

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА, ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ И  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА  
НА СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР ОКСИДА ЦИНКА**

Работа на соискание премии им. Н.Н.Олейникова

Лебедева Василия Александровича

4 курс

Научный руководитель:  
д.х.н., с.н.с. Чурагулов Булат Рахметович

Москва 2009

## Краткая аннотация

Для практического применения нанокристаллического оксида цинка в большинстве случаев необходимо получить упорядоченный массив наностержней ZnO, закреплённый на проводящей поверхности. В данной работе использовались прозрачные подложки с проводящей поверхностью на основе смешанного оксида индия и олова (*ITO*). Кроме того, оксид цинка может быть использован в качестве эффективного фотокатализатора. Для исследования фотокаталитических свойств были синтезированы порошки оксида цинка гидротермальным и гидротермально-микроволновым методом.

По результатам предварительных исследований было установлено, что для успешного получения упорядоченного массива наностержней оксида цинка необходимо использовать заранее подготовленные подложки. Подготовка подложек осуществлялась следующим образом: на вращающуюся подложку по каплям наносился раствор, содержащий цинк. После нанесения раствора подложка высушивалась и отжигалась при 400°C в течение 4 часов.

Гидротермальное синтез наноструктур оксида цинка проводился при температурах от 110 до 170°C с использованием смеси растворов уротропина и нитрата цинка при равных концентрациях реагентов. Длительность синтеза варьировалась от полутора часов до суток. Температура, при которой проводился гидротермально-микроволновой синтез, составляла ~120°C, а длительность – от 15 минут до 2 часов.

Подготовленные подложки исследовались при помощи атомно-силовой микроскопии (АСМ) и микроскопии сопротивления растекания. Было установлено, что предложенная методика подготовки подложек позволяет получить зародыши, равномерно распределённые по поверхности подложки. Исследования сопротивления растекания показали наличие монослоя зародышей оксида цинка на подложке.

При помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и АСМ обнаружено, что из зародышей на поверхности подложки в ходе синтеза образуются ориентированные наностержни оксида цинка.

Была установлена взаимосвязь между изменением концентрации цинка в смеси и плотностью распределения наностержней по поверхности подложки. Важно отметить, что при проведении гидротермально-микроволнового синтеза поперечный размер наностержней составлял ~50 нм, при этом поперечный размер наностержней, полученных гидротермальным методом – 100-200 нм.

## **СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ РАБОТЫ**

**ФИО** Лебедев Василий Александрович

**ВУЗ** Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова

**Факультет** Факультет наук о материалах

**Курс** 4

**Руководитель** д.х.н., проф. Чурагулов Булат Рахметович

Работа была представлена на XVIII Менделеевском конкурсе, часть работы опубликована в статье *«Гидротермальный синтез наноструктур оксида цинка с использованием различных подложек»*, Лебедев В.А., Чурагулов Б.Р., Перспективные материалы, специальный выпуск (6), часть 2, декабрь 2008, сс. 30-34.

ОТЗЫВ О РАБОТЕ  
студента 4 курса Факультета Наук о Материалах  
Лебедева Василия Александровича

Лебедев В.А. выполнял научную работу по неорганической химии «Влияние параметров гидротермального синтеза на свойства наноструктур оксида цинка» на кафедре Неорганической химии в группе гидротермального синтеза лаборатории Неорганического материаловедения Химического факультета МГУ. Исследования проводились в рамках проекта РФФИ (грант № 07-03-00654-а).

При выполнении работы Василий проявил себя хорошим исследователем, умеющим спланировать и осуществить эксперимент, а также интерпретировать и систематизировать полученные результаты. Считаю, что цель, поставленная в работе, была успешно достигнута.

Научный руководитель, д.х.н., проф. Чурагулов Б.Р.

«09» сентября 2009 г.

## Реферат работы

### ***I Введение***

В настоящее время большой интерес для исследователей представляют наноразмерные материалы, в том числе и на основе оксида цинка. Причиной этого являются уникальные свойства данного вещества, такие как эффективная генерация в УФ области при комнатной температуре [1, 2]. Низкая стоимость материала, малое время свечения и короткая длина волны излучения (~380 нм) обуславливают эффективность использования порошковых лазеров на основе ZnO и, в особенности, высокоупорядоченных материалов на его основе [3], в устройствах микроэлектроники, таких как светоизлучающие диоды и полевые транзисторы [4, 5]. Также представляют интерес пьезоэлектрические [6,7,8] и фотокаталитические [9] свойства оксида цинка.

Существуют различные методики получения упорядоченных массивов наностержней оксида цинка, наиболее распространёнными же являются осаждение из газовой фазы [10] и получение с помощью гидротермального синтеза [11]. В данной работе исследовались свойства оксида цинка, полученного более экономичным гидротермальным методом, который также позволяет изменять морфологию и свойства кристаллического ZnO путём варьирования условий синтеза. Были исследованы образцы, полученные при различных температурах, с использованием разных растворителей, поверхностно-активных веществ, на различных подложках.

## **II Обзор литературы**

### **2.1 Свойства оксида цинка**

#### **2.1.1 Общая характеристика и кристаллическая структура**

Оксид цинка относится к широкому классу полупроводниковых соединений типа  $A^2B^6$  и кристаллизуется в гексагональной сингонии, решетка типа вюрцита, пространственная группа  $R\bar{6}_3mc$ . Параметры элементарной ячейки (при нормальной температуре) имеют значения  $a=3,24 \pm 0,04 \text{ \AA}$  и  $c=5,20 \pm 0,03 \text{ \AA}$  и зависят от стехиометрии состава ZnO.

Цвет ZnO в зависимости от отклонения от стехиометрии и наличия различных примесей меняется от белого до желто-зеленого (в некоторых случаях ZnO образует бесцветные или же прозрачные кристаллы). Плотность оксида цинка составляет  $5,6 \pm 0,1 \text{ г/см}^3$ . Оксид цинка достаточно летуч –  $T_{\text{возг}}=1800^\circ \text{ C}$ , при этом заметная летучесть ZnO наблюдается уже при температурах порядка  $900^\circ \text{ C}$ .

Элементарная ячейка состоит из двух молекул ZnO. Атомы кислорода образуют плотнейшую гексагональную упаковку, а атомы цинка расположены в центрах тетраэдров, образованных атомами кислорода. Кристаллическая структура ZnO (вюрцит) характеризуется отсутствием центра симметрии, вследствие чего кристаллы имеют полярную ось, параллельную направлению  $[0001]$ . Химическая связь в ZnO имеет смешанный (частично ковалентный, частично ионный) характер, вклад ионной составляющей – 63%. Оксид цинка проявляет диамагнитные свойства, т.к. на внешних электронных оболочках отсутствуют неспаренные электроны [12].

