

¹Ш.Т. Нұрболат*, ¹Ж. Жұмаханов, ¹Ж.К. Калкозова, ²М. Мирзайан, ¹Х.А. Абдуллин

¹Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа при Казахском национальном университете им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Школа инженерии и вычислительной техники, Университет Западной Шотландии, Великобритания

*e-mail: shyryn0709@gmail.com

СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ ZnO-CoO

Аннотация. Методом химического осаждения из раствора с последующим термическим отжигом были получены нанопорошки $Zn_{1-x}Co_xO$. Структура и морфология образцов исследована методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии. Рамановские спектры исследовали при комнатной температуре с использованием спектрометра Solver Spectrum (NT-MDT) с лазерным возбуждением при 473 нм. Оптические спектры в диапазоне 300-800 нм измерены на оптическом спектрофотометре Lambda 35 PerkinElmer. В зависимости от условий синтеза получены нанопорошки со средними размерами 1-2 нм.

Ключевые слова: нанопорошки $Zn_{1-x}Co_xO$, химическое осаждение, оптическая плотность, термический отжиг.

Введение. Материалы, сочетающие в себе различные функциональные возможности, привлекают интерес исследователей благодаря постоянно растущим потенциальным применениям функциональных материалов. Оксид цинка ZnO является одним из интенсивно исследуемых многофункциональных материалов, перспективным для микроэлектроники, сенсорики, солнечной энергетики и для других применений. Поэтому структуры и композиты на основе ZnO интенсивно развиваются на протяжении длительного времени [1-3].

Оксид цинка – полупроводниковый материал с большой энергией экситонов (60 мэВ) и большой шириной запрещенной зоны $E_g=3.37\text{eV}$ при комнатной температуре, он обладает яркой фотолюминесценцией и пьезоэлектрическими свойствами, а его электрическая проводимость может быть значительно улучшена путем легирования либо сдвига стехиометрии в область избытка металла. Поэтому благодаря таким уникальным свойствам ZnO является перспективным для применения самых различных областях техники: в пьезо преобразователях, для формирования прозрачных проводящих слоев с прозрачностью ~80-90% в видимой области спектра. Это находит широкое применение при изготовлении фотовольтаических и электрохромных устройств («умные» оконные покрытия), дисплеев, элементов солнечных батарей, при создании полупроводниковых лазеров и светодиодов (LED, OLED) и плоских телевизионных панелей, при создании различных биологических и газовых сенсоров [4, 5, 6]. Также ZnO является экологически безопасным и биосовместимым материалом, что важно для биомедицинских применений.

Разбавленные полупроводники на основе ZnO, легированного переходными металлами (Co, Mn и др.), сочетают электрические и ферромагнитные свойства с оптической прозрачностью, и также представляют чрезвычайный интерес для создания электродов конденсаторов и батарей, устройств хранения и записи информации и новых устройств спинтроники [7, 8].

Весьма актуально получение образцов твердых растворов $Zn_{1-x}Co_xO$ с гексагональной структурой типа ZnO, без примеси кубической фазы типа CoO, поскольку такой материал перспективен для различных приложений, однако его получение сопряжено с весьма ограниченной растворимостью фаз ZnO и CoO [9]. В настоящей работе однофазные порошки $Zn_{1-x}Co_xO$ синтезированы простым методом химического осаждения из раствора с последующим термическим отжигом. Изучена зависимость фазового состава и оптического

поглощения от условий синтеза. Обнаружено значительное уширение области формирования твердых растворов ZnO-CoO при отжиге в водородной атмосфере.

Экспериментальная часть. Порошки ZnO-CoO синтезированы методом химического осаждения из раствора нитрата цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, нитрата кобальта $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, уротропина $C_6H_{12}N_4$ и мочевины CH_4ON_2 . Использован водный раствор 0.1 М нитрата цинка (50 мл), при этом молярные соотношения Zn/Co в ростовых растворах составляли 10/0 (только нитрат цинка); 10/1; 10/3; 10/5; 10/7 и 10/10. В другой серии синтезов использован водный раствор 0.1 М нитрата кобальта (50 мл), молярные соотношения Zn/Co в ростовых растворах составляли 0/10 (только нитрат кобальта); 1/10; 3/10 и 10/10. Концентрация уротропина и мочевины была эквимолярная к цинку и кобальту соответственно, и менялась в зависимости от соотношения Zn и Co в растворе.

