

Композитные материалы на основе наноструктурированного оксида цинка

© Х.А. Абдуллин, Н.Б. Бакранов*, Д.В. Исмаилов, Ж.К. Калкозова, С.Е. Кумеков*,
Л.В. Подрезова*[†], G. Cicero[†]

Национальная нанотехнологическая лаборатория „КазНУ им. аль-Фараби“ МОН РК,
050000 Алматы, Казахстан

* Казахский национальный университет им. К.И. Сатпаева,
050013 Алматы, Казахстан

[†] Department of Applied Science and Technology, Politecnico di Torino,
10129 Turin, Italy

(Получена 20 июня 2013 г. Принята к печати 19 августа 2013 г.)

Композиты из наностержней ZnO/наночастиц CuO и наностержней ZnO/наночастиц Ag были получены путем осаждения наночастиц CuO и Ag на массивы наностержней ZnO, выращенных гидротермальным методом. Синтез наночастиц CuO осуществлялся посредством вакуумного термического напыления слоя меди с последующим отжигом в вакууме при температуре 350°C в течение 1 ч. Получены частицы CuO, покрытые слоем наноиголок. Вольт-амперные характеристики слоев ZnO/CuO демонстрируют наличие *p-n*-перехода. Композиты ZnO/Ag получены электроосаждением наночастиц Ag, синтезированных в водном растворе нитрата серебра и цитрата натрия. Изучены морфология поверхности, оптические и электрические свойства полученных образцов.

1. Введение

Свойства наноструктурированных материалов на основе оксидных полупроводников в настоящее время интенсивно исследуются, поскольку эти материалы имеют большой потенциал практического применения. Например, весьма перспективно применение композитов „наностержни ZnO/наночастицы CuO“ для фотокаталитического получения водорода из водных растворов [1] под действием солнечного освещения. Показано [2], что композиты на основе наностержней ZnO с наночастицами CuO обладают значительно более высокой фотокаталитической активностью по сравнению с ZnO. Поэтому высокая каталитическая активность композитов может быть использована для создания различного типа химических и газовых сенсоров например для детектирования сероводорода [3], монооксида углерода (угарного газа) [4] и других веществ. В композитных материалах из наностержней CuO/ZnO эффективно уменьшается работа выхода электронов, и ток эмиссии возрастает почти в 3 раза, что делает такие материалы перспективными для полевых эмиттеров [5]. Большой интерес привлекают структуры ядро-оболочка на основе ZnO/CuO для оптоэлектронных применений и создания гибких и недорогих солнечных элементов [6], для солнечных элементов на квантовых точках [7].

Широко исследуются в последнее время также наноструктуры на основе ZnO/Ag, которые можно получать достаточно простыми гидротермальными методами и электроосаждением [8–10], а также методом электронно-лучевого напыления [11]. Структуры ZnO/Ag обладают повышенной способностью фотокаталитической деградации многих органических соединений [12], что высоко

востребовано в области экологии и охраны окружающей среды для обеззараживания вредных отходов. Композиты ZnO/Ag проявляют высокую антибактериальную активность [13]. Фотоаноды на основе ZnO/Ag обладают повышенной фотоэлектрической чувствительностью [14] и способностью к фотоиндуцированному расщеплению воды [15]. Композиты ZnO/Ag проявляют эффект рамановского рассеяния, усиленного поверхностью (SERS — *Surface-Enhanced Raman Scattering*) и используются для создания химических и биологических датчиков [16]. В связи с широкими возможностями практического использования композитных материалов на основе ZnO исследования свойств композитов и разработка методов их получения являются актуальными.

В данной работе представлены результаты по получению наностержней оксида цинка гидротермальным методом и формированию наноструктурированных материалов. Синтезированы композиты из массивов наностержней ZnO, на которых последующими обработками получены нанокластеры и наноиголки CuO и наночастицы Ag. Исследованы морфология, оптические (спектры поглощения и SERS) и электрические свойства полученных образцов.