Оксид цинка обладает рекордно высокой среди бинарных полупроводников энергией связи экситонов ( $\sim 60 \text{ мэВ}$  по сравнению с  $26 \text{ мэВ}$  для GaN,  $22 \text{ мэВ}$  для ZnSe и  $4,2 \text{ мэВ}$  для GaAs). 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) [12].

#### **2.1.2 Химические свойства и области применения**

Оксид цинка встречается в природе в виде минерала цинкита. Его получают обжигом цинкового концентрата, последующей продувкой его воздухом при температуре  $1200^\circ \text{ C}$  и улавливанием пылевидного оксида цинка в специальных фильтрах, а также сжиганием цинка на воздухе или прокаливанием гидроксида, нитрата или оксалата цинка.

Оксид цинка обладает амфотерными свойствами, вследствие чего растворяется в кислотах и щелочах, взаимодействует с растворами солей с образованием простых или двойных гидросолей. При сплавлении ZnO с основаниями и с большинством оксидов металлов образует цинкаты. Цинкаты щелочных металлов растворимы в воде и кристаллизуются из растворов. Цинкаты других металлов в воде практически нерастворимы. Окись цинка восстанавливается до цинка углеродом, СО, Н<sub>2</sub> и т.д. В соединениях цинк проявляет только степень окисления +2 [13].

Оксид цинка ZnO – многофункциональный кристаллический материал, являющийся прямым полупроводником n-типа с широкой запрещенной зоной (~3.3 эВ при 300К) и обладающий уникальными электрофизическими свойствами и, в связи с этим, имеющими большой потенциал применения.

Низкая стоимость материала, малое время свечения (в режиме свободной генерации ~50 пс) и короткая длина волны излучения (~380 нм) обуславливают эффективность использования порошковых лазеров на основе ZnO в устройствах микроэлектроники, в том числе в сверхбыстрых дисплеях с ультравысоким разрешением. Инжекционные полупроводниковые лазеры на основе наноструктур ZnO [4, 14] представляют несомненный интерес в качестве высокотехнологичных приборов, способных составить конкуренцию современным светодиодам в широком диапазоне длин волн [1,2].

Оксид цинка как широкозонный полупроводник может быть использован в качестве катализатора фотоиницируемых реакций. Несмотря на то, что фотокаталитические процессы с участием оксида цинка изучены в меньшей степени, чем в случае диоксида титана, в научной литературе описано значительное количество реакций фотодеградации различных органических соединений, где в качестве фотокатализатора использовался ZnO [9, 15, 16]. Кроме того, получены интересные данные о возможности протекания реакций фотохимического синтеза метанола на поверхности оксида цинка [17]. Фотоокисление различных органических соединений представляется исключительно важной областью применения оксида цинка, особенно с учетом увеличивающегося в последние годы числа аварий с выбросами вредных веществ (преимущественно, органических) на химических производствах.

## ***2.2 Гидротермальный метод***

### **2.2.1 Гидротермальный метод синтеза**

Гидротермальным синтезом принято называть метод получения различных неорганических соединений за счет химических реакций в закрытых системах, протекающих в водных растворах при температурах выше 100°C и давлениях выше 1 атм. [18] Данный метод базируется на способности воды при повышенных температурах и давлениях (гидротермальные растворы) растворять практически нерастворимые при обычных условиях неорганические соединения, такие как оксиды, силикаты, фосфаты, германаты, сульфиды. Помимо воды в качестве растворителей

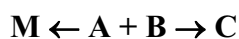
могут применяться и водные растворы некоторых кислот, оснований и солей - так называемых «минерализаторов», повышающих растворимость исходных соединений.

Следует отметить, что совершенно самостоятельной областью исследований является метод сольвотермального синтеза [19], где в качестве реакционной среды используются органические растворители при повышенных температурах и давлениях. Гидротермальный синтез представляет собой частный случай сольвотермального метода.

Традиционная схема проведения процесса гидротермального синтеза заключается в нагревании смеси исходных компонентов (например, соосажденной смеси гидроксидов металлов) при заданных температуре и давлении. Перешедшие в раствор компоненты реагируют между собой с образованием нового соединения, являющегося, как правило, термодинамически более стабильным, чем исходные:



Тем не менее, в гидротермальных условиях часто формируются метастабильные продукты (М), устойчивость которых в данных условиях несколько меньше по сравнению с устойчивостью стабильной фазы. Взаимодействие исходных компонентов в этом случае протекает по схеме:



Изменение температуры, давления, рН среды или варьирование растворителя позволяет в ряде случаев эффективно управлять параметрами данного взаимодействия и получать в качестве конечных продуктов преимущественно стабильные или метастабильные фазы.

### 2.2.2 Гидротермально-микроволновый метод синтеза

Микроволновой синтез является сравнительно новой областью неорганической химии. Особенности взаимодействия микроволнового излучения с веществом, такие как выделение теплоты в объёме нагреваемого тела, высокая скорость и малая инерционность нагревания, возможность избирательного нагревания компонентов гетерогенной системы, открывают широкие возможности использования микроволновой обработки для синтеза порошков неорганических соединений с контролируемой микроструктурой, в частности, нанокристаллических порошков [20].

Микроволновая обработка является сложным процессом и её эффективность определяется большим числом факторов, одновременный анализ которых провести практически невозможно. Эффективность нагревания конкретного вещества зависит от его электрофизических свойств, измерение которых представляет собой самостоятельную проблему, и которые, к тому же, сильно изменяются при изменении температуры [21]. Таким образом, для использования микроволнового воздействия необходимо чётко сформулировать его критерии применимости для решения различных задач. Микроволновая обработка обладает уникальными возможностями, которые невозможно реализовать при термической обработке веществ, такими как:



- проникновение в объём обрабатываемого вещества, обеспечивающее его равномерное нагревание,
- контролируемое распределение электромагнитного поля по обрабатываемому веществу,
- высокая скорость нагревания,
- возможность избирательного нагревания отдельных компонентов смеси веществ,
- возможность реализации самоограничивающегося нагревания.

Использование микроволновой обработки для осуществления гидротермального синтеза позволило провести синтез таких материалов, как нанокристаллические порошки титанатов, цирконатов и ниобатов стронция, бария и свинца, используемые для создания пьезоэлектрических устройств, ферриты цинка, никеля и марганца, различные ферраты и висмутаты, слоистые двойные гидроксиды, цеолиты и молекулярные сита.

В большинстве работ в качестве одного из основных достоинств микроволнового гидротермального синтеза перед обычным гидротермальным методом отмечается высокая скорость фазообразования в микроволновом поле, обусловленная как особенностями подвода теплоты, так и, возможно, ускорением процессов образования и роста зародышей под влиянием нетермических эффектов воздействия микроволнового излучения на обрабатываемое вещество [22].

