

INFLUENȚA TRATĂRII TERMICE ÎN FORMAREA NANORODURILOR DE ZnO

Ion LUNGU*, Ivan GODIAC

Universitatea de Stat din Moldova, Facultatea Fizică și Inginerie, Chișinău, Republica Moldova

*Autorul corespondent: Lungu Ion, ionlungu.usm@gmail.com

Rezumat. Prin metoda evaporării din soluție cu conținut de hexametilentetramină au fost obținute nanoroduri de ZnO și studiat efectul tratării termice în vid asupra formării acestora. Pentru studiul proprietăților morfo – structurale a fost utilizată microscopia electronică de scanare (SEM) și difracția de raze X (XRD). Proprietățile optice au fost studiate cu spectroscopia UV-VIS. Rezultatele analizei XRD relevă că nanorodurile de ZnO au structură policristalină hexagonală și orientare cu planul de difracție (0002) și organizarea lor crește cu creșterea temperaturii de tartare termică. Nanorodurile de ZnO posedă transmitanță, de peste 80% în domeniul vizibil al spectrului și prezintă tranziții optice indirecte.

Cuvinte cheie: evaporare din soluție, ZnO, hexametilentetramină, SEM, XRD.

Introducere

Printre diverșii semiconductori II-VI, nanostructurile ZnO, cu lărgimea benzii interzise de 3.3 eV și energia de legare a excitonului foarte ridicată (60 meV) la temperatura camerei, sunt promițătoare pentru diverse aplicații opto-electronice. Proprietățile fizice și chimice ale nanostructurilor ZnO pot fi reglate prin dopaj selectiv și prin controlul morfologiilor acestora [1]. Aceste proprietăți superioare promovează utilizarea unei varietăți de aplicații, inclusiv dioda de emisie de lumină (LED) [2], senzor de gaz, tranzistor și celule solare sensibilizate la colorant (DSSC) [3]. ZnO a fost sintetizat într-o varietate de forme, cum ar fi dimensiunea zero (0D) (nanoparticule) [4], una dimensională (1D) (nanofire, nanotuburi, nanoroduri, nanopilari) [5], bidimensional (2D) (nanosheets, nanowalls, nanoplatelets) [6] și tridimensional (3D) (microsfere) [7]. Recent, Feng și colab. [8] au raportat despre rolul HMTA în formarea de cristale de ZnO care au fost preparate prin metoda chimică umedă. Sornalatha și colab. [9] au raportat despre modificarea benzii interzise în nanostructurile ZnO datorită efectului de dimensiune care au fost sintetizate prin metoda chimică umedă utilizând HMTA ca agent de captare. În mod similar Musa și colaboratorii [10] au raportat creșterea nanorodurilor ZnO din dispersii coloidale. În această lucrare prin metoda evaporării din soluție cu conținut de hexametilentetramină vor fi obținute nanoroduri de ZnO și studiat efectul tratării termice în vid asupra formării acestora.

Detalii experiment

Creșterea nano-structurilor ZnO a fost urmată în două etape: prima etapă constă în depunerea stratului de ZnO:Al pe suport de sticlă prin metoda pirolizei pulverizate; iar a doua etapă constă în obținerea nanorodurilor de ZnO prin metoda evaporării din soluție chimică. Straturile de ZnO:Al au fost depuse prin utilizarea pirolizei pulverizate, soluția inițială a fost preparată dizolvând 0.2 M de zinc acetat ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) într-o amestur de apă deionizată cu metanol. Ca sursă de dopant a fost utilizat clorura de Al ($AlCl_3$) cu concentrația de 1%. Straturile de ZnO:Al au fost utilizate pentru obținerea nanorodurilor de ZnO prin metoda evaporării din soluție chimică cu conținut de 0.3 M de nitrat de zinc ($Zn(NO_3)_2$) și 0.2 M de hexametilentetramină ($C_6H_{12}N_4$) dizolvat în 100 ml de apă deionizată. Substraturile au fost menținute deasupra soluției timp de 3 ore la temperatura de 85 °C, apoi au fost tratate în vid timp de o oră la diferite temperaturi, cuprinse în intervalul (100 - 400) °C.

