

05:07:12

## **Образование наночастиц оксида цинка при электрических разрядах в воде**

© В.С. Бураков, Е.А. Невар, М.И. Неделько, Н.В. Тарасенко

Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск  
E-mail: tarasenk@imaph.bas.-net.by

Поступило в Редакцию 12 декабря 2007 г.

Предложен метод формирования наноразмерных структур оксида цинка при электрическом разряде в воде. Исследованы фазовый состав и люминесцентные свойства порошка ZnO, осажденного из коллоидного раствора на поверхность монокристаллического кремния. Показано, что в образованном коллоидном растворе парциальный состав оксида и металлического цинка зависит от условий поступления кислорода в зону химической реакции. Найдены оптимальные условия для синтеза наноразмерных порошков с практически стопроцентным содержанием оксида.

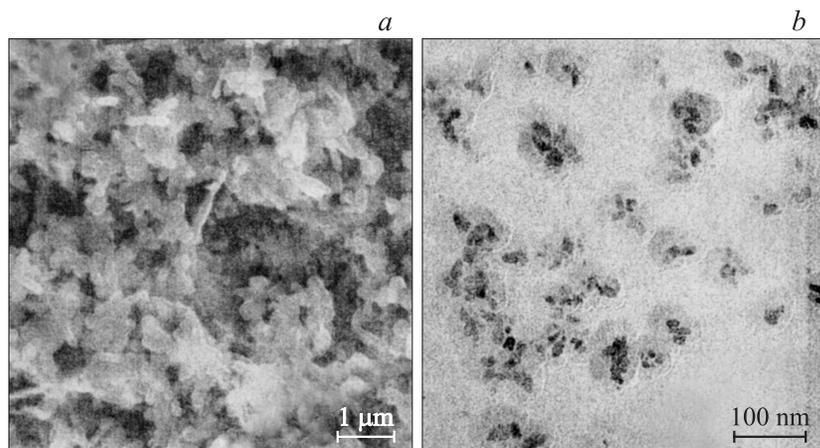
PACS: 52.77.-j, 78.55.Et, 52.80.Mg, 52.80.Wq

С учетом перспективности применения наноразмерных структур оксида цинка [1] представляет интерес разработка методов их контролируемого синтеза для создания структур с заданными свойствами. В настоящее время наибольшее распространение получили методы, основанные на химическом осаждении паров [2], молекулярной эпитаксии [3], осаждении из газовой фазы при термическом [4], лазерном [5] или магнетронном [6] распылении. В данной работе предложен метод формирования наноразмерных частиц ZnO в результате распыления материала электродов при электрических разрядах в жидкости.

Распыление электродов из химически чистого цинка осуществлялось в дистиллированной воде. Электроды устанавливались на расстоянии примерно 0.5 mm относительно друг друга, искра инициировалась при подаче на них высоковольтных импульсов напряжения. Источник питания обеспечивал необходимое для поддержания разряда выходное напряжение при частоте следования импульсов 300 Hz. По мере разрушения электродов расстояние между ними корректировалось с учетом обеспечения стабильности токовых характеристик разряда. Для оптимизации процесса синтеза наноразмерных частиц можно было варьировать величинами накопительной емкости, индуктивности и активного сопротивления разрядной цепи. Напряжение и токовые характеристики разряда контролировались с помощью осциллографа.

В условиях описываемого эксперимента поступление кислорода, необходимого для образования окисла, может быть обусловлено двумя причинами: электролизом воды и его присутствием в ней в растворенном виде. Для выяснения механизмов поступления кислорода в зону химической реакции сравнивали результаты формирования оксида цинка без наличия растворенного газа и с обогащением воды кислородом. Для обезгаживания исходной жидкости резервуар с водой и установленными в нем электродами помещали в вакуумную камеру, которую откачивали до прекращения интенсивного газовыделения с объема жидкости. После этого к электродам прикладывалось напряжение, и осуществлялась наработка частиц. Обогащение воды кислородом достигалось путем пропускания кислорода через предварительно обезгаженную при вакуумировании воду.