## ***2.3 Квазиодномерные наноструктуры на основе оксида цинка***

### **2.3.1 Многообразие одномерных наноструктур**

Открытие в 1991 г. квазиодномерных (1D) наноструктур - углеродных нанотрубок (НТ) и создание на их основе наноматериалов с уникальными свойствами инициировали постановку теоретических и экспериментальных работ по поиску и получению их аналогов на основе иных веществ и неорганических соединений [23].

В настоящее время синтезированы (или предсказаны) нанотрубки большого числа неорганических веществ. Одними из первых были получены нанотрубки  $\text{MoS}_2$ , других слоистых дихалькогенидов d-металлов  $\text{MX}_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) и гексагональных  $\text{BN}$ ,  $\text{BC}_x$ ,  $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$ , синтезированы нанотубулярные формы большой группы халькогенидов:  $\text{InS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{ReS}_2$ ,  $\text{W}_x\text{Mo}_y\text{C}_z\text{S}_2$ ,  $\text{ZrS}_2$ ,  $\text{HfS}_2$ ,  $\text{NbSc}_2$ ,  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{TiSe}_2$ ,  $\text{MoTe}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ,  $\text{MoS}_{2-x}\text{I}_y$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Li}_z\text{MoS}_2$  [17]. Достигнуты успехи в получении и исследовании свойств нанотрубок  $\text{NiCl}_2$ , большого набора тубулярных форм полупроводниковых материалов:  $\text{SiGe}$ ,  $\text{InAs/GaAs}$ ,  $\text{InGaAs/GaAs}$ ,  $\text{SiGe/Si}$ ,  $\text{InGeAs/GaAs}$  [23].

Также были синтезированы нанотрубки кобальта, сурьмы, теллура, висмута [23]. Выполнен теоретический прогноз атомной структуры, электронных свойств, факторов стабильности и возможных способов получения нанотрубок металлов ( $\text{Na}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Bi}$ ), бора, кремния,

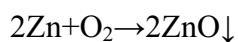
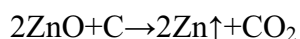
диборидов металлов  $MB_2$  ( $M = Mg, Al, Sc, Ti, Zr$ ),  $CaSi_2$  и тройных силицидов со структурой типа  $AB_2$ :  $Sr(Ga_xSi_{1-x})_2$ ,  $Ca(Al_xSi_{1-x})_2$ , слоистых галоидонитридов металлов  $\beta$ -MX ( $M = Zr, Hf, X = Cl, Br$ ), сложных ВТСП-керамик [23].

В последний период, наряду с указанными веществами и соединениями, для создания наноструктурированных функциональных материалов в виде пленок, наностержней, мезопористых систем, нанокластеров и нанокристаллитов, а также их разнообразных ассоциатов широко применяются оксиды  $p$ -,  $d$ - и  $f$ - металлов - Al, Ge, Ti, Nb, Ta, Zr, V, Mo, Dy, Tb и т.д. Некоторые из этих нанообъектов получают с использованием углеродных НТ. Например, заполняя внутренние (и междубулярные) полости углеродных трубок (или их «связок») оксидами  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $PbO$ ,  $Bi_2O_3$  с последующим химическим удалением углеродной оболочки, удалось получить эти соединения в виде нановолокон и «нанотубулярной керамики». Большое внимание уделяют созданию разнообразных нанокомпозитов на основе или с участием оксидов металлов.

### 2.3.2 Методы получения наноструктур оксида цинка

Все методы синтеза наноматериалов ZnO можно разделить на три группы.

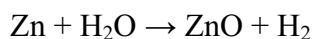
Первая группа методов - рост из газовой фазы на различных ориентированных подложках (кремний, с нанесенными тонкими пленками металлов (Au, In) или же без всякого покрытия, оксид кремния, нитрид галлия, оксид алюминия). Основная особенность данной группы, связана с тем, что цинк в виде металла имеет невысокие, легко достижимые в лабораторных условиях, температуры плавления и кипения ( $419^\circ C$  и  $906^\circ C$ , соответственно) и, следовательно, его относительно легко перевести в газообразное состояние. Обычно синтез проводится с использованием горизонтального цилиндрического двухзонного реактора, в одной зоне которого происходит формирование паров цинка (непосредственно из металлической пыли цинка или мелкодисперсной смеси оксида цинка и угля), а во второй зоне происходит его окисление и осаждение на подложку в виде оксида:



В работе [24] выполнен синтез наностержней ZnO длиной 40-150 нм и толщиной 30 нм на подложке ориентированного Si (100) с нанесенным слоем Au (3-20 нм), используя метод транспорта через газовую фазу с последующей конденсацией (метод CVTC). Морфологию наностержней контролировали, изменяя толщину золотой пленки и температуру синтеза. При этом полученные наностержни оксида цинка были ориентированы строго перпендикулярно поверхности подложки.

Синтез наностержней оксида цинка со случайной ориентацией был осуществлен путем осаждения паров ZnO на кремниевую подложку в трубчатой печи в потоке аргона при температуре  $1380^\circ C$  [25].

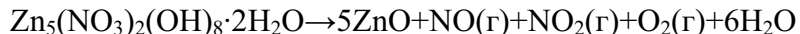
Так же надо отметить, что в ряде работ, синтез одномерных наноструктур ZnO проводят без использования подложек. Так, например, в работе [26] сообщается о возможности получения квазиодномерных структур оксида цинка из металлического цинка и водяного пара, по реакции:



В качестве недостатка данных методов следует указать сложность получения допированных наноструктур оксида цинка по сравнению со следующими группами методов.

Вторая, достаточно значительная группа методов включает в себя получение наночастиц оксида цинка с использованием солевых матриц. Синтез проводится термическим разложением соли цинка в инертной солевой матрице. Данную группу методов можно подразделить на две подгруппы. В первой подгруппе термический рост наночастиц оксида цинка происходит в предрасплавленном диапазоне температур солевой матрицы, т.е. когда температура синтеза находится ниже температуры плавления солевой матрицы. Вторая подгруппа характеризуется тем, что синтез ведется в солевых расплавах.

В работе [27] сообщается о синтезе наноразмерных частиц оксида цинка (около 20 нм) из гидроксонитрата цинка, после совместного 15 часового помола с NaCl и последующей сушкой при 80°C в течение 2 часов.  $\text{Zn}_5(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  был получен сублимационной сушкой осадка полученного осаждением нитрата цинка водным раствором аммиака. Помол солевых смесей происходил в весовом соотношении  $\text{Zn}_5(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  к NaCl равном 1:4. При помолу протекала механохимическая реакция:



Размер частиц конечного материала уменьшался при увеличении времени помола исходных солевых смесей с 200 нм (5 ч. помола) до 20 нм (15 ч. помола).