2. Методика эксперимента

Массивы наностержней ZnO синтезированы на подложках (полированные пластины кремния полупроводникового качества или стеклянные слайды) гидротермальным методом, для чего на поверхности тщательно очищенных подложек предварительно наносились тонкие затравочные слои оксида цинка ZnO методом золь-гель. Золь получался путем растворения ацетата цинка в этаноле (концентрация 0.2 М) при комнатной

[†] E-mail: podrezova_lv@mail.ru

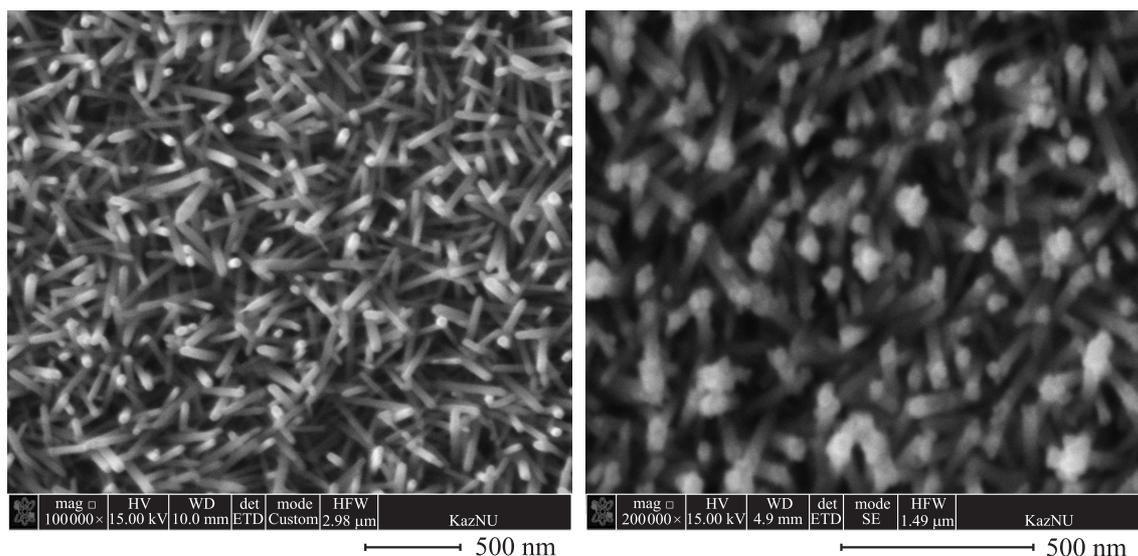


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки слоя наностержней ZnO на кремниевой подложке (слева) и после электроосаждения наночастиц серебра (справа), увеличение $\times 200\,000$.

температуре и интенсивном перемешивании на магнитной мешалке в течение 1–2 ч. Получение прозрачного раствора при высоких концентрациях ацетата цинка достигалось путем добавления нескольких капель молочной кислоты. Полученный раствор остается длительное время прозрачным, что является необходимым условием для получения качественных затравочных слоев.

Равномерное распределение золь на поверхность подложек достигалось путем нанесения нескольких капель раствора на подложку, закрепленную на горизонтальном столике. Только в случае хорошей смачиваемости подложек раствором получались качественные однородные слои. Затем подложки вращались на столике со скоростью ~ 2000 об/мин в течение 4–5 мин, высушивались в сушильном шкафу при температуре 130°C в течение 30 мин и отжигались в муфельной печи при температуре 350°C в течение 60 мин. В результате на поверхности стеклянной подложки формировались тонкие затравочные слои ZnO, имеющие коэффициент пропускания в видимой области спектра 92–94%, что даже несколько выше, чем у стеклянных подложек за счет эффекта просветления. Толщина затравочного слоя, определенная методом SEM, составляла ~ 30 нм. Для получения более толстых слоев процесс повторялся необходимое количество раз.

Гидротермальный синтез наностержней ZnO (*nanorods NR*) осуществлялся в водном растворе нитрата цинка и гексаметилентетрамина ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) в стеклянном стакане, в котором на фторопластовом держателе помещались в вертикальном положении подложки с затравочным слоем ZnO. Гидротермальная обработка проводилась в интервале температур 90 – 97°C в течение 3 ч при интенсивном перемешивании. Полученные образцы промывались деионизованной водой и высушивались.

Формирование наночастиц серебра проводилось известным способом (например, [17]) в водном растворе 0.001 М нитрата серебра и 0.04 М цитрата натрия при температуре 97°C в течение 20 мин. Электроосаждение наночастиц серебра на наностержни ZnO проводилось аналогично [18] при отрицательном напряжении 1–2 В в течение 1–10 мин с последующей промывкой в воде.