Rezultate și discuții

În Figura 1 sunt prezentate difractogramele XRD a nanorodurilor de ZnO în dependență de temperatura tratării termice în vid. Studiarea difractogramelor XRD arată că toate probele obținute au structură policristalină hexagonală de tip wurtzit și toate maximele de difracție sunt în acord cu baza de date (PDF, Card No. 00-036-1451 QualityS). Trei maxime de difracție intense pot fi observate în difractogramă, situate la 31.8, 34.4 și 36.2° cu orientarea (1000), (0002) și (1001), respectiv. Intensitatea maximului cu orientarea (0002) este mai puternică decât la celelalte maxime, ceea ce indică orientarea preferențială a nanorodurilor cu planul (0002).

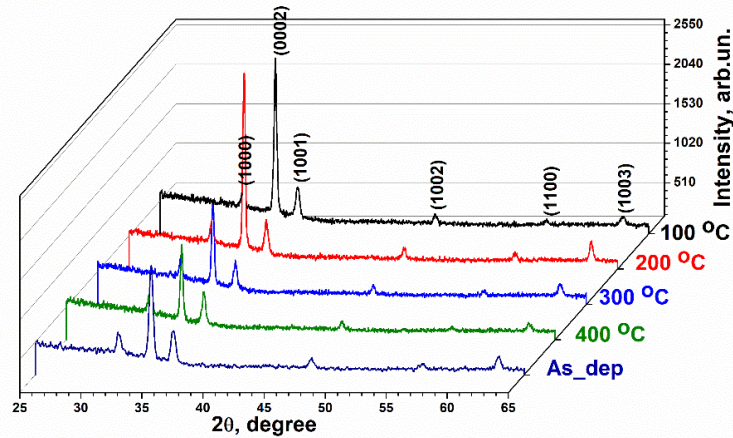


Figura 1. Difractogramele XRD a nanorodurilor de ZnO în dependență de temperatura tratării termice în vid

Tabelul 1

Proprietățile structurale ale nanorodurilor de ZnO

T, °C	2θ	d, Å	FWHM, rad	D, nm	$\epsilon \times 10^{-3}$	$\delta \times 10^{-3}$, lines/m ⁻²	T _{C(0002)}
As_dep	34.48	2.6003	0.00645	24.99	5.202	16.01	2.42
100	34.42	2.6047	0.00471	34.24	3.803	8.52	3.01
200	34.41	2.6054	0.00419	38.51	3.382	6.73	2.94
300	34.42	2.6047	0.00448	35.97	3.620	7.72	2.20
400	34.42	2.6047	0.00454	35.55	3.662	7.90	2.19

Pentru a afla cum variază orientarea preferențială a nanorodurilor de ZnO, coeficientul de textură pentru toate probele a fost estimat folosind formula:

$$T_{C(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{r(hkl)}}{\frac{1}{N} \sum I_{(hkl)}/I_{r(hkl)}} \quad (1),$$

unde, T_{C(hkl)} este coeficientul de textură al unui plan (hkl), I_(hkl) este intensitatea maximului măsurat, I_{r(hkl)} este intensitatea standart a maximului dat în conformitate cu baza de date (PDF, Card No. 00-036-1451 QualityS), N este numărul maximelor de difracție ale probei.

În Tabelul 1 sunt prezentate proprietățile nanorodurilor de ZnO pentru planul de difracție (0002). Tratarea nanorodurilor de ZnO foarte puțin mărește distanța interplanară (de la 2.6003 Å la 2.6047 Å) în comparație cu proba netratată, însă nu depinde de temperatura tratării. Pe când deformarea rețelei cristaline (ϵ) scade esențial. Coeficientul de textură (T_{C(0002)}) are cea mai mare valoare pentru proba tratată la 100 °C, și scade odată cu crește temperaturii de tratare.