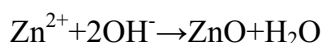
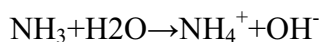
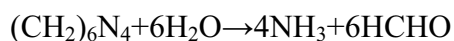
Частицы ZnO с размером примерно 15 нм образуются при совместном помолу гидроксида цинка с NaCl в течение 12 часов. Гидроксид цинка был синтезирован сублимационной сушкой осадка, получаемого при сливании водных растворов хлорида цинка и аммиака. Рост производили путем отжига при 600°C. NaCl в данном случае препятствует агрегации частиц гидроксида цинка при механическом помолу. Средний размер частиц ZnO уменьшается при увеличении доли NaCl в солевых помольных смесях. Минимальный размер частиц достигнут при весовом соотношении гидроксида цинка к хлориду натрия равном 1:12 [28].

Наконец, в основе методов третьей группы лежит синтез оксида цинка из водных растворов. В суспензиях гидроксида цинка уже при температурах  $\leq 90^\circ\text{C}$  происходит выпадение оксида цинка в виде осадка. Преимущество таких методов состоит в том, что синтез идет при относительно низких температурах, также методы позволяют широко варьировать свойства получаемых материалов. К недостаткам данного метода можно отнести низкую степень кристалличности получаемых материалов и возможность загрязнения конечного продукта.

Квазиодномерные структуры ZnO были синтезированы из водных растворов солей цинка осаждаемых концентрированным аммиаком в присутствии неионогенного ПАВ - полиэтиленгликоля [32].

Синтез наночастиц оксида цинка размером меньше 10 нм был проведен из спиртовых растворов  $Zn(AsO)_2$  методом нагрева без использования какого-либо осадителя [33].

В работе [34] сообщается о двух новых методах синтеза квазиодномерных наноструктур из оксида цинка (длина около 1 мкм, диаметр 0.25 мкм). Сонохимическим методом и путем микроволнового нагрева растворов нитрата цинка в присутствии уротропина за малое время воздействия (2 минуты) и при невысоких температурах (80-90°C) были получены наностержни, биподы, триподы и мультиподы ZnO, причем выход конечного продукта составил более 90%. Показано, что происходит уменьшение диаметра наностержней при уменьшении концентрации использованных растворов, а также увеличение его длины при увеличении времени воздействия. Предложенная схема роста выглядит следующим образом:



#### 2.3.4 Гидротермальный синтез

В работе [11] сообщается о синтезе высокоориентированных наноструктурированных толстых пленок и наностержней на подложке ИТО с концентрациями  $10^9$ - $10^{12}$  частиц/см<sup>2</sup>. Рост происходил из водного раствора, полученного сливанием 0.1М раствора  $Zn(NO_3)_2$  с 0.1М раствором уротропина в мольном соотношении 1:1. Использование подложек, содержащих на поверхности затравки наночастиц оксида цинка, позволяет управлять диаметром и плотностью распределения наностержней ZnO. Авторы отмечают, что процесс формирования наностержней ZnO протекает в две стадии. На первой стадии происходит быстрый рост толстых и коротких частиц, в то время как на второй стадии, более медленной, происходит их удлинение. Синтез проводили при температуре 80°C в течение 1 часа.

Синтез монодисперсных по толщине наностержней оксида цинка (50 нм) проведен в сильнощелочной среде в гидротермальных условиях при 180°C и 20 часовой выдержке [35].

Таким образом, одномерные наноструктуры на основе ZnO представляют собой перспективные материалы для использования в современных полупроводниковых светоизлучающих приборах и в качестве фотокатализаторов для реакций деградации органических загрязнителей в воздушной и водной среде. Для получения таких материалов используются различные методы «мягкой химии», среди которых стоит выделить гидротермальный синтез. Как видно из обзора литературных данных, в настоящее время, выполнено ограниченное число экспериментов по изучению процесса получения одномерных наноструктур оксида цинка в гидротермальных условиях. В связи с этим, целью данной работы являлось получение

квазиодномерных наноструктур на основе оксида цинка гидротермальным и гидротермально-микроволновым методом, установление влияния природы и предварительной обработки подложек на скорость роста и морфологию полученных частиц, а также изучение физико-химических свойств полученных нанообъектов.

В настоящей работе были исследованы подложки из кремния (КЭФ-18 [100]) – материала, нашедшего широкое применение в микроэлектронике, и подложки из ИТО (смешанный оксид индия-олова). Использование проводящей подложки из ИТО позволяет подавать напряжение на одну сторону массива стержней ZnO, что играет важную роль как в исследовании свойств полученных материалов, так и в их дальнейшем применении.

### III Экспериментальная часть

Для исследования влияния параметров гидротермального синтеза на физико-химические свойства образующегося нанокристаллического оксида цинка были проведены синтезы без использования подложек.

В качестве исходного вещества был использован водный раствор  $ZnCl_2$  (0.5M). К раствору приливалась разбавленная соляная кислота в объёме, необходимом для получения полностью прозрачного раствора, затем при интенсивном перемешивании к раствору прибавлялся по каплям 1M раствор NaOH до  $pH=7\pm 0.1$  (значение pH измерялось pH-метром Basic GLP 21). Полученный осадок отделялся центрифугированием и промывался дистиллированной водой.

Полученный указанным методом гидроксид цинка вместе с необходимым растворителем и, в отдельных случаях, поверхностно-активным веществом, помещался в герметичную тефлоновую ячейку и подвергался гидротермальной обработке в автоклаве при температурах от  $120^{\circ}C$  до  $200^{\circ}C$ . Образующийся оксид цинка исследовался методами РФА и СЭМ. Подробная методика гидротермального синтеза опубликована в работе [36].

В тех случаях, когда наностержни  $ZnO$  осаждались на подложках, проводилась предварительная обработка подложек, включающая следующие операции:

а) Очистка подложки:

Все используемые подложки для очистки помещались в изопропиловый спирт и обрабатывались ультразвуком, после чего качество очистки проверялось при помощи АСМ (атомно-силовой микроскопии). Все измерения рельефа поверхности проводились на микроскопе N'Tegra Aura фирмы NT-MDT с использованием коммерческих кремниевых кантилеверов NSC-15 (MikroMasch, Tallinn). Для измерения сопротивления растекания и снятия вольт-амперных характеристик использовались кремниевые кантилеверы с проводящим покрытием NSC-15 TiPt и NSC-21CrAu той же фирмы.

б) Подготовка подложки:

Подготовка подложки состояла в следующем: на вращающуюся подложку по каплям наносился раствор, содержащий цинк, затем подложка высушивалась, после чего отжигалась. При отжиге из частиц, попавших на подложку, образовались частицы оксида цинка, являющиеся центрами кристаллизации массива наностержней при гидротермальном синтезе (Рис. 1).