Синтез наночастиц CuO на массиве наностержней ZnO осуществлялся путем вакуумного термического напыления слоя меди толщиной 5–10 нм с последующим отжигом в вакууме при температуре 350°C в течение 1 ч.

Морфология образцов исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) на электронном микроскопе Quanta 200i 3D (FEI Company) с энергодисперсионной приставкой, спектры оптического пропускания измерены на спектрофотометре UV/Vis Lambda 35 (PerkinElmer), спектры рамановского рассеяния — на микроскопе с системой рамановского отражения INTEGRA SPECTRA (NT-MDT) при возбуждении лазером на длине волны 473 нм.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показана морфология образцов массива стержней ZnO, выращенных на кремниевой подложке, как исходных, так и после электроосаждения предварительно синтезированных наночастиц серебра. Как видно из рисунка, наностержни ZnO имеют средний поперечный размер около 30–40 нм. Наночастицы серебра, которые осаждаются на стержни ZnO, также имеют примерно такой же размер. Почти каждый стержень ZnO имеет на конце от 1 до 4–5 наночастиц Ag.

На рис. 2 показаны усиленные поверхностью рамановские спектры (surface enhanced Raman scattering SERS)

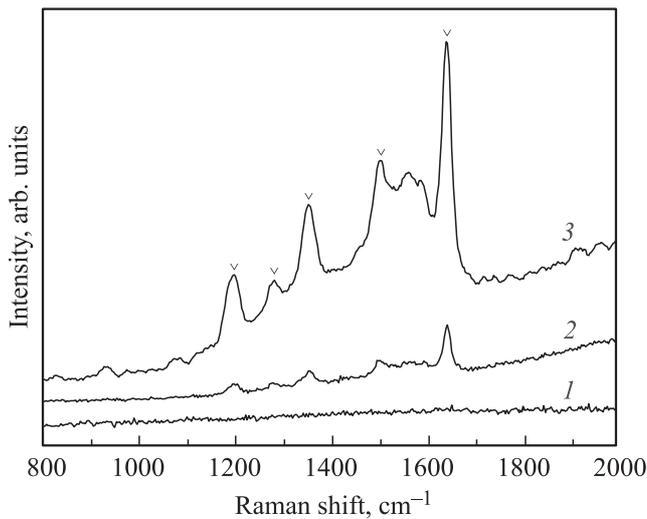


Рис. 2. Рамановский спектр водного раствора родамина В, нанесенного на чистую поверхность образца ZnO-NR (спектр 1) и на поверхность ZnO-NR с наночастицами серебра, осажденными в течение 2 (спектр 2) и 5 мин (спектр 3).

образцов без (кривая 1) и с наночастицами Ag (2 и 3). SERS спектры родамина регистрировались путем нанесения на поверхность образца капли 10^{-5} М раствора родамина В, которая затем придавливалась покровным микроскопическим стеклом. Крестиками на рис. 2 отмечены известные из литературы [19] положения линий родамина. Рост сигнала при высоких энергиях (выше 1750 cm^{-1}) обусловлен значительной фотолюминесценцией. Заметим, что рамановский сигнал от родамина полностью отсутствует при аналогичных измерениях как на поверхности стержней ZnO без наночастиц серебра, так и на подложках Si.

На рис. 3 и 4 показана поверхность образцов с выращенными наностержнями ZnO на кремниевых и подложках FTO соответственно, на которые термическим испарением наносился слой меди и затем отжигался в вакууме 0.05 Торр. Видно, что стержни ZnO, выращенные на кремниевой подложке (рис. 3), покрыты круглыми наночастицами с типичными размерами 30–40 нм. Интересно отметить, что на стержнях ZnO, выращенных на подложках FTO (рис. 4), также наблюдаются наночастицы CuO, из которых в свою очередь вырастают висеры с сечением ~ 5 нм и менее. Поскольку отжиг на воздухе при 500°C не изменяет морфологии наночастиц, можно сделать вывод, что наночастицы являются фазой CuO.

Спектры оптического поглощения образцов ZnO и ZnO/CuO на подложке FTO, приведенные на рис. 5, показывают, что наночастицам CuO соответствует полоса с максимумом при 2.5 эВ, лежащая выше по энергии фундаментального края поглощения Cu_2O (2 эВ) и CuO (1.45 эВ) [20]. Спектры поглощения в виде полос с максимумом типичны для наночастиц, а коротковолновый сдвиг спектров может быть следствием внутренних напряжений в наночастицах [21].

