

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУР ОКСИДУ ЦИНКУ, ІНКОРПОРОВАНИХ У КРЕМНЕЗЕМНІ ТОНКІ ПЛІВКИ

Методами сублімації, просочування та золь-гель синтезу одержано композитні матеріали на основі наноструктур оксиду цинку та мезопористих кремнеземних плівок. Наявність оксиду цинку в матрицях підтверджено методом інфрачервоної спектроскопії. Досліджено спектральні та люмінесцентні властивості нанокомпозитів, розраховано ширину забороненої зони оксиду цинку. Показано, що варіюванням методів отримання нанокомпозитів можна регулювати їхні оптичні характеристики.

Ключові слова: наноструктури оксиду цинку, нанокомпозити, мезопористі кремнеземні тонкі плівки, квантово-розмірний ефект, люмінесценція.

Вступ

Останнім часом у матеріалознавстві значно зростає інтерес до розроблення методів одержання нанокомпозитів, які порівняно зі своїми об'ємними аналогами виявляють поліпшені властивості. Низькотемпературні хімічні методи синтезу таких матеріалів є більш перспективними, оскільки вони, на відміну від фізичних, потребують менших енергозатрат і надають можливість структурного дизайну наночастинок при їх інкорпоруванні до упорядкованих матриць [1]. Значну увагу при цьому привертають напівпровідникові матеріали, особливо оксид цинку (ZnO), наноструктури якого виявляють люмінесценцію переважно в ультрафіолетовій ділянці спектру. Морфологічна різноманітність наноструктур ZnO сприяє його застосуванню в різних галузях: для створення світлодіодів, світловипромінювальних гнучких дисплеїв, складових частин сонячних елементів тощо [2; 3]. ZnO за своїми оптичними і структурними характеристиками є повним аналогом широко застосовуваного галійнітриду, проте значно переважає його за простішою технологією одержання, доступністю, безпечністю і стабільністю при застосуванні [4].

Як матриці для синтезу напівпровідникових нанокомпозитів використовують різноманітні пористі матеріали, такі як одностінні вуглецеві нанотрубки, цеоліти, трекові полімерні та алюмінієві мембрани, а також структуровані мезопористі кремнеземи. Застосування просторово-впорядкованих мезопористих кремнеземних структур відкриває нові можливості для синтезу ефективних функціональних нанокомпозитів, у яких наноструктури характеризуються високою дисперсністю і вузьким розподілом за розміром. Перевагами використання впорядкованих кремнеземних матриць як нанореакторів є наяв-

ність впорядкованої гексагональної або кубічної пористої структури, значна питома площа поверхні, високі термічна, хімічна та механічна стійкість, оптична прозорість [5]. Створення на основі цих матеріалів мезопористих тонких плівок повинно ще більше розширити можливості їхнього застосування [3]. Канальна структура і шорсткість поверхні кремнеземних плівкових матриць можуть бути використані для одержання композитів з наноструктурами ZnO, архітектура яких залежатиме від геометрії пор і величини шорсткості поверхні. В роботі розглянуто оптичні та фізико-хімічні властивості нанокомпозитів на основі мезоструктурного кремнезему і наноструктур ZnO, одержаних методами просочування та сублімації прекурсорів ZnO на зовнішній і внутрішній поверхні кремнеземних матриць, а також золь-гель синтезом у їхній канальній структурі.

Експериментальна частина

Серію зразків тонких кремнеземних плівок SBA/15 синтезували за допомогою темплатного золь-гель синтезу та нанесенням їх на скляну підкладку методом spin-coating за розробленою методикою [6].

Методика синтезу. У склянці змішали 3,4 мл дистильованої води, 0,125 мл HCl (37 %) і 30 мл етанолу; до одержаного розчину додали 4,64 мл тетраетоксисилану та 2 год. перемішували при 60 °С. Потім цей розчин краплинами додали до поверхнево-активної речовини Pluronic (блок-кополімеру поліоксиетилену та поліоксипропілену марки F 127), попередньо розчинивши 1,575 г цієї речовини у 4 мл етанолу. Утворений золь залишили на 3 год. для старіння.