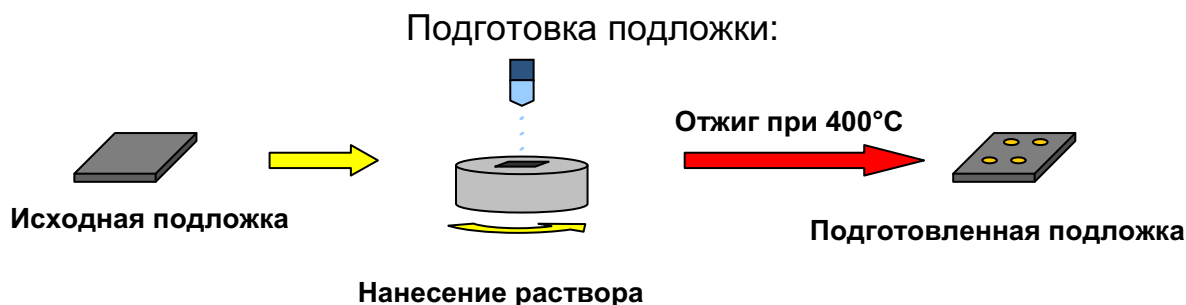


Рис.1 Схема нанесения зародышей  $ZnO$  на подложку по методу spin-coating

В работе использовались два вида растворов: первый приготавливался смешением водных растворов нитрата цинка и уротропина в соотношении 1:1 [11], а второй представлял собой раствор  $Zn(AsO)_2$  в изопропиловом спирте (0,043M).

в) Гидротермальный синтез

Гидротермальная обработка подложек проводилась в смеси водных растворов  $Zn(NO_3)_2$  (0,1M) и уротропина (0,1M) (смесь разбавлялась дистиллированной водой до необходимой концентрации по нитрату цинка) при температуре 120°C в течение двух часов.

Полученные образцы промывались дистиллированной водой и исследовались с помощью различных методов диагностики, перечисленных ниже.

#### IV Обсуждение результатов

*Исследование образцов, полученных без использования подложек*

Все полученные образцы исследовались методами СЭМ – сканирующей электронной микроскопии (Leo Supra 50 VP) и РФА – рентгенофазового анализа (Rigaku на  $CuK\alpha$  излучении,  $\gamma=1.54060 \text{ \AA}$ ).

РФА-исследования образцов показали сходные результаты (рис. 2): все полученные образцы хорошо закристаллизованы и имеют структуру цинкита.

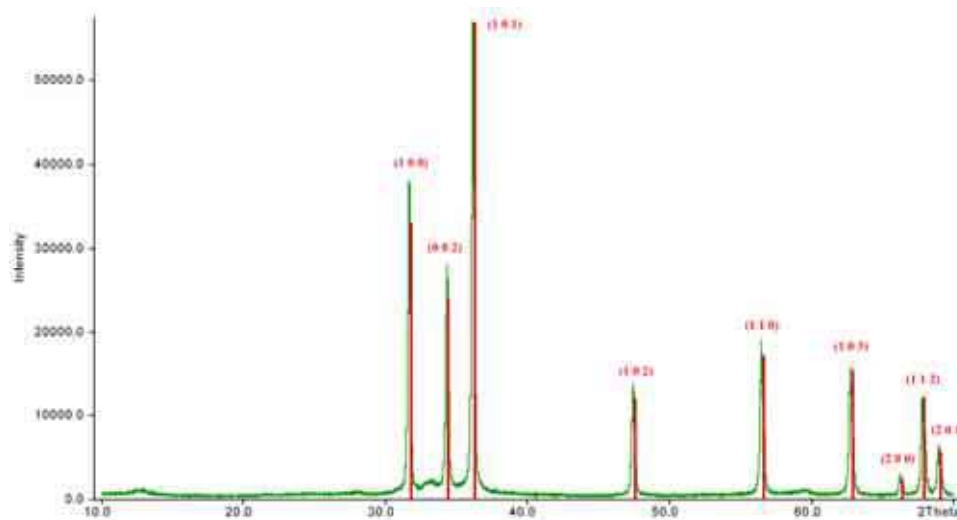


Рис. 2 Результат РФА полученных образцов

В данной работе синтеза проводились в среде двух растворителей – дистиллированной воде и 95% этаноле.

Порошки, полученные гидротермальной обработкой гидроксида цинка в воде, состоят из наностержней оксида цинка различных размеров, тогда как в спиртовой среде такие структуры не образуются (рис. 3).

Установлено, что из гидроксида цинка в среде дистиллированной воды без добавления ПАВ после гидротермальной обработки образуются наностержни оксида цинка. При добавлении того или иного ПАВ также образуются наностержни (рис. 4), но в каждом образце они имеют

примерно одинаковые размеры, зависящие от ПАВ, что является важным при выборе условий для синтезов на подложках.

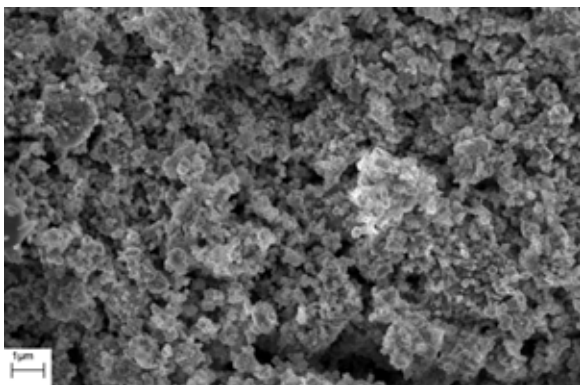


Рис. 3 Результат СЭМ с образца, полученного в среде 95% EtOH с добавлением PVP (поливинилпирролидон), выдержанного 3ч при 160°C.

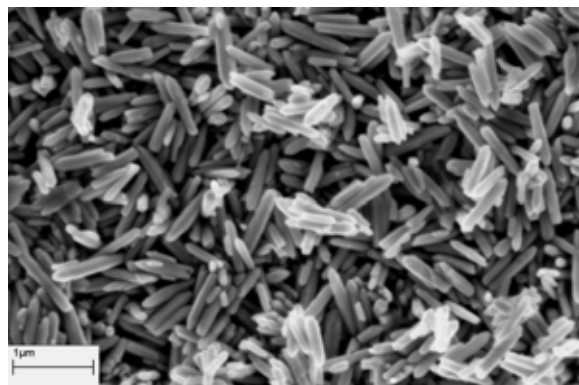


Рис. 4 Результат СЭМ с образца, полученного в водной среде с добавлением СТАВ (цетилтриметиламмония бромид), выдержанного 3ч при 160°C.