Исследованы вольт-амперные характеристики (ВАХ) как исходных образцов ZnO на подложках FTO, так и после синтеза наночастиц CuO путем вакуумного напыления слоя меди толщиной $\sim 10\text{--}15$ нм и отжига при 350°C . Лицевой контакт в виде круга диаметром 1 мм создавался путем напыления алюминия через маску. Исходные ВАХ (рис. 6) слоя ZnO на подложке FTO были симметричные, после создания структуры ВАХ становились асимметричными и соответствовали $p\text{--}n$

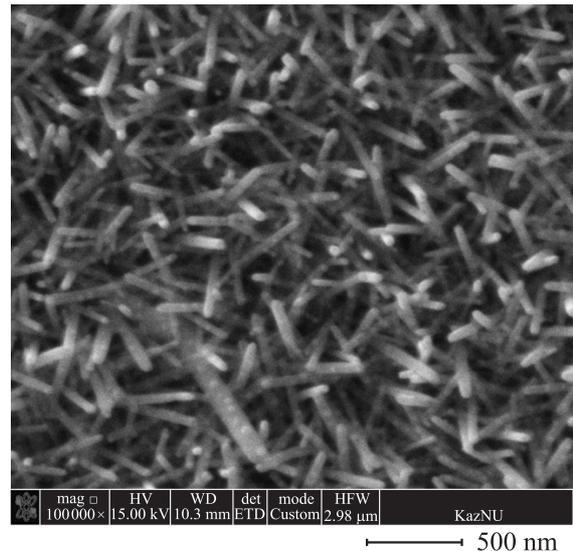


Рис. 3. SEM снимок слоя ZnO-NR, осажденного на кремниевую подложку гидротермальным методом, после напыления слоя Cu ~ 5 нм и отжига в вакууме при 350°C в течение 1 ч; увеличение $\times 100\,000$.

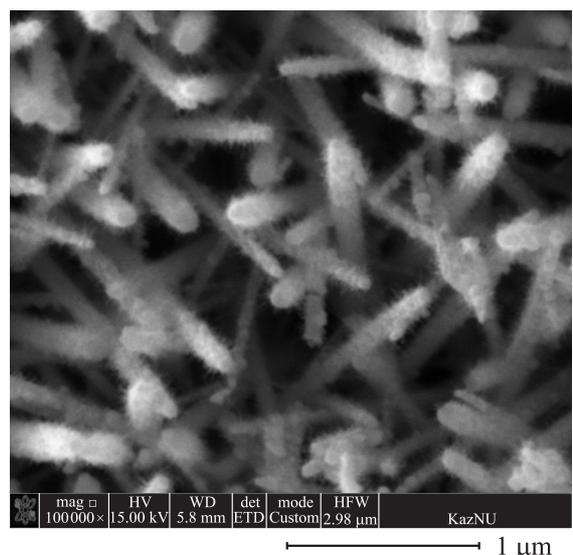


Рис. 4. SEM снимок слоя ZnO-NR, осажденного на подложку FTO гидротермальным методом, после напыления слоя Cu ~ 5 нм и отжига в вакууме при 350°C в течение 1 ч; увеличение $\times 100\,000$.

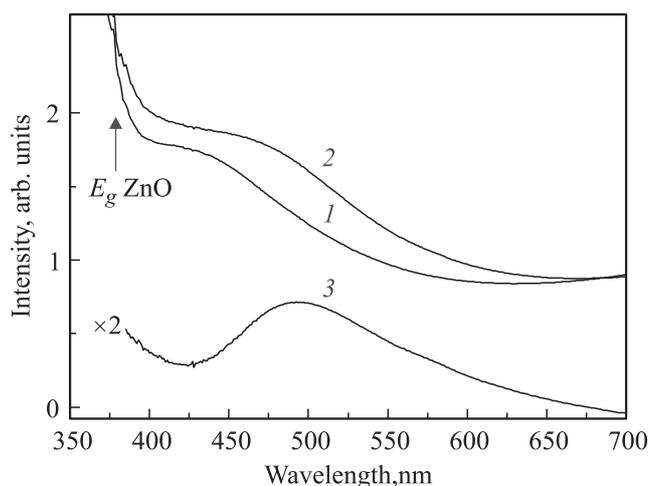


Рис. 5. Оптические спектры поглощения слоев ZnO на подложке FTO. Показаны исходный спектр ZnO (кривая 1), после создания наночастиц CuO (кривая 2) и разностный спектр (кривая 3).

