

УДК 539.22+539.25+546.47

DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2021_4_49_11

РАЗРАБОТКА КОМБИНИРОВАННОГО МЕТОДА ФОРМИРОВАНИЯ ZnO / TiO₂ НАНОТРУБОК

Д.Л. Коваленко¹, М. Добромир², В.В. Васькевич¹, А.В. Семченко¹, В.В. Сидский¹,
О.И. Тюленкова¹, Я.А. Косенок¹, Г.Е. Айвазян³, Д. Лука²

¹Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины

²Университет Александру Иоана Куза, Яссы

³Национальный политехнический университет Армении, Ереван

DEVELOPMENT OF A COMBINED FORMATION METHOD OF ZnO / TiO₂ NANOTUBE

D.L. Kovalenko¹, M. Dobromir², V.V. Vaskevich¹, A.V. Semchenko¹, V.V. Sidski¹,
O.I. Tyulenkova¹, Y.A. Kosenok¹, G.Y. Ayvazyan³, D. Luca²

¹Francisk Skorina Gomel State University

²Alexandru Ioan Cuza University, Iasi

³National Polytechnic University of Armenia, Yerevan

Аннотация. Определены условия формирования наноструктурных материалов на основе ZnO наностержней и формируемых на их основе TiO₂ нанотрубок, оптимальные режимы нанесения и необходимая толщина заправочных ZnO слоев. Экспериментальным путем подобраны временные и температурные режимы для гидротермального синтеза столбчатых наноструктур на основе оксида цинка. Методом атомно-силовой микроскопии проведены исследования морфологии и субшероховатости поверхности. С использованием растрового электронного микроскопа проведено детальное изучение структуры и морфологии получаемых наноструктурированных материалов на каждом этапе синтеза. Установлены основные характеристики, влияющие на размер и форму получаемых ZnO / TiO₂ наноструктурных материалов.

Ключевые слова: гидротермальный метод, золь-гель метод, термообработка, ZnO наностержни, TiO₂ нанотрубки, морфология поверхности, структурные свойства.

Для цитирования: Разработка комбинированного метода формирования ZnO / TiO₂ нанотрубок / Д.Л. Коваленко, М. Добромир, В.В. Васькевич, А.В. Семченко, В.В. Сидский, О.И. Тюленкова, Я.А. Косенок, Г.Е. Айвазян, Д. Лука // Проблемы физики, математики и техники. – 2021. – № 4 (49). – С. 11–16. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2021_4_49_11

Abstract. The conditions for the formation of nanostructured materials based on ZnO nanorods and TiO₂ nanotubes formed on their basis, the optimal modes of application and the required thickness of the seeding ZnO layers have been determined. The time and temperature regimes for hydrothermal synthesis of columnar nanostructures based on zinc oxide were selected experimentally. The method of atomic force microscopy was used to study the morphology and sub-roughness of the surface. Using a scanning electron microscope, a detailed study of the structure and morphology of the obtained nanostructured materials was carried out at each stage of synthesis. The main characteristics influencing the size and shape of the obtained ZnO / TiO₂ nanostructured materials have been established.

Keywords: hydrothermal method, sol-gel method, heat treatment, ZnO nano-rods, TiO₂ nanotubes, surface morphology, structural properties.

For citation: Development of a combined formation method of ZnO / TiO₂ nanotube / D.L. Kovalenko, M. Dobromir, V.V. Vaskevich, A.V. Semchenko, V.V. Sidski, O.I. Tyulenkova, Y.A. Kosenok, G.Y. Ayvazyan, D. Luca // Problems of Physics, Mathematics and Technics. – 2021. – № 4 (49). – P. 11–16. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2021_4_49_11 (in Russian)

Введение

Получение материала в виде нанотрубок, наностержней и нановолокон позволяет создавать механически прочные трехмерные структуры с большой удельной площадью поверхности. Одним из перспективных и нетрадиционных методов получения нанотрубок TiO₂ является их синтез золь-гель методом на подслое наностержней ZnO, полученных гидротермальным методом [1]–[3]. Такой подход дает ряд преимуществ. Гидротермальный метод позволяет создавать

однородные слои ZnO наностержней и варьировать их пространственную структуру в широких пределах [4]–[5]. Как следствие, изменяя характеристики подслоя наностержней ZnO, можно изменять свойства получаемых TiO₂ нанотрубок.

