

**Д. Л. Коваленко, В. В. Васькевич, В. В. Сидский,
О. И. Тюленкова, А. В. Семченко, Я. А. Косенок, М. И. Москвичев**
УО «Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ZnO НАНОСТЕРЖНЕЙ В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ TiO_2 НАНОТРУБОК

Введение

В последнее время TiO_2 привлекает внимание исследователей из-за высокой электронной проводимости, коррозионной стойкости и высоким активационным перенапряжением [1]. Для большинства применений необходимо иметь как можно более развитую поверхность частиц диоксида титана. Получение материала в виде нанотру-

бок и нановолокон позволяет создавать механически прочные трехмерные структуры с большой площадью поверхности. Перспективным и нестандартным способом получения TiO_2 нанотрубок является их синтез золь-гель методом на подслое из ZnO наностержней, полученных гидротермальным методом [2]. Такой подход дает ряд преимуществ. Оксид цинка (ZnO) является полупроводниковым материалом с достаточно широкой запрещенной зоной (3,37 эВ), с большой энергией связи экситона (60 мэВ), обладает свойствами пьезоэлектрика и высокой физической и химической стабильностью [3]. Гидротермальный метод позволяет создавать однородные слои ZnO наностержней и варьировать их пространственную структуру в широких пределах [4]. Как следствие, можно также варьировать свойства получаемых на их поверхности TiO_2 нанотрубок.

1. Формирование ZnO наностержней с использованием гидротермального метода

Выращивание наностержней оксида цинка происходило в два этапа. *Первый этап:* нанесение затравочного слоя на подложки. Равномерные тонкие слои ZnO наносились на поверхность подложек золь-гель методом. В качестве подложек использованы полированные пластины кремния и стеклянные пластины. Все подложки предварительно были тщательно очищены с помощью ультразвука, сначала в ацетоне, а затем в этаноле по 10 минут. Тонкие плёнки ZnO были получены при использовании золя, который был получен путём растворения ацетата цинка $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в изопропиловом спирте при комнатной температуре, при интенсивном перемешивании и последующем созревании золя при температуре окружающей среды (22 ± 2)°C в течение 2-3 суток. Изопропиловый спирт использовался в качестве жидкой среды для поддержания стабильности раствора и создания необходимой вязкости. Золь дозатором наносится на подложку и методом центрифугирования распределяется по поверхности, на скорость вращения – 2000 об/мин.

После этого подложки помещались в муфельную печь и выдерживались при температуре 250°C в течение 5 минут. Финишный отжиг, который проводился при температуре 350°C в течение 60 минут в муфельной печи, приводил к формированию равномерного слоя ZnO на поверхности подложки. Типичная толщина одного слоя (по данным электронной микроскопии) составляла порядка 30-40 нм.

Второй этап: для синтеза наностержней оксида цинка на подложках проводилось химическое осаждение из растворов. В первом

случае из раствора ацетата цинка ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$). Подложки с нанесенным зародышевым слоем ZnO помещали в раствор. Реакционный сосуд в закрытом виде ставили на 2 ч в сушильный шкаф при температуре 90°C – 110°C . По окончании синтеза образцы осторожно промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Вторым раствором для синтеза наностержней приготавливался на основе нитрата цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и гексамителентетрамина $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$. Подложки располагались в реакционных сосудах вертикально. Время и температура выдержки аналогичны первому варианту. По окончании роста полученные образцы вынимались из раствора, промывались дистиллированной водой с целью смыть остаточные примеси с поверхности, и высушивались на воздухе.

В результате были получены экспериментальные образцы массивов наностержней ZnO .

2. Исследование морфологии полученных наноструктур методами электронной микроскопии

Исследования образцов проводились методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе HITACHI S-4800. Размеры подготовленных образцов для СЭМ определяются габаритами камеры микроскопа. Для того чтобы анализировать образцы, образцы должны быть электропроводящими.

Благодаря СЭМ изображениям показана возможность синтеза одномерных наноструктур оксида цинка на подложках с затравочным слоем, который наносился золь-гель методом. На рисунке 1 представлено СЭМ изображение затравочного слоя оксида цинка на кремниевой подложке, нанесенного с помощью золь-гель метода и массива наностержней оксида цинка, сформированного на зародышевом слое из оксида цинка.

Экспериментальный образец столбчатых наноструктур оксида цинка, представленный на рисунке 2, был сформирован на кремнии с затравочным слоем чистого оксида цинка, без добавления ПАВ в рабочий раствор и легирования.

Было установлено, что качество и морфология столбчатых наноструктур оксида цинка зависит от толщины зародышевого подслоя (наилучшие результаты получены при толщине зародышевого слоя 60 нм). Кроме того, установлено, что хорошее кристаллическое качество зародышевого слоя является необходимым условием для выращивания плотных массивов столбчатых наноструктур высокого качества, ориентированных перпендикулярно подложке. Свойства наностерж-

ней существенно улучшаются при отжиге затравочного слоя в атмосфере кислорода.