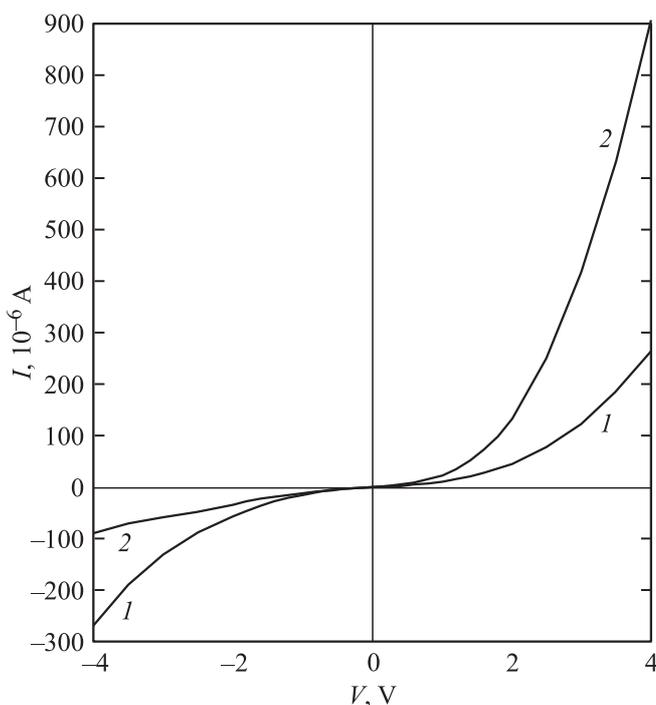


Рис. 6. Вольт-амперные характеристики исходных образцов ZnO (кривая 1) и после синтеза наночастиц CuO путем вакуумного напыления и отжига при 350°C (кривая 2).

переходам с верхним слоем *p*-типа проводимости (CuO) на исходном слое *n*-типа (ZnO).

4. Заключение

Отработан золь-гель метод получения однородных и тонких затравочных слоев ZnO, гидротермальный метод создания слоев наностержней ZnO. Синтезирована

ны композитные материалы на основе ZnO/наноAg и ZnO/CuO, исследованы морфология полученных образцов, оптические и электрические свойства. На структурах ZnO/наноAg наблюдался эффект SERS, обусловленный плазмонным эффектом в наночастицах Ag, расположенных на наностержнях ZnO. Наночастицы CuO, формируемые на ZnO-NR, имеют различную морфологию в зависимости от подложки — на кремниевой подложке они имеют сферическую форму, на подложках FTO формируются висеры. Такое различие в морфологии требует дальнейших исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РК, гранты 1089/ГФ1, 1486/ГФ2 и 2675/ГФ3.