Ростовой раствор помещали в химический стакан, который выдерживали на водяной бане в течение 8-16 часов при температуре 92 °С. Полученный порошок несколько раз промывали водой и сушили. Затем образцы отжигались при температуре 350 °С в потоке водорода в течение 4 часов.

Морфология синтезированных образцов исследована методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Quanta 3D 200i (FEI). Кристаллическая структура полученных порошков была исследована с помощью рентгеновского дифрактометра MiniFlexRigaku с CuK α -излучением. Рамановские спектры исследовали при комнатной температуре с использованием спектрометра Solver Spectrum (NT-MDT) с лазерным возбуждением при 473 нм. Оптические спектры в диапазоне 300-800 нм измерены на оптическом спектрофотометре Lambda 35 PerkinElmer.

Результаты и обсуждение. Хорошо известно [10], что при росте методом химического осаждения из раствора нитрата цинка и уротропина получают наностержни ZnO. Также известно [11], что при росте методом химического осаждения из раствора нитрата кобальта $Co(NO_3)_2$ и мочевины синтезируется фаза гидроксокарбоната (НС-Co) кобальта $Co(CO_3)_{0.5}(OH)_{0.11} \cdot H_2O$, которой также может соответствовать фаза НС-Co гидроксикарбоната с химической формулой $Co_6(CO_3)_2(OH)_8H_2O$ [12]. На рис. 1 приведены рентгенограммы образцов, синтезированных из ростовых растворов чистого нитрата кобальта (кривая 1), а также из ростовых растворов с молярным соотношением цинка и кобальта Zn/Co=10/10 (кривая 2) и 10/1 (кривая 4), приведены также рентгенограммы образцов после отжига в атмосфере водорода при температуре 350 °С. Видно, что синтез из раствора нитрата кобальта приводит к формированию только фазы гидроксокарбоната (НС-Co) кобальта, в полном соответствии с литературными [11, 12] данными.

Однако неожиданным оказался факт, что в присутствии в ростовом растворе обоих компонентов – нитратов цинка и кобальта – формирование фаз ZnO гидроксокарбоната (НС-Co) кобальта не наблюдалось, то есть происходит резкое изменение механизма роста. Как видно из рис.1, кривая 2, при эквимолярном соотношении цинка и кобальта подавляется рост как фазы ZnO, так и НС-Co, вместо этого наблюдалось формирование неидентифицированной фазы с рефлексами при 5.6, 11.2, 16.8, 33.2 и 59.4°. Необходимо отметить, что выход реакции синтеза в этом случае высокий, а большая часть полученного материала имеет структуру, близкую к аморфной, о чем говорит монотонный рост интенсивности рассеянного излучения в области углов от 0 до ~25°.

Обнаружено, что образец, синтезированный при соотношении Zn:Co=10:10 в ростовом растворе, при отжиге на воздухе переходит в фазу $ZnCo_2O_4$. Однако исходный образец можно перевести в однофазный материал с гексагональной структурой вюрцита ZnO после термического отжига синтезированных порошков в атмосфере водорода. Как видно из рис. 2, кривая 3, в таких образцах наблюдаются только пики, соответствующие гексагональной структуре вюрцита. Пики имеют значительную полуширину, что свидетельствует о малом

размере кристаллитов. Оценка методом Уильямсона-Холла (Williamson-Hall method) дает для размеров кристаллитов величину около 1.5 нм.

В образцах, полученных при соотношении Zn:Co=1:1 во время синтеза, и подвергнутых сначала отжигу на воздухе, а затем отжигу в водороде, наряду с гексагональной структурой типа ZnO наблюдается также весьма слабый дополнительный пик при угле 43° , который соответствует образованию кубической фазы типа CoO. Можно сделать вывод, что образцы становятся двухфазными, в них присутствует основная фаза – твердый раствор ZnO-CoO с гексагональной структурой вюрцита, а также небольшая примесь фазы кубического оксида кобальта.

На рентгенограммах 4 и 5 (рис. 1) наблюдаются пики, расположенные при $2\theta = 31.76^\circ$, 34.4° , 36.24° , 47.5° , 56.56° , и др., которые хорошо соответствуют литературным данным по рефлексам (100), (002), (101), (102), (110) гексагональной структуры вюрцита ZnO [13]. Сильные и узкие дифракционные пики на картине указывают на поликристаллическую фазу с высокой степенью кристалличности. Также наблюдаются слабые не идентифицированные пики при углах 5.5 , 11.1 , 16.7 , 33 и 59° , как и на кривой 2.