Pentru o mai bună înțelegere a efectului tratării termice a nanorodurilor de ZnO a fost investigată morfologia acestora cu microscopia SEM. Imaginile SEM a nanorodurilor de ZnO tratate la 100 °C și 400 °C în vid sunt prezentate în Figura 2 (a și b), respectiv. Forma granulelor pentru proba tratată la T=100 °C este de tip conică cu diametrul predominant 0.2÷0.3 μm, pe când tratarea la T=400 °C redă granulelor formă cilindrică și omogenitate mai bună, diametrul predominant fiind de 0.1÷0.14 μm.

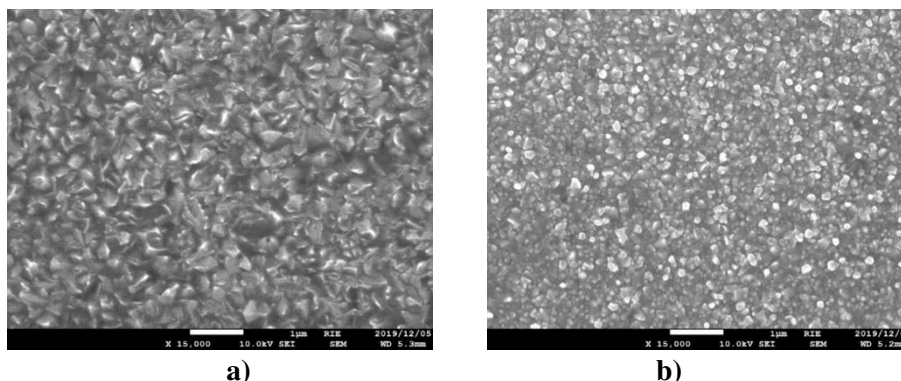


Figura 2. Imaginile SEM a nanorodurilor de ZnO tratate termic în vid la: a) 100 °C și b) 400 °C

Spectroscopia Raman este un instrument foarte sensibil pentru a analiza structura cristalului, a observa modurile vibraționale, rotaționale, și alte mișcări de frecvență joasă într-un sistem. Figura 3 prezintă spectrele micro Raman ale nanorodurilor de ZnO tratate la diferite temperaturi în vid. Wurtzitul hexagonal structurat ZnO aparține grupului spațial C_{6v} . Conform teoriei grupurilor, există opt moduri Raman, în care două sunt în mod acustic, iar restul șase sunt în moduri optice. În general, ZnO este format din legături covalente și ionice, care determină forța electrostatică columbiană între (ZnO – O).

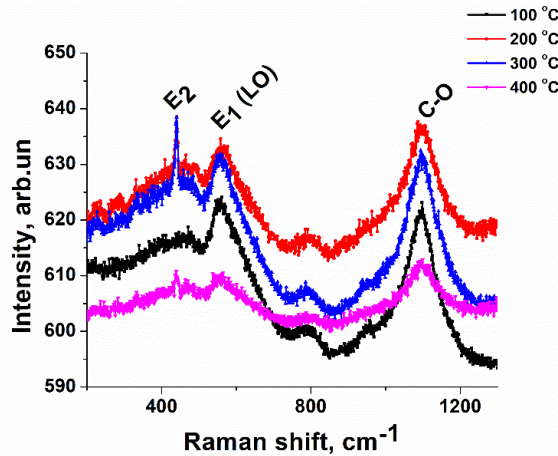


Figura 3. Spectrele Raman pentru nanorodurile de ZnO tratate la diferite temperaturi în vid

Această forță electrostatică determină împrăștierea A_1 și E_1 în moduri optice transversale și longitudinale [11]. Modurile A_1 și E_1 sunt active Raman și infraroșu, în timp ce modul E_2 este activ doar Raman, iar B_1 este inactiv Raman. În modurile A_1 și E_1 , atomii sunt deplasați paralel și perpendicular pe axa c . În această figură sunt prezentate câteva picuri Raman situate la 437 cm^{-1} , 559 cm^{-1} , 798 cm^{-1} și 1097 cm^{-1} respectiv. Picul Raman de primul ordin situat la 437 cm^{-1} , este atribuit modului E_2 datorită vibrațiilor atomului de oxigen. Picul Raman de ordinul doi situat la 559 cm^{-1} este atribuit modului E_1 (LO), care a apărut din cauza prezenței vacanței de oxigen sau a zincului interstițial. Picul situat la 1097 cm^{-1} corespunde legăturii C – O a alcoolului prezent în soluția de obținere a stratului ZnO:Al.