Методика формування плівок методом spin-coating. 40 мл отриманого розчину нанесли на

підкладку – скляну пластинку, що закріплена в спеціальному приладі (spin-coater), накрили покриттям та розкручували зі швидкістю 14 (2040 об./хв) протягом 1 хв. За такої швидкості розчин рівномірно розподіляється по поверхні підкладки, а розчинник випаровується. Товщина готової плівки становить 200 нм, а розмір пор, сформованих при подальшому видаленні ПАР прожарюванням плівок протягом 3 год. при температурі 350 °С, 6–15 нм.

Наноструктури ZnO у порах тонких плівок синтезували методами сублимації, просочування та двома способами золь-гель (золевого) методу.

Для *методу сублимації* використали удосконалену нами методику, яка була розроблена українськими науковцями А. О. Ковальчуком та Г. Ю. Рудько [7]. 0,06 г цинкацетилацетонату ($Zn(acac)_2$) перенесли у керамічну посудину, над ним помістили плівку таким чином, щоб при сублимації речовина могла потрапити у пори цієї плівки, та нагрівали протягом 2 діб у муфельній печі при температурі 95 °С. Після температурної обробки зразок залишили в ексікаторі з водяною парою на одну добу, а потім – протягом 6 год. випалювали при температурі 550 °С (підвищуючи температуру щохвилини на 5 °С протягом 106 хв) для видалення органічних залишків і формування оксиду.

Просочування здійснювали за методикою, описаною в уже згаданій статті [7]. Для цього 0,25 г $Zn(acac)_2$ за допомогою ультразвуку розчинили в 15 мл етанолу. До ємності з утвореним розчином внесли плівку та просочували її протягом 2 год. при перемішуванні. Технологічний режим процесу відпалювання був таким самим, як і для методу сублимації.

Синтез наноструктур ZnO першим способом золь-гель методу виконували за методикою, описаною дослідником Б. Лакшмі [8]. До 0,35 г цинкацетату ($Zn(acac)_2$) долили 20 мл 96 % етанолу та кип'ятили на водяній бані за наявності зворотного холодильника до того часу, поки розчин не став прозорим, а над розчином утворився білий осад. Після охолодження для здійснення гідролізу у реакційну ємність додали 0,06 г твердого літійгідроксиду (LiOH). На отриманий розчин разом з осадом діяли ультразвуком до повного розчинення осаду. Далі в розчин занурили мезопористу плівку і тривалий час просочували її при перемішуванні за допомогою магнітної мішалки. Зразок плівки висушили в муфельній печі протягом 2 год. при 120 °С (підвищуючи температуру щохвилини на 5 °С протягом 20 хв), після чого – прожарювали при температурі 550 °С протягом 6 год (підвищуючи температуру щохвилини на 5 °С протягом 106 хв).

Синтез другим способом золь-гель методу, суть якого полягає у повільній подачі реагенту

при низькій температурі, виконували за методикою, описаною Д. Бахнеманом [9]. Для цього 18,4 мг $Zn(acac)_2$ за допомогою ультразвуку розчинили в 45 мл абсолютизованого етанолу. Окремо зважили 6,51 мг натрійгідроксиду (NaOH) і розчинили в 5 мл абсолютизованого етанолу. Розчин помістили у крапельну лійку з переливом, оснащену з другого боку хлоркальцієвою трубкою для запобігання поглинання розчинником вологи з повітря. Розчин $Zn(acac)_2$ перелили у тригорлий лабораторний реактор, до якого під'єднали крапельну лійку з розчином NaOH, термометр і зворотний холодильник. Реактор помістили у ємність, наповнену льодом і NaCl для забезпечення температури реакції близько 0 °С. Потім відкрили кран лійки з переливом настільки, щоб забезпечити повільну подачу розчину в реакційне середовище. Після того, як весь розчин NaOH перенесли у розчин $Zn(acac)_2$, суміш у реакторі протягом 2 год. повільно перемішували на водяній бані при температурі 60 °С. Зразок кремнеземної плівки помістили в ємність із готівим колоїдним розчином і витримували в ньому протягом 14 год., після чого висушували в муфельній печі 2 год. при 120 °С (підвищуючи температуру щохвилини на 5 °С протягом 20 хв) та прожарювали при температурі 550 °С протягом 6 год. (підвищуючи температуру щохвилини на 5 °С протягом 106 хв).

