксида цинка, полученных гидротермальным методом при скорости нагрева 10 °С/мин, показали практически такую же фотокаталитическую активность, как и промышленный фотокатализатор Evonik Degussa P25 (основным компонентом которого является диоксид титана TiO₂). Скорость разложения метилового оранжевого в присутствии препарата Evonik Degussa P25 составила 3,8 %/мин, в присутствии полученных нами образцов – 3,6 %/мин. Результаты измерения фотокаталитической активности порошков оксида цинка, полученных гидротермальным методом при скорости нагрева 5°С/мин, показали низкую фотокаталитическую активность (скорость разложения метилового оранжевого – 1%/мин). Получая частицы оксида гидротермально-микроволновым методом, можно добиться гораздо более высокой фотокаталитической активности – 4,7 %/мин, что превосходит активность Evonik Degussa P25. Полученные результаты можно объяснить более равномерным нагревом при помощи механического перемешивания или при воздействии микроволнового излучения, а также более высокой удельной площадью поверхности образцов, полученных гидротермально-микроволновым методом (вследствие их меньшего размера), поскольку фотокатализ протекает именно на поверхности частиц.

Выводы:

1. Установлено, что при увеличении скорости конвекционного нагрева аспектное соотношение получаемых частиц уменьшается; использование перемешивания позволяет осуществлять равномерный нагрев по всему объему и приводит к получению монодисперсных микрочастиц. При постоянной скорости нагрева с повышением температуры аспектное соотношение получаемых частиц увеличивается.
2. Использование микроволнового нагрева вместо конвекционного позволяет реализовать более высокую скорость нагрева, равномерного за счет перемешивания, с получением монодисперсных наночастиц размером 50×400 нм
3. Обнаружено наличие люминесценции полученных образцов при ~380 нм (можно связать с экситонной люминесценцией), интенсивность которой повышется путем отжига при 400°C и 600°C в течение 4 часов. Также обнаружено наличие люминесценции в видимой части спектра, интенсивность которой при тех же условиях отжига понижается.
4. Установлено, что образцы, полученные при высокой скорости конвекционного нагрева с использованием перемешивания, обладают фотокаталитической активностью наравне с промышленным фотокатализатором Evonik Degussa P25 (скорость разложения метилового оранжевого соответственно 3,6 %/мин и 3,8 %/мин соответственно), а при использовании микроволнового нагревания превосходят его по активности (4,7 %/мин).

Список литературы

1. J. G. Lu, P. Chang, Z. Fan Quasi-one-dimensional metal oxide materials—Synthesis, properties and applications //Materials Science and Engineering V.52 (2006) P.49–91
2. Sunandan Baruah et al Hydrothermal growth of ZnO nanostructures // 2009 Sci. Technol. Adv. Mater. 10 013001 (18pp)
3. N.N. Greenwood A. Earnshaw Chemistry of the Elements, 2nd edition, Butterworth, UK, 1997.
4. L.Liao, H B Lu, M. Shuai et al A novel gas sensor based on field ionization from ZnO nanowires: moderate working voltage and high stability //Nanotechnology V.19 (2008) (5pp)
5. D. Yu, R. Cai, Z. Liu Studies on the photodegradation of Rhodamine dyes on nanometer-sized zinc oxide //Spectrochimica Acta Part A V.60 (2004) P.1617–1624
6. M.A. Verges, A. Mifsud, C.J. Serna Formation of rod-like zinc oxide microcrystals in homogeneous solutions //J. Chem. Soc. Faraday Trans. (1990) V.86 (6), P.959-963
7. L. Vayssieres, K. Keis, S. Lindquist, A. Hagfeldt Purpose-Built Anisotropic Metal Oxide Material: 3D Highly Oriented Microrod Array of ZnO //J. Phys. Chem. B (2001), V.105, P.3350-3352
8. M. Ashfold, R. P. Doherty, N.G. Ndifor-Angwafor et al The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures //Thin Solid Films V.515 (2007) P.8679–8683
9. Sugunan, H.C. Warad, M. Boman, J. Dutta Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrates: Role of hexamine //J Sol-Gel Sci Techn (2006) V. 39, P.49–56
10. Liu, H.C. Zeng Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods in the Diameter Regime of 50 nm //J. Am. Chem. Soc., (2003), V.125 (15), P.4430-4431
11. K. Maeda, M. Sato, I. Niikura, T. Fukuda Growth of 2 inch ZnO bulk single crystal by the hydrothermal method //Semicond. Sci. Technol. V.20 (2005) P.49-54
12. M. Guo, P. Diao, S. Cai Hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays: Dependence of morphology and alignment ordering upon preparing conditions //Journal of Solid State Chemistry V.178 (2005) P. 1864–1873
13. Г.А. Емельченко, А.Н. Грузинцев, А.Б. Кулаков Люминесценция наностержней оксида цинка //Физика и техника полупроводников (2007), т.41, вып.2, стр. 182-185
14. M. Ma, Y. Zhu, G. Cheng, Y. Huang Microwave synthesis and characterization of ZnO with various morphologies //Materials Letters V.62 (2008) P.507–510
15. V.K. Ivanov, A.S. Shaporev, F.Yu. Sharikov, A.Ye. Baranchikov Hydrothermal and microwave-assisted synthesis of nanocrystalline ZnO photocatalysts //Superlattices and Microstructures V.42 (2007) P.421–424
16. Z. Jian-yu et al Microwave-assisted synthesis and characterization of ZnO-nanorod arrays //Trans. Nonferrous Met. Soc. China V.19(2009) P.1578-1582
17. H E Unalan et al Rapid synthesis of aligned zinc oxide nanowires //Nanotechnology V.19 (2008) 255608 (5pp)