

СИНТЕЗ НАНО- И МИКРОКРИСТАЛЛОВ ZnO ПУТЕМ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ

А.В. Толчев, Т.Ю. Пермязова

Методами рентгенографии и электронной микроскопии исследовано влияние давления водяного пара на дисперсный состав и габитус кристаллов ZnO, формирующегося при термообработке Zn(OH)₂ в замкнутом объеме при 450 °С. Показано, что увеличение парциального давления паров воды при термообработке гидроксида цинка в замкнутом объеме путем предварительного добавления в реакционную зону дистиллированной воды способствует формированию стержнеобразных микрокристаллов оксида цинка. При термообработке Zn(OH)₂ в замкнутом объеме без добавления воды образуется нанокристаллический ZnO без признаков анизотропии формы.

Ключевые слова: гидроксид цинка, оксид цинка, стержнеобразные микрокристаллы, парциальное давление паров воды, растворение кристаллов.

Введение

Нано- и микрокристаллический оксид цинка является широкозонным полупроводником, обладает люминесцентными свойствами, фоточувствительностью и фотопроводимостью, радиационной стойкостью [1]. Особенностью этой системы является возможность синтеза микро- и наноразмерных кристаллов с ярко выраженной анизотропией формы, в виде стержней, трубок, гантелей, цветов и т. п. [2]. Такие объекты являются перспективным материалом для создания сенсорных, оптоэлектронных устройств, транзисторов. Для получения нанокристаллического оксида цинка используются такие методы, как синтез из газовой фазы и из растворов, электрофоретическое осаждение [3]. Особо интересным является гидротермальный метод, который позволяет в широких пределах варьировать форму и размеры получаемых кристаллов. Для формирования анизотропных структур синтез можно осуществлять как на кристаллической подложке, (кремний, цинк), так и без нее, в присутствии растворов органических и неорганических соединений–минерализаторов [2, 4].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния давления водяного пара на дисперсный состав и габитус кристаллов ZnO при термообработке гидратированных оксидов цинка в гидротермальных условиях и замкнутом объеме при температуре 450 °С.

Объекты и методы исследования

Исходный гидроксид цинка получали смешением 100 мл 0,25 М раствора нитрата цинка и 150 мл 0,5 М раствора карбоната натрия при комнатной температуре и pH реакционной среды, равной 6,8. Полученный осадок выдерживали в течение 24 ч, а затем отфильтровывали на воронке Бюхнера и промывали горячей дистиллированной водой в количестве 300 мл и сушили при комнатной температуре в течение суток. Рентгенографический анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3, модифицированном для регистрации данных на компьютере, с использованием фильтрованного CoK_α-излучения. Морфологию и средний размер кристаллов исследовали на сканирующем электронном микроскопе JEOL. По данным рентгенофазового анализа, исходный образец представлял собой нанокристаллический гидроксид цинка, известный в литературе под названием sweetite, и кристаллизующийся в рамках тетрагональной сингонии с параметрами элементарной кристаллической ячейки $a = (0,820 \pm 0,006)$ нм и $c = (1,434 \pm 0,008)$ нм. По данным электронной микроскопии (рис. 1, а) исходный образец состоит из хлопьевидных полупрозрачных кристалликов неправильной формы толщиной ~10 нм и ~100 нм в поперечнике. Гидротермальную термообработку гидроксида цинка осуществляли в стальном толстостенном автоклаве типа «бомба» объемом 0,002 дм³, куда загружали 1 г исходного Zn(OH)₂ (образец 1). Во второй аналогичный автоклав загружали 1 г исходного Zn(OH)₂, и добавляли 1 мл дистиллированной воды (образец 2). Автоклавы с образцами помещали в предварительно нагретую му-

фельную печь. Температура термообработки составляла 450 °С, точность поддержания ± 5 °С, время термообработки – 4 ч. Парциальное давление паров воды в реакционной зоне оценивали по уравнению Менделеева – Клапейрона.