Для підтвердження утворення ZnO на поверхні пористих матриць використали метод інфрачервоної спектроскопії (ІЧ) з використанням Фур'є перетворення. Для дослідження оптичних і люмінесцентних властивостей застосували методи УФ-видимої спектрометрії та люмінесцентної спектроскопії.

Результати та їх обговорення

За результатами дослідження зразків методом ІЧ-спектроскопії з використанням Фур'є перетворення було встановлено наявність у матрицях частинок ZnO, і відповідно їй оцінено ефективність методик синтезу нанокомпозитів. Найбільш показовий із спектрів, які є досить подібними один до одного, наведено на рис. 1.

Показники найважливіших смуг коливань зв'язків наведено у табл. 1.

Таблиця 1. Показники смуг ІЧ коливань зв'язків у нанокомпозитах ZnO

| Частота, cm^{-1} | Тип коливання |
|--------------------|-------------------|
| 3100 | ν_{H-O-H} |
| 1578 | δ_{HO-H} |
| 1436,90 | $\nu_{=Si-O-}$ |
| 1101,29 | $\delta_{=Si-O-}$ |
| 501,69 | ν_{Zn-O-} |

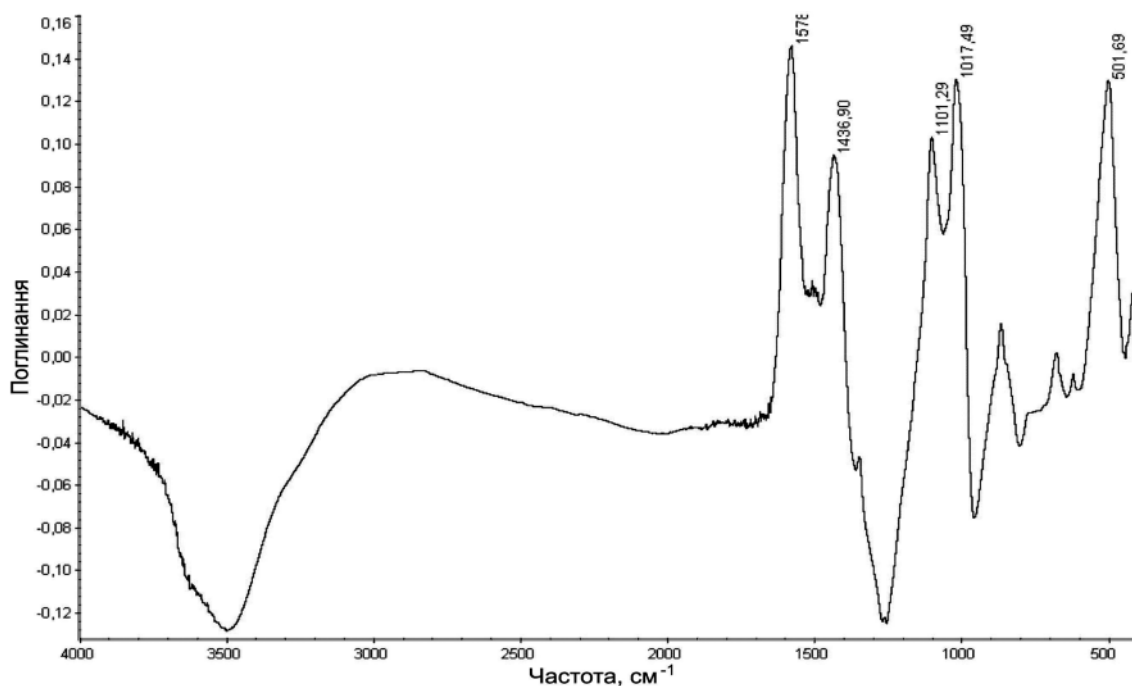


Рис. 1. Диференційний ІЧ Фур'є-спектр нанокompозиту оксиду цинку

На графіках продемонстровано, що в порах матриці внаслідок неповного їх заповнення залишилась певна кількість сорбованої води. Про це свідчать смуги коливання зв'язків молекул води при 3100 см^{-1} і 1578 см^{-1} . Смуги з частотою $1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ відповідають деформаційним і валентним коливанням матеріалу самої кремнеземної матриці. Завдяки використанню такого математичного прийому, як Фур'є перетворення, вдається зафіксувати коливання зв'язку -Zn-O на частоті $501,69\text{ см}^{-1}$.

За допомогою методу УФ-видимої спектроскопії дослідили оптичні властивості нанокompозитів в ультрафіолетовій та видимій ділянках спектра електромагнітного випромінювання. Отримані спектри наведено на рис. 2 та 3.

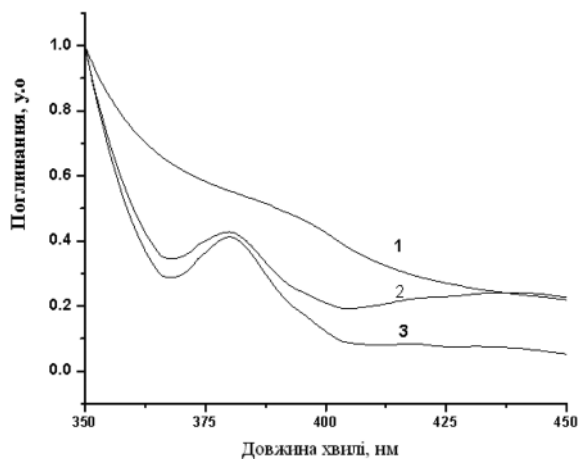


Рис. 2. Нормалізовані спектри поглинання нанокompозитів ZnO, синтезованих методами: 1 – просочування; 2 – сублімації; 3 – золь-гель з LiOH

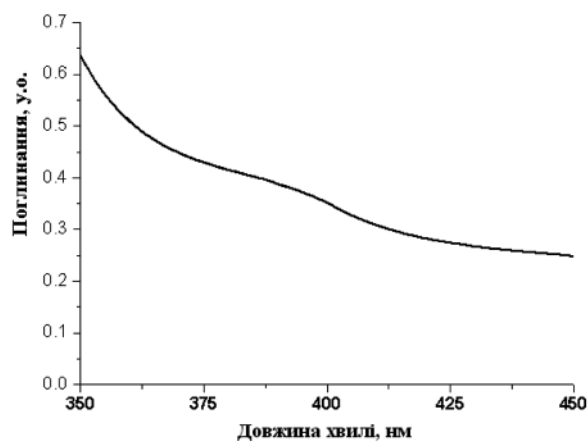


Рис. 3. Нормалізований спектр поглинання нанокompозиту ZnO, синтезованого золь-гель методом з NaOH

На УФ спектрах ZnO, отриманого сублімацією та золь-гель методом із застосуванням LiOH спостерігаємо чіткі краї смуг оптичного поглинання і їх гіпсхромний зсув до 370 нм , що свідчить про виявлення оксидом цинку квантово-розмірного ефекту. Криві на УФ спектрах нанокompозитів ZnO, отриманих методами просочення та золь-гель методом з використанням NaOH не мають чітких країв смуг поглинання, проте вирізняються вищою інтенсивністю поглинання, особливо отримані золь-гель методом з використанням NaOH. Це можна пояснити формуванням переважної кількості ZnO у вигляді нанодропів.