#### Исследование поверхности подготовленных подложек

Для получения упорядоченных наноструктур на поверхности подложек необходимо предварительно нанести на неё равномерно распределённые «зародыши» ZnO. Чем меньше размер зародышей и чем равномернее они распределены по поверхности подложки, тем более упорядоченный массив наностержней будет получен в результате гидротермальной обработки.

Подготовленные подложки до проведения гидротермального синтеза были исследованы методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

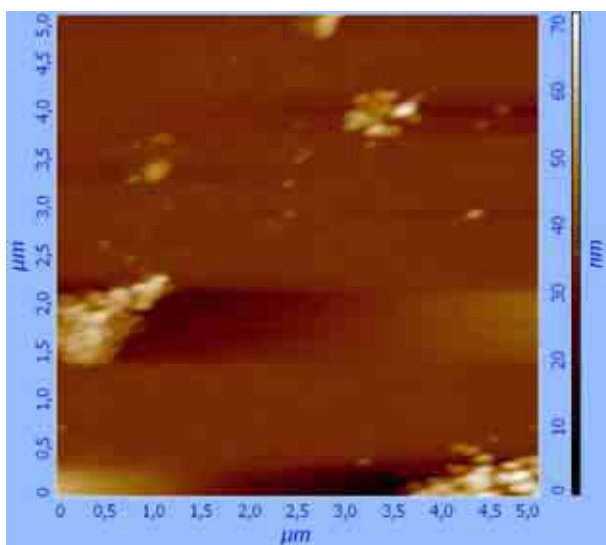


Рис. 5 Результат АСМ кремниевой подложки, подготовленной с использованием водного раствора  $Zn(NO_3)_2$  ( $5 \times 5 \mu m$ ).

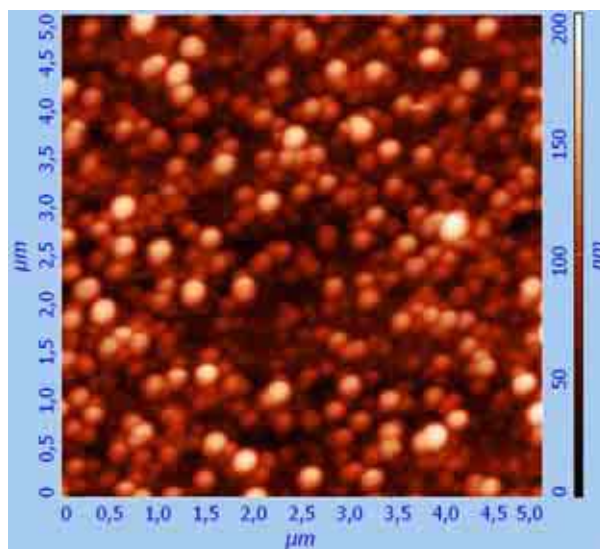


Рис. 6 Результат АСМ кремниевой подложки, подготовленной с использованием спиртового раствора  $Zn(OAc)_2$  ( $5 \times 5 \mu m$ ).



Было установлено, что при использовании водных растворов  $Zn(NO_3)_2$  при подготовке подложек образуются большие неравномерно распределённые зародыши оксида цинка (рис. 5). Из полученных результатов следует, что предложенная в работе [11] методика подготовки подложек не приводит к желаемым результатам.

При использовании спиртовых растворов было получено большое количество равномерно распределённых по поверхности зародышей оксида цинка (рис. 6).

Для подготовленной ИТО-подложки было измерено сопротивление растекания (рис. 7.1). Было установлено, что нанесённые частицы плохо проводят электрический ток и имеют полупроводниковую ВАХ (вольт-амперную характеристику) (рис. 7.2), в отличие от пространства между ними. Из этого факта можно сделать следующий вывод: на участках между частицами слой оксида цинка или очень тонок, или отсутствует, оставляя открытой поверхность подложки из ИТО, которая, в свою очередь, может быть использована в качестве электрода в последующей работе над созданием микроэлектронных устройств на основе полученных материалов.

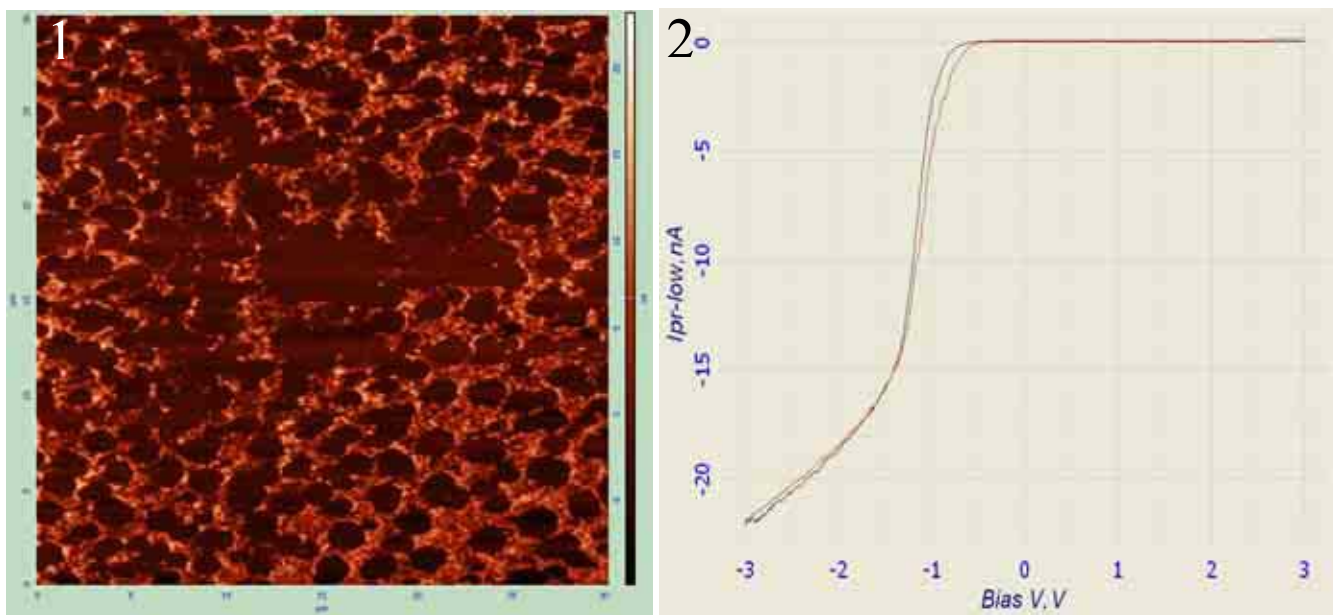


Рис. 7 (1) Результат исследования сопротивления растекания ИТО-подложки ( $30 \times 30 \mu m$ ), (2) пример вольт-амперной характеристики отдельно взятой частицы ZnO на ИТО-подложке.