Список литературы

- [1] Q. Simon, D. Barreca, A. Gasparotto, C. Maccato, T. Montini, V. Gombac, P. Fornasiero, O.I. Lebedev, S. Turner, G. Van Tendeloo. *J. Mater. Chem.*, **22**, 11 739 (2012).
- [2] Wei Ang, Xiong Li, Sun Li, Liu Yan-Jun, Li Wei-Wei. *Chin. Phys. Lett.*, **30**, 046 202 (2013).
- [3] Liwei Wang, Yanfei Kang, Yao Wang, Baolin Zhu, Shoumin Zhang, Weiping Huang, Shurong Wang. *Mater. Sci. Eng. C*, **32**, 2079 (2012).
- [4] Jae-Hwan Lim, Jee-Youl Ryu, Hyung-Sin Moon, Sung-Eun Kim, Woo-Chang Choi. *Trans. Electrical and Electron. Mater.*, **13**, 305 (2012).
- [5] J. Lee, E. Park, T. Park, J. Lee, M. Sung, W. Yi. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **11**, 7299 (2011).
- [6] R.C. Wang, H.-Y. Lin. *Appl. Phys. A*, **95**, 813 (2009).
- [7] Heejin Kim, Kijung Yong. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 2109 (2013).
- [8] O. Lupan, Lee Chow, L.K. Ono, B.R. Cuenya, G. Chai, H. Khallaf, S. Park, A. Schulte. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 12 401 (2010).
- [9] M.A. Thomas, W.W. Sun, J.B. Cui. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 6383 (2012).
- [10] H.R. Liu, G.X. Shao, J.F. Zhao, Z.X. Zhang, Y. Zhang, J. Liang, X.G. Liu, H.S. Jia, B.S. Xu. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 16 182 (2012).
- [11] А.Н. Грузинцев, В.Т. Волков, Е.Е. Якимов. *ФТП*, **37**, 275 (2003).
- [12] P.V. Korake, R. Sridharkrishna, P.P. Hankare, K.M. Garadkar. *Toxicological & Environmental Chem.*, **94**, 1075 (2012).
- [13] H. Shah, E. Manikandan, A.M. Basheer, V. Ganesan. *J. Nanomed. Nanotechnol.*, 4:3 (2013) <http://dx.doi.org/10.4172/2157-7439.1000168>
- [14] Y. Wei, J. Kong, L. Yang, L. Ke, H.R. Tan, H. Liu, Y. Huang, X.W. Sun, X. Lu, H. Du. *J. Mater. Chem. A*, **1**, 5045 (2013).
- [15] Y. Wei, L. Ke, J. Kong, H. Liu, Zh. Jiao, X. Lu, H. Du, X.W. Sun. *Nanotechnol.*, **23**, 235 401 (2012).
- [16] Haibin Tang, Guowen Meng, Qing Huang, Zhuo Zhang, Zhulin Huang, Chuhong Zhu. *Adv. Functional Mater.*, **22**, 218 (2012).
- [17] Ю.А. Крутяков, А.А. Кудринский, А.Ю. Оленин, Г.Ю. Лисичкин. *Успехи химии*, **77**, 242 (2008).
- [18] J.-C. Bian, F. Yang, Zh. Li, J.-L. Zeng, X.-W. Zhang, Zh.-D. Chen, J.Z.Y. Tan, R.-Q. Peng, H.-Y. He, J. Wang. *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 8548 (2012).

- [19] E.C. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, P.G. Etchegoin. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 13 794 (2007).
- [20] С.Г. Овчинников, Б.А. Гижевский, Ю.П. Сухоруков, А.Е. Ермаков, М.А. Уймин, Е.А. Козлов, Ю.А. Котов, А.В. Багазеев. *ФТТ*, **49**, 1061 (2007).
- [21] С.Г. Овчинников, Б.А. Гижевский, Ю.П. Сухоруков, А.Е. Ермаков, М.А. Уймин, Е.А. Козлов, Ю.А. Котов, А.В. Багазеев. *ФТП*, **49** (6), 1061 (2007).

Редактор Т.А. Полянская

Composite materials based on nanostructured zinc oxide

*Kh.A. Abdullin, N.B. Bakranov**, *D.V. Ismailov, J.K. Kalkozova, S.E. Kumekov**,
*L.V. Podrezova**, *G. Cicero*⁺

National Nanotechnology Open Laboratory,
Kazakh National University,
050000 Almaty, Republic of Kazakhstan

* The Institute of High Technology
Sustainable Development, Kazakh
National Technical University,

050013 Almaty, Republic of Kazakhstan

⁺ Department of Applied Science and Technology,
Politecnico di Torino,
10129 Turin, Italy

Abstract Thin layer samples exhibiting composites ZnO nanorods/CuO nanoparticles as well as ZnO nanorods/Ag nanoparticles were prepared by the hydrothermal formation of ZnO nanorod-array followed by deposition of CuO or Ag nanoparticles. CuO nanoparticles on ZnO nanorods were fabricated by thermal evaporation of Cu followed by 350°C/1 h annealing in a vacuum. As a result, the CuO nanoparticles coated with whiskers were obtained. The measured I–V characteristics for ZnO/CuO nanostructures shown presence of *n–p*-junction. The ZnO nanorods/Ag composites were obtained by electrodeposition from the solution with Ag nanoparticles obtained by reduction of silver nitrate with sodium citrate. The surface morphology and optical properties were characterized by SEM, UV-vis and Raman spectroscopy.