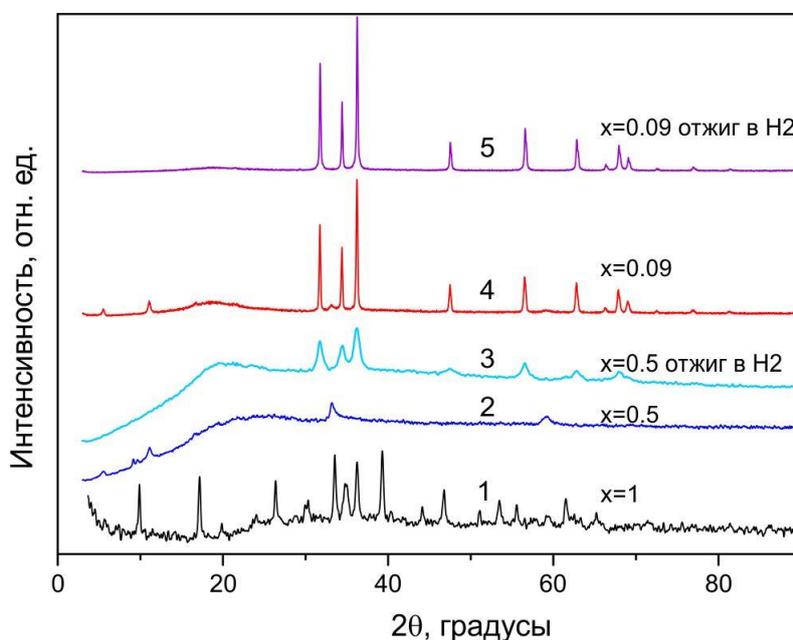


Рисунок 1. XRD данные для синтезированных образцов при соотношении Zn/Co во время синтеза как 0/10 (кривая 1), 10/10 (кривые 2 и 3) и 10/1 (кривые 4 и 5) сразу после синтеза (1, 2, 4) и после изохронного (30 мин) отжига в потоке водорода при температуре 350°C (кривые 3 и 5).

Типичная морфология образцов, полученных при молярном соотношении цинка к кобальту в ростовом растворе 10:10, представлена на рис. 2. Видно, что материал высокодисперсный, что соответствует XRD данным, и состоит из отдельных частиц в виде чешуек. При использовании растворов чистого нитрата цинка для синтеза ZnO, либо чистого нитрата кобальта для синтеза гидроксикарбоната кобальта выход синтеза составлял около 30-45% от теоретического. Когда в ростовой раствор нитрата цинка добавлялся нитрат кобальта, либо наоборот, в раствор нитрата кобальта добавлялся нитрат цинка, выход синтеза значительно возрастал. При эквимольном соотношении нитратов цинка и кобальта в ростовом растворе выход реакции был максимальным и достигал 80-85% от теоретического. Это свидетельствует, что в растворе нитратов цинка и кобальта происходит активный рост нанокристаллов, в состав которых входят как цинк, так и кобальт.

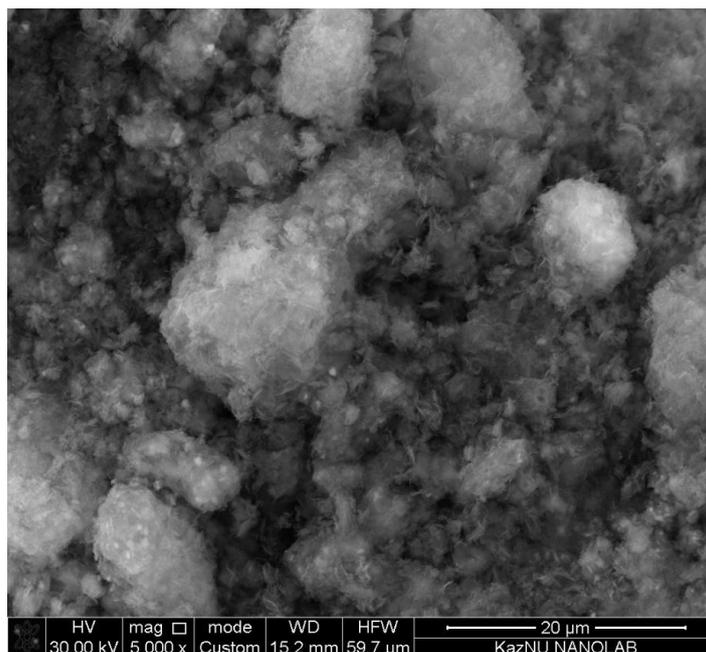


Рисунок 2. SEM снимки образцов, синтезированных методом химического осаждения из раствора нитрата цинка и нитрата кобальта с соотношением Zn/Co=10/10.