Порошки ZnO получены путем выпаривания приготовленных коллоидных растворов в электрической печи при температуре 90°C. Исследование полученных материалов выполнено методами электронной микроскопии, рентгеноструктурного и люминесцентного анализов. Фазовый состав и параметры кристаллической решетки формируемых структур исследованы с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре D8-Advance, исходя из угловых зависимостей интенсивностей дифракционных пиков рассеянного излучения на линии  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ). Размер и форма частиц, образующихся в растворе, устанавливались по фотографиям, полученным на просвечивающем микроскопе LEO-906E с ускоряющим напряжением до 120 kV. Для получения ПЭМ-изображений небольшая порция коллоидного раствора наносилась на медную сетку, покрытую коллодиевой пленкой. Спектры



**Рис. 1.** Изображение частиц ZnO, полученное методами сканирующей (*a*) и просвечивающей (*b*) электронной микроскопии.

люминесценции осажденных из водного раствора на кремниевую подложку частиц оксида цинка возбуждались излучением на длинах волн 270 и 330 nm и регистрировались на спектрофлуориметре SFL-1211 A фирмы „SOLAR“.

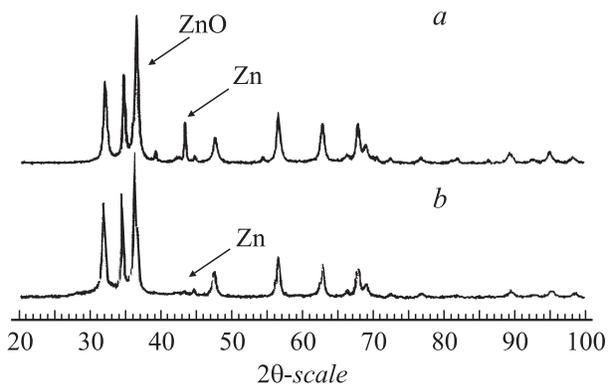
На рис. 1, *a* приведено изображение поверхности образца ZnO, осажденного на подложку из монокристаллического кремния, полученное методом сканирующей электронной микроскопии. Внешний вид частиц, отобранных из коллоидного раствора, по данным исследования на просвечивающем электронном микроскопе показан на рис. 1, *b*. Отбор верхней части жидкости для приготовления данной пробы проводился спустя 15 min после перемешивания в ультразвуковой ванне.

Как видно из рис. 1, *a*, при нанесении на кремниевую подложку формируется пленка, состоящая из случайно распределенных, упакованных столбико-образных гранул с длиной 500-800 nm и средним диаметром около 100 nm. Из ПЭМ-изображения видно, что размер частиц в растворе меньше. В частности, средний размер частиц, взятых из раствора по истечении 18 h с момента перемешивания, составлял около 20 nm. Большие размеры кристаллитов на подложке, наблюдаемые на снимках, полученных с помощью сканирующей электронной микроско-

пии (рис. 1, а), скорее всего, указывают на агломерацию частиц при их удалении из коллоидного раствора.

По мере увеличения времени горения разряда менялись прозрачность раствора и нагрузочные характеристики плазмы. Исследования показали, что на вольт-амперную характеристику электрического разряда в воде кроме межэлектродного расстояния оказывает влияние ряд факторов, таких, например, как температура жидкости и плотность частиц распыленного материала. Как показали результаты анализа порошков, содержание поликристаллического ZnO в них зависит от условий их получения, в частности, от механизмов поступления кислорода в зону химической реакции. Было установлено, что в случае дополнительного насыщения воды кислородом величина пробойного напряжения выше, и относительное содержание ZnO в растворе в сравнении с непрореагировавшим металлическим цинком также выше. При комнатной температуре по мере увеличения концентрации частиц в жидкости величина пробойного напряжения, необходимого для поддержания стабильного горения искры, увеличивалась. Это обусловлено уменьшением проводимости раствора. В случае использования обогащенной кислородом воды для поддержания разряда также необходима более высокая величина пробойного напряжения, при этом в образованном растворе доля ZnO по сравнению с металлическим цинком больше. По мере повышения температуры жидкости величина пробойного напряжения понижалась, а стабильность горения разряда увеличивалась. Как правило, обеспечение стабильности разрядных характеристик достигается путем уменьшения межэлектродного расстояния. В работе опробован и другой способ поддержания стабильных характеристик разряда, который основан на дополнительном образовании газовых пузырьков в зоне разряда. Образование пузырьков снижало величину пробойного напряжения. Достигнуть формирования пузырьков можно было двумя способами: воздействием на жидкость ультразвука и повышением ее температуры до точки кипения. Как оказалось, воздействие ультразвука на раствор в процессе разряда, равно как и процесс его кипения, оказывали стабилизирующее влияние на разряд, но приводили к увеличению относительной доли частиц металла в растворе по сравнению с окислом. При этом общий выход частиц на единицу затраченной энергии увеличивался.