Использование предлагаемого в работе подхода позволит расширить набор методов и приемов регулирования составом и свойствами наноматериалов, получить новые данные о структуре, морфологии и особенностях формирования наноструктурных ZnO / TiO₂ материалов.

Обладая широким спектром различных свойств, полученный материал может найти применение в солнечных элементах, фотокаталитических установках, антибактериальных покрытиях, оптоэлектронике, новых типах биоматериалов и др. [6]–[11].

1 Синтез ZnO / TiO₂ материалов с использованием гидротермального и золь-гель методов

Комбинирование современных методов синтеза открывает возможность получения новых перспективных материалов из TiO₂ нанотрубок, сформированных золь-гель методом с использованием в качестве подслоя матрицы на основе ZnO наностержней, полученной гидротермальным методом.

Весь механизм получения ZnO / TiO₂ наноструктурных материалов можно разделить на три этапа.

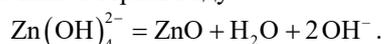
1. Формирование затравочного ZnO слоя на подложках.

Однородные тонкие слои ZnO наносили 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 в ацетоне, а затем в этаноле по 10 минут. Для формирования тонких ZnO плёнок приготовлен золь на основе ацетата цинка Zn(CH₃COO)₂ в изопропиловом спирте. Созревание золя проходило при температуре окружающей среды (22 ± 2)° C в течение двух суток. Изопропиловый спирт использовался в качестве жидкой среды для поддержания стабильности раствора и создания необходимой вязкости. Формирование тонких затравочных слоев производили на установке методом центрифугирования при скорости вращения подложки 2000 об/мин с промежуточной обработкой между слоями 250° C в течение 10 минут и финишной термообработкой в муфельной печи при температуре 350° C в течение 60 минут. В результате были получены тонкие пленки ZnO толщиной от 40 нм (1 слой) до 150 нм (5 слоев).

2. Синтез ZnO наностержней гидротермальным методом.

Наноструктуры на основе оксида цинка синтезированы гидротермальным методом, который является наиболее привлекательным по следующим причинам: низкая стоимость, синтез при относительно низких температурах, возможность использования различных подложек, простота контроля параметров морфологии и свойств получаемого материала.

При нагревании свыше 100° C гидроксид цинка начинает терять воду:



При дальнейшем нагревании происходит формирование наночастиц цинка.

Для синтеза наностержней оксида цинка на подложках проводилось химическое осаждение из растворов. В первом случае из раствора ацетата цинка (Zn(CH₃COOH)₂). Подложки с нанесенным зародышевым слоем ZnO помещали в раствор. Реакционный сосуд в закрытом виде ставили на 2 ч в сушильный шкаф при температуре от 80° C до 110° C. По окончании синтеза образцы промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Второй раствор для синтеза наностержней приготавливался на основе нитрата цинка Zn(NO₃)₂·6H₂O и гексаметилентетрамина (CH₂)₆N₄. 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. Для исследования влияния термического отжига на структуру получаемых ZnO наностержней часть образцов отожгли в муфельной печи при температуре 500° C в течение 60 минут. В результате были получены экспериментальные образцы массивов наностержней на основе оксида цинка.

Одним из главных недостатков гидротермального синтеза из водного раствора является то, что ZnO образуется на подложках и в объёме раствора одновременно. Образование оксида цинка в объёме приводит к быстрому обеднению раствора и, таким образом, понижает скорость роста наностержней на подложках. Более того, ZnO наноструктуры, выращенные на подложках, легко загрязняются ZnO наночастицами, полученными в объёме, понижая тем самым эффективность всего синтеза (рисунок 1.1).

Стоит отметить, что полученные нанокристаллы оксида цинка обладают повышенной долей площади удельной поверхности, что представляет практический интерес для катализа, фотокатализа и газочувствительных сенсоров.

Для получения относительно длинных наностержней необходимо неоднократно повторять синтез с погружением подложек в свежеприготовленный раствор. Для быстрого роста массивов ZnO наностержней проводить синтез необходимо исключительно на подложках с затравочным слоем.

3. Синтез TiO₂ нанотрубок на матрице из ZnO наностержней.