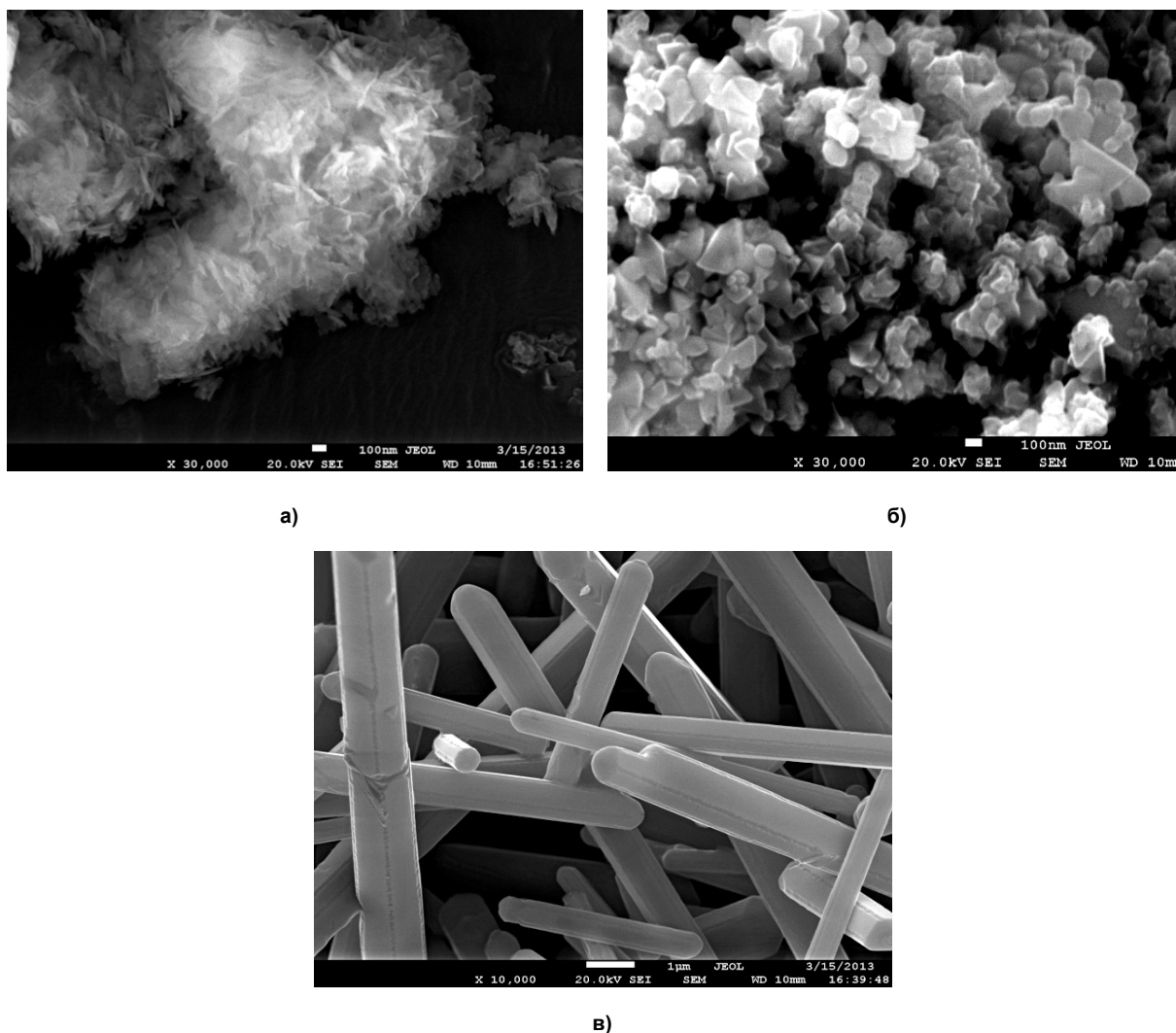


Рис. 1. Микрофотографии исходного гидроксида цинка (а) и образцов оксида цинка: б – образец 1, без добавления воды; в – образец 2, с добавлением 1 мл H₂O (450 °С, τ = 4 ч)