С помощью оптического спектрофотометра исследованы спектры поглощения полученных порошков ZnO-CoO в видимой области (рис. 3). Спектры образцов, полученных при равных концентрациях Zn и Co в ростовом растворе (Zn:Co=10:10), показывают пики при 583 нм, 626 нм и 677 нм (рис. 3, кривая 4). При уменьшении концентрации кобальта в ростовом растворе эти пики поглощения постепенно исчезают, и хотя данные пики наблюдаются даже в образце с соотношением цинка и кобальта Zn:Co=10:1 (рис. 3, кривая 1), однако их интенсивность весьма слабая. Поглощение при 583 нм, 626 нм и 677 нм можно отнести к внутризонному поглощению, обусловленному d-d-переходами двухзарядного кобальта Co^{2+} , который находится в тетраэдрическом окружении [14].

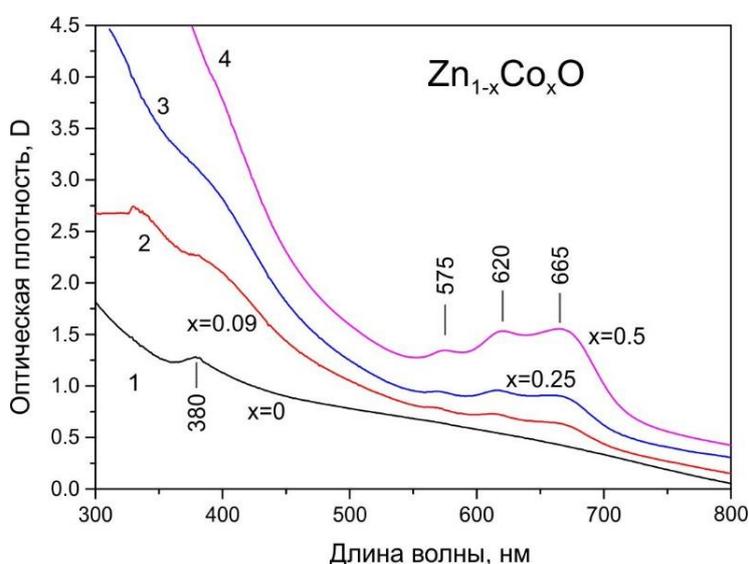


Рисунок 3. Спектры поглощения синтезированных порошков $Zn_{1-x}Co_xO$ в видимой области спектра, полученные с помощью оптического спектрофотометра Lambda 35.

На рис. 4 приведены спектры рамановского рассеяния синтезированных образцов. Спектр 1 принадлежит образцу ZnO, выращенному методом химического осаждения из раствора нитрата цинка, спектр 2 – образцу гидрокарбоната кобальта, полученного из раствора нитрата кобальта, а спектр 3 – образцу, полученному из раствора нитратов цинка и кобальта с молярным соотношением Zn/Co=10/10. Спектр 1 хорошо соответствует известному из литературы рамановскому спектру ZnO, а спектр 3 - Zn_{1-x}Co_xO при x=0.598 [15]. Насколько нам известно, рамановский спектр для гидрокарбоната кобальта в литературе отсутствует.