În Figura 4 (a) sunt prezentate spectrele de transmitanță și reflectanță în domeniul vizibil (300 – 900 nm) a probelor obținute, valoarea medie a acestora atinge peste 80 %. Din spectrele de transmitanță și reflectanță a stratului de ZnO și nanorodurilor de ZnO tratate la diferite temperaturi, de la 100 °C până la 400 °C a fost estimat coeficientul de absorbție (α). Pentru a releva natura benzii interzise a nanorodurilor de ZnO, a fost utilizată relația

$$\alpha h\nu = A \cdot (h\nu - E_g)^n \quad (2).$$

Dependența $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ a nanorodurilor de ZnO tratate la diferite temperaturi este ilustrată în Figura 4,b. Aceste curbe prezintă o porțiune liniară în regiunea de energie mică, ceea ce confirmă că tipul tranzițiilor optice este indirect. După cum observăm, lărgimea benzii interzise a nanorodurilor de ZnO are valoarea de 3.28 eV indiferent de temperatura tratării, pe când E_g substratului de ZnO:Al are valoarea de 3.31 eV.

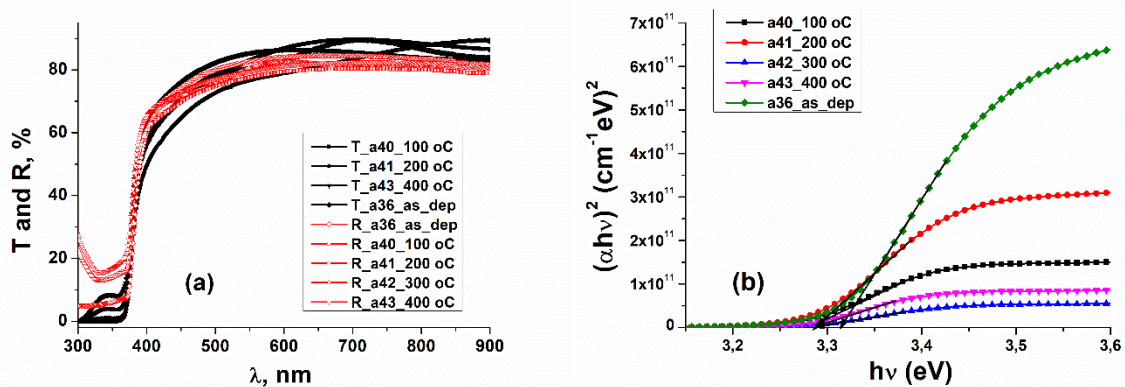


Figura 4. Transmitanța și reflectanța nanorodurilor de ZnO (a) și dependența $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ a acestora (b)

Concluzii

Au fost obținute nanoroduri de ZnO prin metoda evaporării din soluție și apoi a fost studiat efectul tratării termice în vid la diferite temperaturi asupra morfologiei, structurii și proprietăților optice.

1. Rezultatele analizei XRD relevă că nanorodurile de ZnO au structură policristalină hexagonală cu orientarea planului de difracție (0002).
2. Forma granulelor pentru proba tratată la $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ este de tip conică cu diametrul predominant $0.2\div 0.3\text{ }\mu\text{m}$, pe când tratarea la $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$ redă granulelor formă cilindrică și omogenitate mai bună, diametrul predominant fiind de $0.1\div 0.14\text{ }\mu\text{m}$.
3. Spectrele Raman prezintă 4 picuri situate la 437 cm^{-1} , 559 cm^{-1} , 798 cm^{-1} și 1097 cm^{-1} respectiv. Picul situat la 437 cm^{-1} , este atribuit modului de vibrație E_2 datorită vibrațiilor atomului de oxigen; picul situat la 559 cm^{-1} este atribuit modului E_1 (LO), care a apărut din cauza prezenței vacanței de oxigen sau a zincului interstițial; picul situat la 1097 cm^{-1} corespunde legăturii C – O a alcoolului prezent în soluția de obținere a stratului ZnO:Al.
4. Nanorodurile obținute posedă o bună transmitanță în domeniul vizibil, peste 80%, pe când lărgimea benzii interzise se micșorează după ce au fost tratate nanorodurile de ZnO de la 3.31 eV la 3.28 eV.