Температура гидротермального синтеза также влияет на изменение роста столбчатых наноструктур оксида цинка. При температуре синтеза ниже $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ скорость роста снижается, а количество дефектов увеличивается, образуются наночастицы ZnO, имеющие схожее строение с наностержнями, однако этой температуры недостаточно для формирования стержнеобразной структуры.

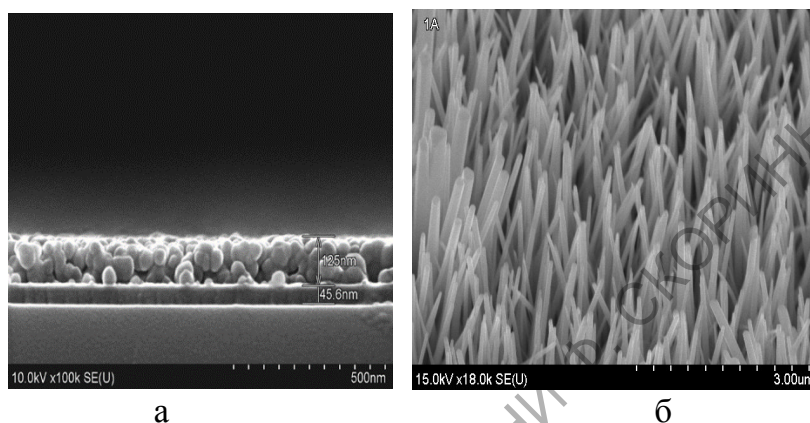


Рисунок 1 – СЭМ изображение:
а – затравочный слой оксида цинка на кремниевой подложке;
б – упорядоченный массив наностержней ZnO,
выращенного на подложке с затравочным слоем ZnO

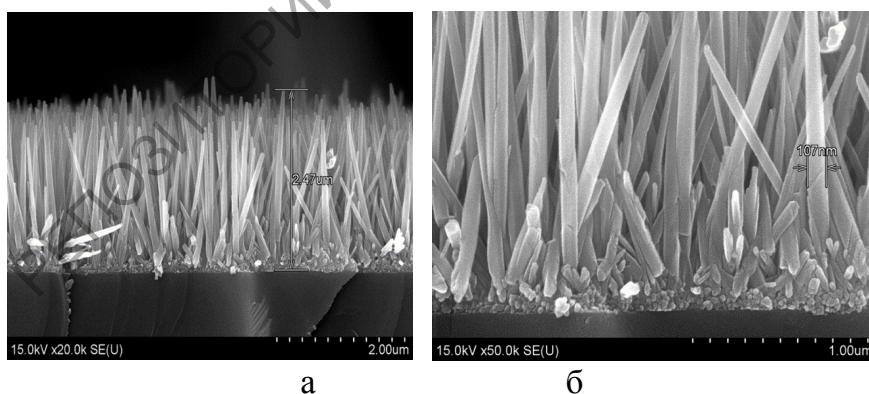


Рисунок 2 – СЭМ изображение столбчатых структур оксида цинка:
а – высота; б – диаметр

3. Формирование TiO_2 нанотрубок

Для формирования нанотрубок на основе титана, полученные ранее образцы подложек с сформированными наностержнями оксида цинка окунали в созревшие золи на основе металлоорганических соединений титана. Выдерживали в золе в течении двух часов, а затем

извлекали с использованием установки для окунания. Окунание с выдержкой подложки при определённой температуре позволяет улучшить равномерность проникновения титановой золя между наностержнями из оксида цинка. После этого подложки помещались в муфельную печь и выдерживались при температуре 500°C в течение 60 минут и остывали вместе с печкой до комнатной температуры.

Полученные образцы переданы для исследования методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии морфологии поверхности и внутренней структуры сформированных TiO₂ нанотрубок.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № T20PA-019).

Литература

1. Eder, D. Morphology control of CNT-TiO₂ hybrid materials and rutile nanotubes / D. Eder, A. H. Windle // *Material Chemistry*, 2008. – Vol.18. – P. 2036–2043.
2. Kartini, I. Sol-gel derived ZnO nanorod templated TiO₂ nanotube synthesis for natural dye sensitized solar cell / I. Kartini, Evana, Sutarno, Chotima // *Advanced Materials Research*, 2014. – Vol. 896. – P. 485–488.
3. Zinc oxide from fundamental properties towards novel applications / C. F. Klingshirn [et al.] // Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 2010. – 359 pp.
4. A comprehensive review of ZnO materials and devices / U. Ozgur [et al.] // *Journal of Applied Physics*, 2005. – Vol. 98. – P. 1–103.