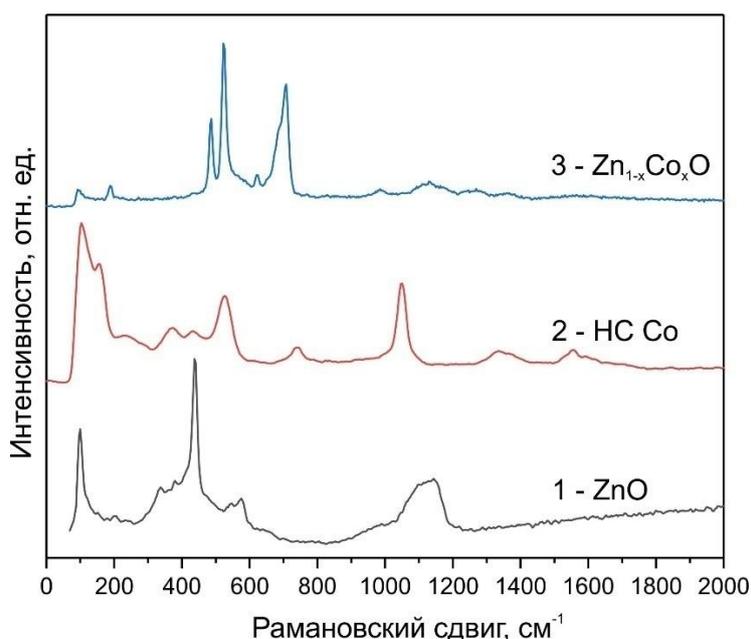


Рисунок 4. Спектры комбинационного рассеяния образца Ref-YAG:Ce³⁺ (1) и образца, синтезированного при 800°C с последующим отжигом при 1550°C в течение 30 мин (2).

Образцу, выращенному методом химического осаждения из раствора нитрата кобальта, XRD данные которого соответствуют гидрокарбонату кобальта, соответствует рамановский спектр 2 (рис. 4), поэтому спектр может принадлежать гидрокарбонату кобальта. Заметим, что этот рамановский спектр был достаточно стабильным при воздействии неослабленного лазерного луча возбуждения при измерениях.

Выводы. Таким образом, показано, что в то время, как химическое осаждение из раствора нитрата цинка позволяет получать оксид цинка, и из раствора нитрата кобальта - гидрокарбоната кобальта, присутствие цинка и кобальта в равных молярных концентрациях подавляет рост как оксида цинка, так и гидрокарбоната кобальта. Механизм роста в случае примерно равных молярных концентраций цинка и кобальта в ростовом растворе кардинально меняется, и хотя полученный материал трансформируется при отжиге на воздухе в оксид ZnCo₂O₄, его легко перевести путем отжига при 350°C в потоке водорода в твердый раствор Zn_{1-x}Co_xO, имеющий гексогональную решетку типа ZnO. Высокодисперсный порошок твердого раствора Zn_{1-x}Co_xO имеет средний размер кристаллитов 1-2 нм в зависимости от условий получения, спектры оптического поглощения свидетельствуют о наличии двухзарядного кобальта Co²⁺, который находится в тетраэдрическом окружении. XRD и рамановские результаты показывают, что получен однофазный твердый раствор Zn_{1-x}Co_xO, который состоит из гексогональной фазы типа ZnO.

Работа выполнена при поддержке гранта № AP05130100 Министерства образования и науки Республики Казахстан.

REFERENCES

- [1] Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T. Zinc Oxide – From Synthesis to Application: A Review // *Materials*. – 2014. – Vol. 49, No.4. –P. 2833-2881.
- [2] Janotti A., Van de Walle, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. // *Progress in Physics*. – 2019, – Vol. 29, No.12. – P. 1-29.
- [3] Nickel N. H. and Terukov E. Zinc Oxide – A Material for Micro- and Optoelectronic Applications // *Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Zinc Oxide as a Material for Microand Optoelectronic Applications*. – St. Petersburg, Russia, 2004. Series: Nato Science Series II, Vol. 194. – P. 240-434.
- [4] Israr-Qadir, M., Jamil-Rana, S., Nur, O., Willander, M. Zinc Oxide-Based Self-Powered Potentiometric Chemical Sensors for Biomolecules and Metal Ions. *Sensors*. – 2017. –Vol. 15, No.7. – P. 2-16.
- [5] Song, P., Wang, Y.-H., & Liu, X. Flexible physical sensors made from paper substrates integrated with zinc oxide nanostructures // *Flexible and Printed Electronics*. – 2017. –Vol. 2, No.3. 034001. doi: 10.1088/2058-8585/aa765d.
- [6] . M. A. Shiryayev, S. A. Eremin, and A. N. Baranov. Biosensors Based on Zinc Oxide // *Nanotechnologies in Russia*. – 2014. – Vol. 9. – P. 99–115.
- [7] Zheng Yang. A perspective of recent progress in ZnO diluted magnetic semiconductors // *Appl Phys A*. – 2013. – Vol. 112. – P. 241–254.
- [8] Hongyan Zhou Self-assembled microspheres composed of porous ZnO/CoO nanosheets for aqueous hybrid supercapacitors // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2019. – Vol. 8. – P. 2-8.
- [9] Schaedler, T. A., Gandhi, A. S., Saito, M., Rühle, M., Gambino, R., Levi, C. G. Extended solubility of CoO in ZnO and effects on magnetic properties // *Journal of Materials Research*. – 2006. – Vol. 21, No.3. – P. 791–801.
- [10] Vincenzina Strano, Riccardo Giovanni Urso, Mario Scuderi, Kingsley Odinaka Iwu, Francesca Simone, Enrico Ciliberto, Corrado Spinella, and Salvo Mirabella. Double Role of HMTA in ZnO Nanorods Grown by Chemical Bath Deposition // *J. Phys. Chem. C*. – 2014. – Vol. 27. – P. 2-27.
- [11] Zhou T., Gao W., Wang Q., Umar A. Effect of Fluoride on the Morphology and Electrochemical Property of Co₃O₄ Nanostructures for Hydrazine Detection // *Materials*. – 2018. – V. 166. – P. 207-223.
- [12] Bhojane P., Le Bail A., Shirage P. M. A quarter of a century after its synthesis and with >200 papers based on its use, ‘Co(CO₃)_{0.5}(OH)·0.11H₂O’ proves to be Co₆(CO₃)₂(OH)8H₂O from synchrotron powder diffraction data // *Acta Cryst. C*. – 2019. – V. 4. – P. 61-64.
- [13] Domenica Scarano, Federico Cesano, Serena Bertarione and Adriano Zecchina. Zinc Oxide Nanostructures: From Chestnut Husk-Like Structures to Hollow Nanocages, Synthesis and Structure // *Crystals*. – 2018. – V. 12. – P. 2-12
- [14] Taran M. N., Koch-Muller M., Feenstra A. Optical spectroscopic study of tetrahedrally coordinated Co²⁺ in natural spinel and staurolite at different temperatures and pressures // *American Mineralogist*. – 2019. – V. 94, No.11-12. – P. 1647–1652.
- [15] Xuefeng Wang, Jianbin Xu, Xiaojiang Yu, Kun Xue, Jiaguo Yu, and Xiujian Zhao Structural evidence of secondary phase segregation from the Raman vibrational modes in Zn_{1-x}Co_xO (0<x<0.6) // *Applied Physics Letters*. – 2007. – V. 3. – P. 2-4.