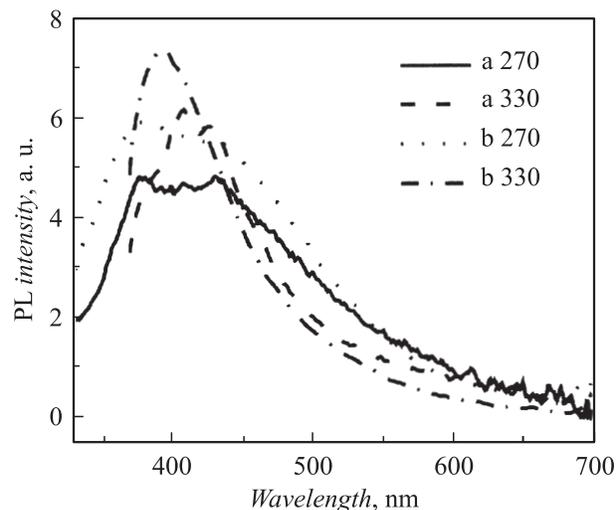
Синтезированные порошки исследовались методом рентгеновской дифракции. Типичные XRD диаграммы приведены на рис. 2. Следует



**Рис. 2.** Рентгеноструктурные диаграммы порошка оксида цинка через 1 (*a*) и 60 h (*b*) после получения.

отметить, что нанопорошки, полученные во всех исследуемых режимах разряда, были поликристаллическими и содержали дифракционные пики для кристаллических плоскостей оксида цинка гексагональной структуры с периодами решетки  $a = 0.325$  nm,  $c = 0.521$  nm и слабые линии цинка гексагональной структуры с периодами решетки  $a = 0.2665$  nm и  $c = 0.4947$  nm. Как показали результаты анализа, содержание ZnO в порошке зависит от условий его получения; в частности, при разряде в воде, насыщенной кислородом, содержание оксида увеличивается примерно до 80%. Оставшуюся часть составляют частицы не прореагировавшего металлического цинка. При этом определенный из уширения дифракционных пиков средний размер кристаллита оксида составляет около 20 nm, а металлического цинка — 500 nm. Рентгеноструктурная диаграмма для данного образца приведена на рис. 2, *a*.

Со временем при контакте коллоидных растворов, содержащих металлический цинк и его оксид, с окружающей атмосферой процесс окисления продолжается и соотношение ZnO/Zn в растворе увеличивается. Это заметно по изменению цветовых характеристик раствора, а также следует из диаграммы на рис. 2, *b*, где пик, соответствующий дифракции на кристаллической структуре цинка, становится исчезающе малым спустя двое с половиной суток после получения порошка. Как показали эксперименты, обогащение коллоидного раствора кислородом, а также



**Рис. 3.** Спектры люминесценции порошка оксида цинка, приготовленного в обезгаженной воде (а) и в воде, обогащенной кислородом (b), при возбуждении излучением с длиной волны 270 и 330 nm.

повышение его температуры только ускоряют процесс доокисления Zn. Прокаливание порошка оксида цинка в камере, заполненной кислородом при атмосферном давлении, при температуре 380°C приводило к полному доокислению частиц металлического цинка в течение 3 h.