Результаты

Проведенный рентгенофазовый анализ образцов, полученных в результате термообработки в замкнутом объеме, показал, что без добавления воды формируется оксид цинка, известный в литературе под названием цинкит, и незначительное количество примесной фазы (следы), удовлетворительно идентифицировать которую не удастся (рис. 2, а), а образец 2, полученный с добавлением воды, представляет собой однофазный ZnO модификации цинкит (рис. 2, б). В рамках гексагональной сингонии, в которой кристаллизуется цинкит, были проведены прецизионные измерения параметров элементарной кристаллической ячейки обоих образцов. Для этого измеряли угловое месторасположение дифракционных максимумов с индексами Миллера (105) и (300). Установлено, что в пределах ошибки измерений параметры элементарной кристаллической ячейки *a* и *c* образцов 1 и 2 не различаются и составляют $a = (0,1302 \pm 0,0005)$ нм и $c = (0,5210 \pm 0,0002)$ нм. Вместе с тем, на рентгенограммах образцов наблюдается перераспределение интенсивностей одноименных дифракционных максимумов. Так, относительные интенсивности рефлексов, рассчитанные по отношению к интенсивности первого рефлекса (100), для образца 1 будут равны: $I_{002} = 0,6$; $I_{101} = 1,5$; $I_{102} = 0,3$; $I_{110} = 0,4$. Для образца 2 относительные интенсивности аналогичных рефлексов равны: $I_{002} = 0,13$; $I_{101} = 0,75$; $I_{102} = 0,07$; $I_{110} = 0,4$.