Однією з основних характеристик напівпровідникового матеріалу є ширина забороненої зони, яку можна розрахувати за краєм смуги УФ поглинання для зразків оксиду цинку, синте-

зованих за допомогою сублімації та золевого методу з LiOH, використовуючи таку формулу [10]:

$$\Delta E = hc / \lambda_0, \text{ тобто}$$

$$\Delta E = 4,135 \cdot 10^{-15} \times 3 \cdot 10^8 / 3,7 \cdot 10^{-7} = 3,35 \text{ (eV)},$$

де h – стала Планка, що становить $4,135 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{с}$; c – швидкість поширення світла, що дорівнює $3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$; λ_0 – довжина хвилі, що відповідає краю смуги поглинання.

Отримане значення ширини забороненої зони – 3,35 eV – близьке, але нижче від наведених показників для ZnO в літературі (зазвичай 3,37 eV). Тому, зважаючи на зміну напівпровідникових властивостей, варто очікувати і зміну люмінесцентних властивостей.

Нанорозмірний ZnO є перспективним люмінесцентним матеріалом, тому важливо було визначити люмінесцентні характеристики зразків [1]. Наноккомпозит ZnO, синтезований за методикою сублімації, виявляє максимум випромінювання з довжиною хвилі 475 нм у синій ділянці спектра з (рис. 4).

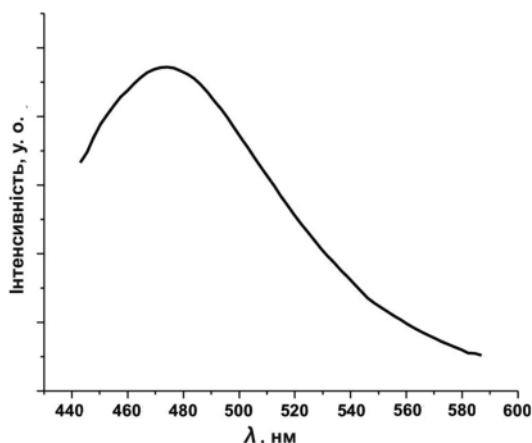


Рис. 4. Спектр люмінесценції наноккомпозиту ZnO (сублімація)

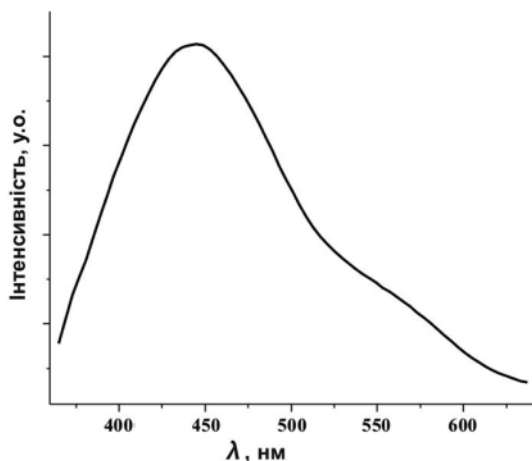


Рис. 5. Спектр люмінесценції наноккомпозиту ZnO (просочування)

Для спектрів наноккомпозитів ZnO, отриманих методом просочення (рис. 5) і золевим методом з LiOH (рис. 6) характерні максимуми люмінесценції також у синій ділянці спектра з довжиною хвилі 450 нм. До того ж, золевий метод з LiOH забезпечує найвищу серед усіх зразків інтенсивність люмінесценції. Це означає, що у цьому випадку досягається найвищий ступінь заповнення матриці оксидом цинку.