Для осажденных на кремниевую подложку образцов регистрировались спектры люминесценции при возбуждении на длинах волн в диапазоне 240–400 nm. Как оказалось, наиболее интенсивное свечение порошков наблюдалось при воздействии излучения на длинах волн 270 и 330 nm. Спектры люминесценции, зарегистрированные при комнатной температуре, для двух образцов, приготовленных в обезгаженной воде (а) и в воде, обогащенной кислородом (b), приведены на рис. 3. Из рисунка следует, что наличие растворенного в воде кислорода в процессе приготовления оксида цинка приводит к увеличению интенсивности и сужению спектра люминесценции. При возбуждении люминесценции порошка излучением с длиной волны 330 nm наблюдается смещение максимума интенсивности в ультрафиолетовую область (395 nm по

сравнению с двумя максимумами на 408 и 430 nm). Максимумы в спектрах люминесценции при возбуждении на  $\lambda = 270$  nm для двух случаев приготовления порошков находятся примерно в одной и той же области — 338 и 430 ÷ 440 nm. По литературным данным [5,7], при возбуждении наноструктур оксида цинка наблюдались полосы люминесценции в ультрафиолетовой и видимой областях спектра с максимумами вблизи  $\sim 385$  и 450 ÷ 550 nm соответственно. Полосу люминесценции в ультрафиолетовой области приписывают экситонному излучению, а полосу, расположенную в длинноволновой области, — рекомбинационному излучению электронно-дырочных пар [8]. Известно, что появление второй полосы обусловлено наличием различных точечных дефектов структуры оксида цинка, вызванных внесением примесей либо внутренними дефектами кристаллической решетки, а также внешними факторами влияния, в результате чего формируются рекомбинационные центры. Отжиг порошков в атмосфере кислорода приводил к снижению интенсивности второй полосы и увеличению максимума ультрафиолетового пика, что находится в соответствии с результатами работы [9]. В приготовленных методом электрического разряда в жидкости наноструктурах ультрафиолетовая и видимая полосы люминесценции перекрываются, что может свидетельствовать о наличии дефектов структуры, вызывающих смещение полосы видимого диапазона в коротковолновую область спектра.

Следует отметить, что при формировании наноразмерных частиц методом электрического разряда в жидкости наряду с эффективной системой их сбора имеется возможность сепарации частиц по размерам посредством отстаивания коллоидных растворов. Пространственное разделение крупных и мелких частиц по времени можно наблюдать даже визуально — прозрачность раствора становится неодинаковой по высоте столба жидкости. В условиях наших экспериментов по истечении 15 min после выключения разряда все частицы с размерами более 100 nm опускались на дно сосуда. Как показали результаты просвечивающей электронной микроскопии, при тщательном отборе пробы из сосуда, исключаящем перемешивание слоев жидкости по высоте, достижимо выделение частиц определенного размера, в частности отделение крупных частиц Zn.

В заключение отметим, что метод получения оксида цинка при электрическом разряде в воде обеспечивает эффективный синтез наноразмерных структур и позволяет выделить из коллоидного раствора

частицы с определенными размерами. Исследованы морфология, фазовый состав и люминесцентные свойства порошка ZnO, осажденного из коллоидного раствора на поверхность монокристаллического кремния. Показано, что в образованном коллоидном растворе парциальный состав оксида и металлического цинка зависит от условий поступления кислорода в зону химической реакции. Найдены оптимальные условия для синтеза наноразмерных порошков с практически стопроцентным содержанием оксида цинка.

## Список литературы

- [1] Wang Zh.L. // *Materials Today*. 2004. V. 6. P. 26–33.
- [2] Haupt M., Ladenburger A., Sauer R. et al. // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93. N 10. Pt. 1. P. 6252–6257.
- [3] Chen Y., Bagnall D., Yao T. // *Mater. Sci. Eng. B*. 2000. V. 75. P. 190–198.
- [4] Yao B.D., Chan Y.F., Wang N. // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. P. 757–759.
- [5] Жерихин А.Н., Худобенко А.И., Вильямс Р.Т. и др. // *Квант. электрон.* 2003. Т. 33. № 1. P. 975–980.
- [6] Jeong Sang-Hun et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 82. N 16. P. 2625–2630.
- [7] Ho G.W., Wong A.S.W., Kang D.J., Welland M.E. // *Appl. Phys. A*. 2007. V. 86. P. 457–462.
- [8] Yu W.D., Li X.M., Gao X.D. et al. // *Appl. Phys. A*. 2004. V. 79. P. 453–456.
- [9] Ozerov I., Arab M., Safarov VI. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2004. V. 226. P. 242–248.