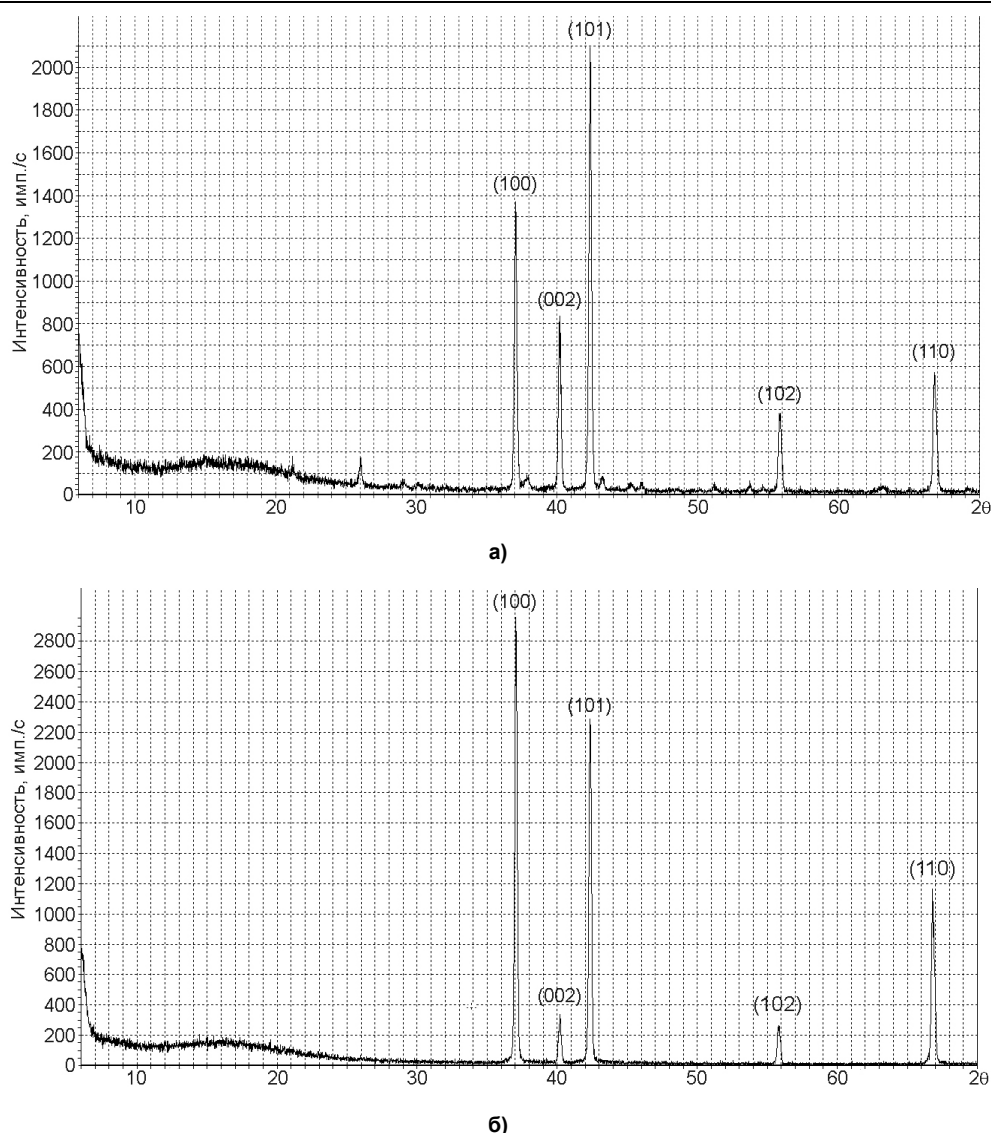


Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм образцов 1 (а) и 2 (б), полученных в результате термообработки в замкнутом объеме при 450 °С

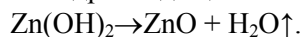
Для выяснения возможной причины перераспределения интенсивности дифракционных максимумов на рентгенограммах были проведены электронно-микроскопические исследования, которые показали существенные различия в габитусе и средних размерах как кристаллов оксида цинка образцов 1 и 2, так и исходного $Zn(OH)_2$ (см. рис. 1).

В частности, на рис. 1, б, наблюдается довольно монодисперсная система, состоящая из нанокристалликов правильной формы с оплавленными краями, однородного контраста, размером от 100 до 200 нм, встречаются конфигурации, состоящие из нескольких сросшихся частиц. В то же время, в результате добавления в реакционную зону 1 мл дистиллированной воды (рис. 1, в) происходит формирование стержнеобразных кристаллов длиной до 10 мкм и 0,5–1,0 мкм в поперечнике, имеющих однородный контраст. Наблюдается тенденция к образованию гексагональной огранки в поперечном сечении кристаллов.

Обсуждение результатов

Таким образом, как следует из экспериментальных данных, величина парциального давления водяного пара (P_{H_2O}) в реакционной зоне при термообработке гидроксида цинка в замкнутом объеме оказывает существенное влияние на дисперсный состав и габитус кристаллов ZnO . Расчеты показывают, что без добавления воды в реакционную зону величина P_{H_2O} в рабочем объеме

автоклава может достигать 20–30 МПа за счет сорбированной воды и воды образующейся в результате реакции дегидроксилирования гидроксида цинка:



При добавлении дистиллированной воды величина $P_{\text{H}_2\text{O}}$ в реакционной зоне возрастает до 150–200 МПа, что ведет к дальнейшему повышению растворимости твердой фазы, инициируя процесс перекристаллизации, который заключается в растворении мелких кристалликов, неустойчивых в данных термодинамических условиях, и росте более крупных, стержнеобразных кристаллов оксида цинка, более устойчивых при данной температуре и давлении. Формирование равновесной формы кристаллов подтверждается так же и наличием огранки у стержнеобразных кристаллов ZnO, наблюдаемой с помощью электронной микроскопии.

Наличие следов примесной фазы в образце 1 обусловлено, по-видимому, тем, что в условиях недостаточного количества паров воды и более низкого значения $P_{\text{H}_2\text{O}}$ происходит неполное растворение гидроксида цинка (за счет более крупных частиц), тогда как при повышенном значении $P_{\text{H}_2\text{O}}$ в образце 2 растворение исходной фазы происходит полностью.