#### Исследование поверхностей подложек, обработанных гидротермальным методом

Для исследования поверхностей подложек также была использована сканирующая электронная и атомно-силовая микроскопии (Рис. 8-10).

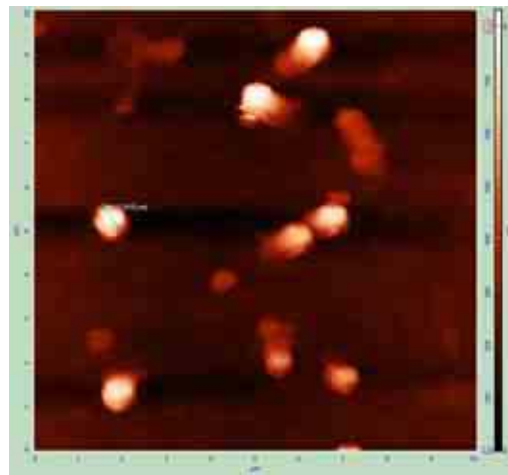
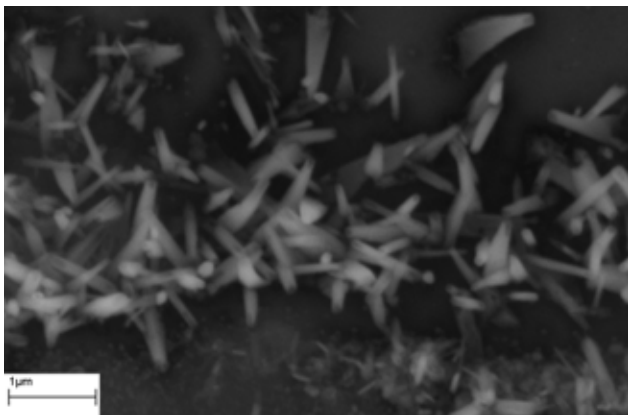


Рис. 8 Подготовленная кремниевая подложка, обработанная гидротермальным методом в растворе с концентрацией  $Zn(NO_3)_2$  0,005M, при 120°C, 2ч.

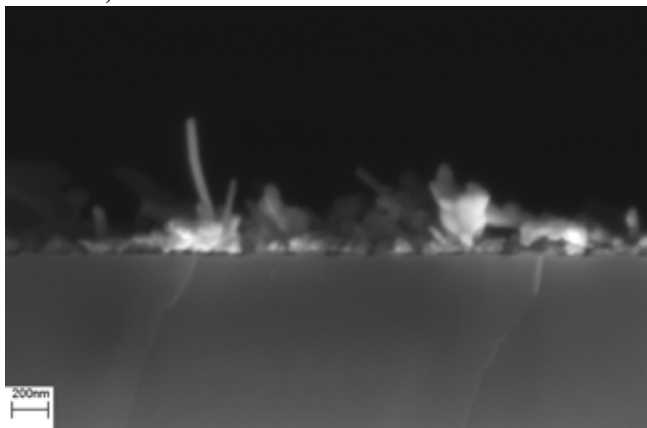
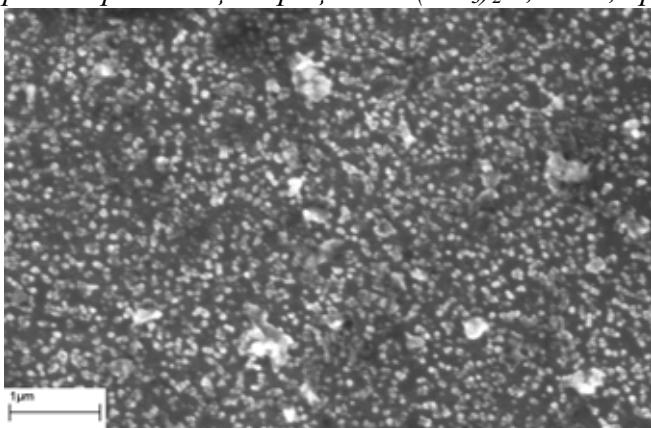


Рис. 9 Подготовленная кремниевая подложка, обработанная гидротермальным методом в растворе с концентрацией  $Zn(NO_3)_2$  0,04M, при 120°C, 2ч.

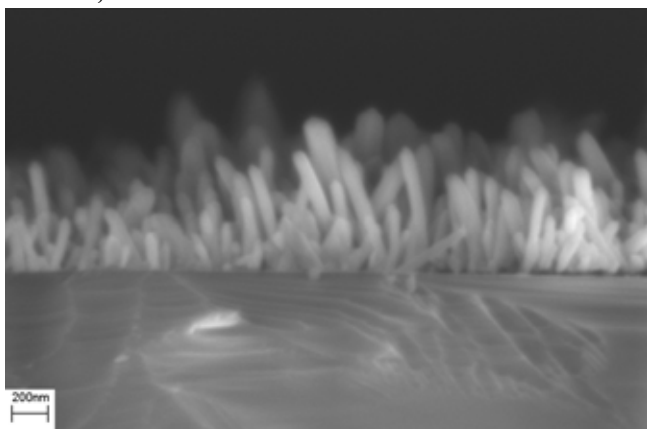
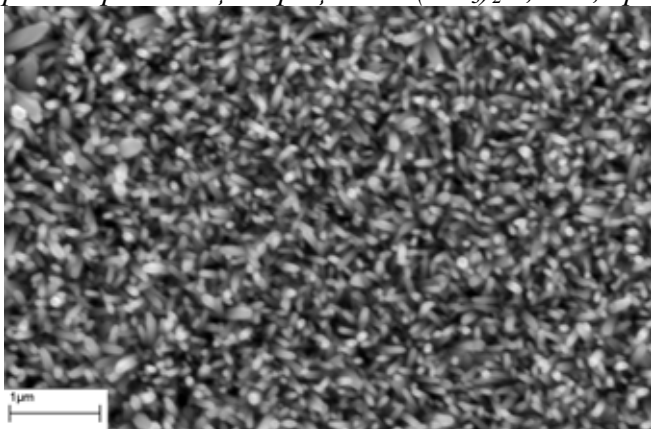


Рис. 10 Подготовленная кремниевая подложка, обработанная гидротермальным методом в растворе с концентрацией  $Zn(NO_3)_2$  0,05M, при 120°C, 2ч.

Было установлено, что для получения наиболее упорядоченных наностержней оксида цинка на кремниевой подложке оптимальным является раствор, содержащий 0,05M  $Zn(NO_3)_2$  и 0,05M уротропина.