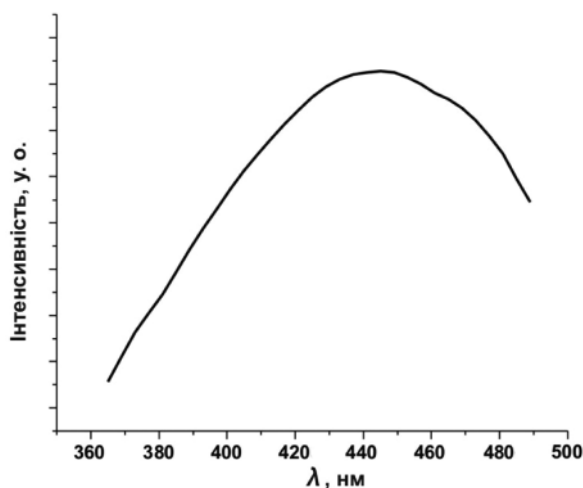


Рис. 6. Спектр люмінесценції наноккомпозиту ZnO (золевий метод з LiOH)

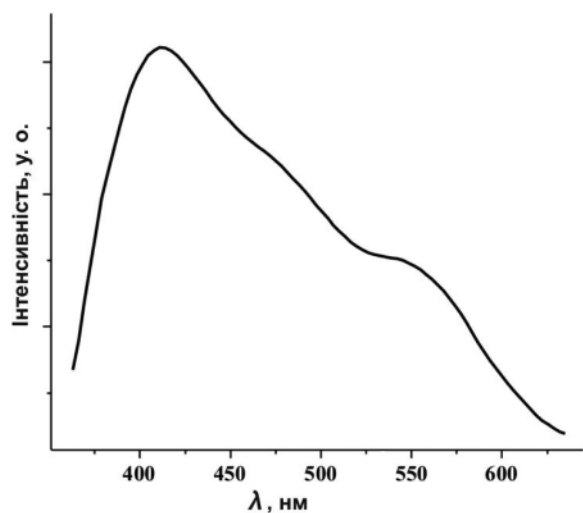


Рис. 7. Спектр люмінесценції ZnO на плівці (золевий метод з NaOH)

Виявлена люмінесценція ZnO не зовсім відповідає подібним спостереженням його люмінесценції у зеленій ділянці спектра. Такий ефект можна пояснити двома причинами: по-перше, малими розмірами наноструктур і проявом квантово-розмірного ефекту, що відповідає за так званий синій, гіпсохромний зсув в УФ спектрах і спектрах люмінесценції; по-друге, – змінною шириною забороненої зони ZnO [6]. Загалом результати аналізу доводять, що різні методики формування наноккомпозитів забезпечують різний характер люмінесцентного випромінюван-

ня. Отже, підбираючи певний метод синтезу, можна отримувати наноструктури ZnO різної морфології і створювати випромінювальні елементи з різними довжинами хвиль на основі одного й того самого матеріалу.

Висновки

Синтезовано нанокompозити оксиду цинку на основі кремнеземних мезопористих плівок за допомогою методів сублимації, просочення та двох способів золь-гель методу. Методом ІЧ спектроскопії з Фур'є перетворенням підтверджено утворення ZnO. Доведено, що усі методи матричного синтезу ZnO є придатними для заповнення плівок наночастинками.

На основі результатів УФ/видимої спектроскопії зроблено припущення, що у випадку застосування золевого методу з NaOH формуються наноструктури з морфологією нанодротів. Визначено, що усім зразкам наноструктур ZnO

властиві квантово-розмірні ефекти, які виявляються у гіпсохромному зсуві смуг УФ поглинання (до 370 нм) та люмінесцентного випромінювання (до 475, 450 і 420 нм). Для зразків нанокompозитів, синтезованих методом сублимації та золь-гель методом з використанням LiOH, розраховано ширину забороненої зони, яка становить 3,35 еВ.