Mulțumiri: Lucrarea a fost efectuată în cadrul Proiectului Programa de Stat „Fotosensibilizatori pentru terapia fotodinamica și fotovoltaică”, cu cifrul 20.80009.5007.16 Aducem mulțumiri conducătorului științific, conf. dr. Tamara Potlog pentru tot sprijinul, îndrumarea și ajutorul acordat pentru îndeplinirea acestei lucrări.

Referințe

1. DJURIŠIĆ, A.B., CHEN, X., LEUNG, Y. H., & MAN CHING NG, A., ZnO nanostructures: growth, properties and applications. In: *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(14), pp.6526.
2. LUPAN, O., PAUPORTÉ, T., VIANA, B., Low-Temperature Growth of ZnO Nanowire Arrays on p-Silicon (111) for Visible-Light-Emitting Diode Fabrication. In: *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(35), pp. 14781–14785.
3. MARIMUTHU, T., ANANDHAN, N., THANGAMUTHU, R., MUMMOORTHI, M., RAJENDRAN, S., & RAVI, G., Surfactant mediated one- and two-dimensional ZnO nanostructured thin films for dye sensitized solar cell application. In: *Materials Research Express*, 2015, 2(1), 015502.
4. RASHID, J., BARAKAT, M. A., SALAH, N., & HABIB, S. S., Ag/ZnO nanoparticles thin films as visible light photocatalysts. In: *RSC Adv.*, 2014, 4(100), 56892–56899.
5. MARIMUTHU, T., ANANDHAN, N., THANGAMUTHU, R., MUMMOORTHI, M., & RAVI, G., Synthesis of ZnO nanowire arrays on ZnO TiO₂ mixed oxide seed layer for dye sensitized solar cell applications. In: *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 677, pp. 211–218.
6. PRADHAN, D., & LEUNG, K. T., Controlled Growth of Two-Dimensional and One-Dimensional ZnO Nanostructures on Indium Tin Oxide Coated Glass by Direct Electrodeposition. In: *Langmuir*, 2008, 24(17), pp.9707–9716.
7. KANG, X., JIA, C., WAN, Z., ZHUANG, J., & FENG, J., A novel tri-layered photoanode of hierarchical ZnO microspheres on 1D ZnO nanowire arrays for dye-sensitized solar cells. In: *RSC Advances*, 2015, 5(22), pp. 16678–16683.
8. FENG, W., WANG, B., HUANG, P., WANG, X., YU, J., & WANG, C., Wet chemistry synthesis of ZnO crystals with hexamethylenetetramine(HMTA): Understanding the role of HMTA in the formation of ZnO crystals. In: *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2016, 41, pp. 462–469.
9. JESUVATHY SORNALATHA, D., MURUGAKOOTHAN, P., Characterization of hexagonal ZnO nanostructures prepared by hexamethylenetetramine (HMTA) assisted wet chemical method. In: *Materials Letters*, 2014, 124, pp. 219–222.
10. MUSA, I., QAMHIEH, N., MAHMOUD, S. T., Synthesis and length dependent photoluminescence property of zinc oxide nanorods. In: *Results in Physics*, 2017, 7, pp. 3552–3556.
11. PANIGRAHY, B., ASLAM, M., BAHADUR, D., Aqueous Synthesis of Mn- and Co-Doped ZnO Nanorods. In: *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(27), pp. 11758–11763.