#### Исследование фотолюминесценции наностержней на подложке

Фотолюминесцентные свойства образцов, выращенных на ITO-подложке, измерялись при помощи люминесцентного спектрометра PerkinElmer LS 55 при длине волны возбуждающего

излучения 350 нм. Показано, что гидротермальная обработка подготовленных подложек позволяет получить фотолюминесцентный материал ( $\lambda \sim 380$  нм) (рис. 11).

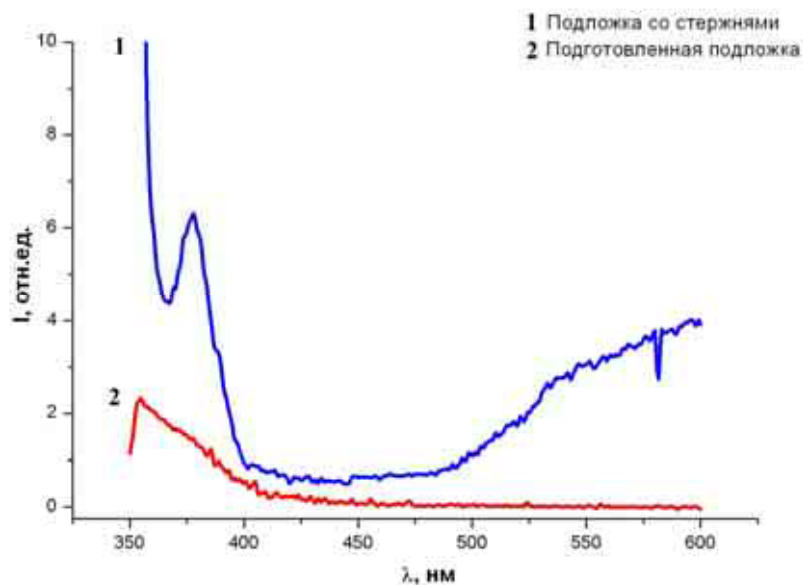


Рис. 11 Результат исследования фотолюминесцентных свойств ИТО-подложки до и после гидротермальной обработки.

#### *V Заключение*

В настоящей работе было исследовано влияние параметров гидротермального синтеза на морфологию наноструктур оксида цинка, в том числе влияние растворителей и поверхностно-активных веществ, используемых при синтезе. Установлены оптимальные параметры для синтеза наностержней оксида цинка. Также было показано, что упорядоченные массивы наноструктур оксида цинка на кремниевых и ИТО-подложках могут быть получены методом гидротермальной обработки при условии надлежащей подготовки подложек.

Результаты исследования полученных образцов свидетельствуют о наличии свойств, необходимых для использования в технике, такие как упорядоченность стержней, фотолюминесцентные свойства и проводимость подложки после синтеза.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 07-03-00654.

## ***VI Литература***

1. Z. L. Wang // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2004. V.16. P. 829-858.
2. Y.W. Heo // *Materials Today* 2004. V. 47. P. 1-47
3. M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang // *Science* 292 (2001) 1897–1899.
4. U. Ozgur, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoc // *J. OF APPLIED PHYSICS* 98, 041301 2005
5. Won Il Park, Jin Suk Kim, Gyu-Chul Yi, M. H. Bae and H.-J. Lee // *APPL. PHYS. LETTERS* V. 85, N 21, 22 NOVEMBER 2004
6. G. Agarwal, R.F. Speyr, *J. Electrochem.* // *Soc.* 145 (1998) 2920–2925.
7. Zhong Lin Wang // *Materials Today*, may 2007, v. 10, number 5, p. 20-28
8. Puxian Gao // *Georgia Institute of Technology*, December, 2005
9. V. Kandavelu, H. Kastien, K. Ravindranathan Thampi // *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 48, 2004, P. 101-111
10. Zhong Lin Wang // *Materials Today*, June 2004, p. 26-33
11. Min Guo, Peng Diao, Shengmin Cai // *J. of Solid State Chemistry* 178 (2005) 1864–1873
12. T. Steiner. «Semiconductor nanostructures for optoelectric applications» // *Artech House*. 2004, Chapter 6, P. 187-228.
13. Химическая энциклопедия, т.5 М. Большая российская энциклопедия, 1998.
14. H. Cao, Y. G. Zhao, H. C. Ong, S. T. Ho, J. Y. Dai, J. Y. Wu, and R. P. H. Chang // *APPLIED PHYSICS LETTERS* V. 73, NUMBER 25 21 DECEMBER 1998
15. M. Qamar, M. Saquib, M. Muneer // *Desalination*, V. 171, 2005, P. 185-193.
16. D. Yu, R. Cai and Z. Liu // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, V. 60, 2004, P. 1617-1624.
17. M. Watanabe // *Surface Science*, V. 279, 1992, P. L236-L242.
18. Byrappa K., Yoshimura M. «Handbook of hydrothermal technology. A technology for crystal growth and materials processing». // *William Andrew Publishing*, 2001.
19. Demazeau G. // *J. Mater. Chem.*, 1999, V. 9, N 1, P. 15-18.
20. D. E. Stein. *Microwave processing of materials*// *National academy press*, 1994
21. L.M. Sheppard // *American Ceramic Society Bulletin*, V.67, 1988, P. 3041-3086.
22. S. Komarneni, Q.H. Li, R. Roy // *Journal of Materials Research*, V. 10, 1995, P. 1687-1692.
23. А.Л.Ивановский // *Успехи Химии*, Т.74, 2005, стр. 651.
24. J. Park et al. // *Journal of Crystal Growth*. 2003. V.258. P.342-348.
25. J.-S. Lee et al. // *Journal of Crystal Growth*. 2003. V.254. P.423-431.
26. J.Y. Li, H, M. Li, et al // *Journal of crystal growth*. 2001. V.233. P.5-7.
27. Ch.-Ph. Fah, J.Xu, J Wang, // *J. Am. Ceram. Soc.* 2002. V.85. P.273-275.

28. H.M. Deng et al //J. Mater. Sci. 2001. V.36. P.3273-3276.
32. J. Duan et al. //Materials Letters. 2005. V.60. P.1918-1921.
33. Hosono et al. //Journal of sol-gel science and technology. 2004. V.29. P.71-79.
34. X.L. Hu, Y.J. Zhu, S.W.Wing //Mater. Chem. Phys. 2004. V.88. P.421-426.
35. B. Liu, H.C. Zeng. //J. Am. Chem. Soc. 2003. V.125. P.4430-4431.
36. Ю.В. Коленко, П.Е. Мескин, В.А. Муханов, Б.Р. Чурагулов, С.В. Балахонов // Журнал Неорганической Химии, 2005, том 50, №12, стр. 1941-1946
37. Лебедев В.А., Чурагулов Б.Р. «Гидротермальный синтез наноструктур оксида цинка с использованием различных подложек», Перспективные материалы, специальный выпуск (6), 2, декабрь 2008, 30-34.