Встановлено, що усі нанокompозити здатні до люмінесценції: синтезовані золевым методом з NaOH – у фіолетовій ділянці спектра, решта – у синій, завдяки чому їх можна застосовувати у світловипромінювальних пристроях. За результатами люмінесцентної спектроскопії визначено, що при використанні золь-гель методу з LiOH досягається найвищий ступінь заповнення матриці наноструктурами ZnO. Доведено, що вибором відповідного методу матричного синтезу можна регулювати люмінесцентні властивості нанокompозитів ZnO.

Література

1. Суздаев И. П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И. П. Суздаев. – М. : Либроком, 2009. – 592 с.
2. ZnO nanoparticles supported on mesoporous MCM-41 and SBA-15 : A comparative physicochemical and photocatalytic study / G. D. Mihai, V. Meynen, M. Mertens, [and oth.]. – Режим доступу: www.vito.be/.../OpenWoDocument.aspx? – Назва з екрана.
3. Wang Z. L. Nanostructures of Zinc Oxide / Z. L. Wang // *Materials Today*. – June 2004. – P. 26–33.
4. Технологічні та матеріалознавчі аспекти створення світлодіодів на основі ZnO / І. І. Штеплюк, Г. В. Лашкар'юв, В. Й. Лазоренко, А. І. Євтушенко // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2010. – Т. 11, № 2. – С. 277–287.
5. Structure and Photoluminescent Properties of ZnO Encapsulated in Mesoporous Silica SBA-15 Fabricated by Two-Solvent Strategy / Q. Lu, Zh. Wang, J. Li, P. Wang, X. Ye // *Nanoscale Res Lett*. – 2009. – Vol. 4, № 7. – P. 646–654.
6. Кишеня Я. В. Нанокompозити на основі наноструктур оксиду цинку та мезопористого кремнезему і їх тестування як чутливих елементів п'єзореzonансних сорбційночастотних сенсорів / Я. В. Кишеня. – Режим доступу: <http://www.achem.univ.kiev.ua/vypuskniki/2007/kishenya.pdf>. – Назва з екрана.
7. Ковальчук А. О. Випромінювальні властивості композитних матеріалів з наночастинками ZnO / А. О. Ковальчук, Г. Ю. Рудько // *Наукові записки НАУКМА. Фізико-математичні науки*. – 2008. – Т. 74. – С. 38–44.
8. Lakshmi B. B. Sol-Gel Template Synthesis of Semiconductor Nanostructures / B. B. Lakshmi, P. K. Dorhout, Ch. R. Martin // *Chem. Mater.* – 1997. – Vol. 9. – P. 857–862.
9. Bahnemann D. W. Preparation and Characterization of Quantum Size Zinc Oxide : A Detailed Spectroscopic Study / D. W. Bahnemann, C. Kormann, M. R. Hoffmann // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1987. – Vol. 91, № 14. – P. 3789–3798.
10. Лабораторний практикум з фізики. – Ч. 3. (Оптика та атомна фізика). Лабораторія оптична : навч. посібн. – Львів : В-во Нац. ун-ту «Львівська політехніка», 2007. – 364 с.

T. Barabolia, G. Telbiz

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ZINC OXIDE NANOSTRUCTURES, INCORPORATED INTO SILICA THIN FILMS

Composite materials, based on zinc oxide nanostructures and mesoporous silica films, were synthesized by the methods of sublimation, saturation, and a sol-gel method. The presence of zinc oxide in silica matrixes was confirmed by the infrared spectroscopy analysis. Optical and luminescent properties of nanocomposites were investigated, and the gap energy of zinc oxide was calculated. It was shown that optical properties of nanocomposites may be regulated by choosing the method of their synthesis.

Keywords: zinc oxide nanostructures, nanocomposites, mesoporous silica thin films, quantum-size effect, luminescence.

Матеріал надійшов 17.05.2012