¹Ш.Т. Нұрболат*, ¹Ж. Жұмаханов, ¹Ж.К. Калкозова, ²М. Мирзайан, ¹Х.А. Абдуллин

¹әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті Ашық типтегі Ұлттық нанотехнологиялық зертханасы, Алматы, Қазақстан

²Инженерия және есептеуіш техника мектебі, Батыс Шотландия университеті, Ұлы Британия
*e-mail: shyryn0709@gmail.com

ZNO-COO НАНОҰНАҚТАРЫНЫҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ЖӘНЕ ОПТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Анатпа. Zn_{1-x}Co_xO наноұнтақтары ерітіндіден химиялық тұндыру және ары қарай термиялық күйдіру арқылы алынды. Үлгілердің құрылымы мен морфологиясы рентгендік дифракциялық талдау және сканерлеуші электронды микроскопия көмегімен зерттелінді. Раман спектрі бөлме температурасында Solver Spectrum (NT-MDT) спектрометрмен зерттелді. Lambda 35 PerkinElmer оптикалық спектрофотометрінде 300–800 нм диапазонындағы оптикалық спектрлер өлшенді. Синтез жағдайына байланысты орташа өлшемі 1-2 нм нанобұнақтар алынды.

Негізгі сөздер: $Zn_{1-x}Co_xO$ наноұнтақтары, химиялық тұндыру, оптикалық тығыздық, термиялық күйдіру.

¹Sh.T. Nurbolat*, ¹Zh. Zhumakhanov, ¹Zh.K. Kalkozova, ²M. Mirzaeian, ¹Kh.A. Abdullin

¹National nanotechnology laboratory of open type at al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan

²School of Engineering and Computing, University of the West of Scotland, United Kingdom

*e-mail: shyryn0709@gmail.com

STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF $ZnO-CoO$ NANOPOWDERS

Abstract. $Zn_{1-x}Co_xO$ nanopowders were obtained by chemical bath deposition followed by thermal annealing. The structure and morphology of the samples were studied by X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy. Raman spectra were studied at room temperature using a Solver Spectrum (NT-MDT) spectrometer with laser excitation at 473 nm. Optical spectra in the range 300-800 nm were measured on a Lambda 35 PerkinElmer optical spectrophotometer. Depending on the synthesis conditions, nanopowders with an average size of 1-2 nm were obtained.

Key words: $Zn_{1-x}Co_xO$ nanopowders, chemical deposition, optical density, thermal annealing.