Формированием анизотропной, стержнеобразной формы кристаллов при повышенном парциальном давлении паров воды и объясняется перераспределение относительных интенсивностей дифракционных максимумов на рентгенограммах образцов при неизменных параметрах элементарной кристаллической ячейки. Для окончательного выяснения механизма роста анизотропных кристаллов оксида цинка при повышенном $P_{\text{H}_2\text{O}}$ планируется проведение дальнейших исследований.

Заключение

Экспериментально установлено, что увеличение парциального давления паров воды при термообработке гидроксида цинка в замкнутом объеме при 450 °С, путем предварительного добавления в реакционную зону дистиллированной воды способствует формированию стержнеобразных микрокристаллов оксида цинка. При термообработке Zn(OH)_2 в замкнутом объеме без добавления воды образуется нанокристаллический ZnO без признаков анизотропии формы нанокристаллов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ по проекту № 3.8007.2013 «Низкотемпературный синтез микро- и нанодисперсных систем на основе оксидных соединений алюминия, цинка» и гранта ФГБОУ ВПО ЧГПУ 2013 г., проект № УГ-165 /13/А.

Литература

1. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers / M.H. Huang, S. Mao, H. Feick et al. // Science. – 2001. – V. 292. – P. 1897–1899.
2. Baruah, S. Topical review. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures / S. Baruah, J. Dutta // Science and Technology of Advanced Materials. – 2009. – V. 10, no. 1. – P. 1–18.
3. Zhong, L.W. Nanostructures of Zinc Oxide / L.W. Zhong // Materials today. – 2004. – V. 6. – P. 26–33.
4. Guo, M. Hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays: Dependence of morphology and alignment ordering upon preparing conditions / M. Guo, P. Diao, S. Cai // J. Solid State Chem. – 2005. – V. 178. – P. 1864–1873.

Толчев Александр Васильевич – доктор химических наук, профессор, физико-математический факультет, Челябинский государственный педагогический университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 69. E-mail: tolchev@is74.ru

Пермякова Татьяна Юрьевна – аспирант, Челябинский государственный педагогический университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 69. E-mail: Permiakovat@mail.ru

SYNTHESIS OF ZnO NANO- AND MICROCRYSTALS BY RECRYSTALLIZATION IN ENCLOSED VOLUME

A.V. Tolchev, Chelyabinsk State Pedagogical University, Russian Federation, tolchev@is74.ru
T.U. Permyakova, Chelyabinsk State Pedagogical University, Russian Federation,
Permiakovat@mail.ru

X-ray analysis and electron microscopy have been used for investigation of the influence of water vapor pressure on the particulate composition and habitus of ZnO crystals, formed during thermal treatment of Zn(OH)₂ in enclosed volume at 450 °C. It has been observed that increasing water partial pressure during thermal treatment of zinc hydroxide in enclosed volume, through distilled water additions, promotes the formation of rod microcrystals of zinc oxide. Meanwhile during Zn(OH)₂ thermal treatment in enclosed volume without water additions, nanocrystal zinc oxide without shape anisotropy has been formed.

Keywords: zinc hydroxide, zinc oxide, rod microcrystal, partial pressure of water vapor, crystal dissolution.

References

1. M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang. Room-temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers. *Science*, 2001, vol. 292, p. 1897–1899.
2. S. Baruah, J. Dutta. Topical review. Hydrothermal Growth of ZnO Nanostructures. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2009, vol. 10, no. 1, p. 1–18.
3. L.W. Zhong. Nanostructures of Zinc Oxide. *Materials Today*, 2004, vol. 6, p. 26–33.
4. M. Guo, P. Diao, S. Cai. Hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays: Dependence of morphology and alignment ordering upon preparing conditions. *J. Solid State Chem*, 2005, vol. 178, p. 1864–1873.

Поступила в редакцию 21 ноября 2013 г.