На завершающем этапе образцы подложек с сформированными наностержнями оксида цинка погружали в золь на основе изопропоксида титана (Ti [OCH(CH₃)₂]₄). Для однородного и равномерного слоя подложки опускали в раствор методом окунания с выдержкой при температуре 25° C в течение 20 минут для улучшения однородности проникновения золя между наностержнями оксида цинка. После полного извлечения образцы подсушивали при комнатной температуре

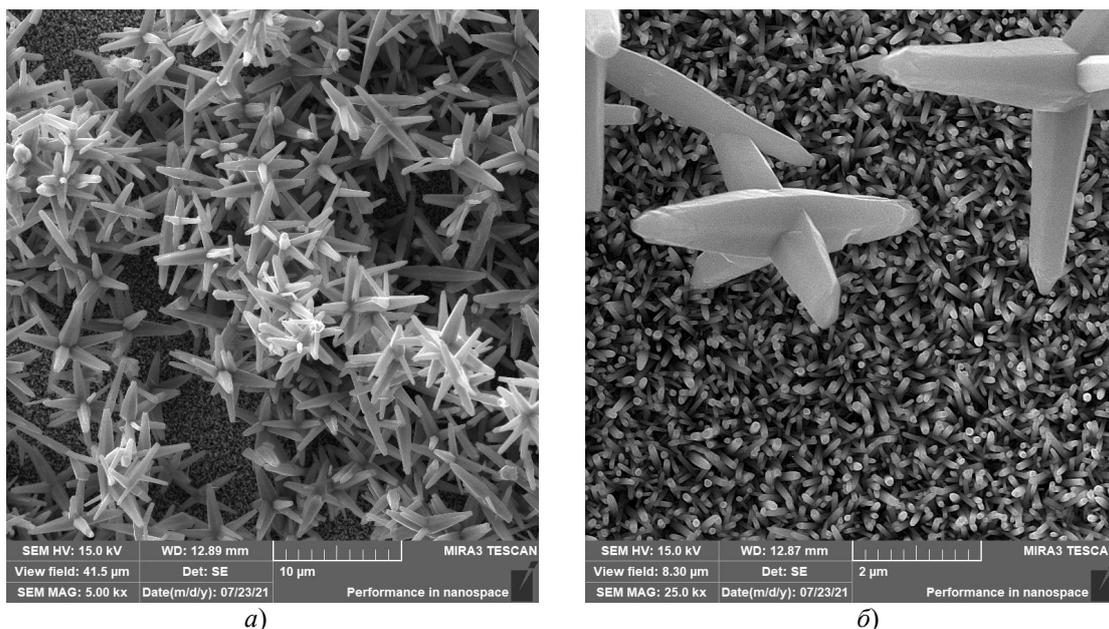


Рисунок 1.1 – СЭМ изображение:
 а – покрытие подложки ZnO наночастицами из раствора (выдержка в растворе 2 суток);
 б – ZnO осадками на поверхности массива из ZnO наночастиц (выдержка в растворе 2 часа)

в течение 30 минут и помещали в муфельную печь для термообработки при температуре 550° С в течение 60 минут с последующим остыванием до комнатной температуры вместе с печью. В результате были получены образцы ZnO / TiO₂ наноструктурных покрытий на стеклянных и кремниевых подложках.

2 Результаты исследования морфологии полученных наноструктур методами атомно-силовой и электронной микроскопии

Морфологию поверхности полученных образцов исследовали с помощью атомно-силового микроскопа высокого разрешения СОЛБЕР Про 47 (НТ-МДТ, Россия) и электронного растрового микроскопа НИТАСНИ S-4800 (НИТАСНИ, Япония). Для обработки изображений и анализа данных, полученных с помощью атомно-силового микроскопа, использовали модульную программу Gwyddion.

На рисунке 2.1 представлена морфология поверхности полученных ZnO наностержней. Как видно из рисунка, поверхность образована равномерно распределенными зернами, хорошей степенью кристалличности, четкими границами между зернами

Используя выделение трех наиболее высоких образований, были получены статистические величины и определен средний диаметр образований в образце. В таблице 2.1 представлены распределение частиц по размерам и субшероховатость ZnO наностержней на поверхности монокристаллического кремния.

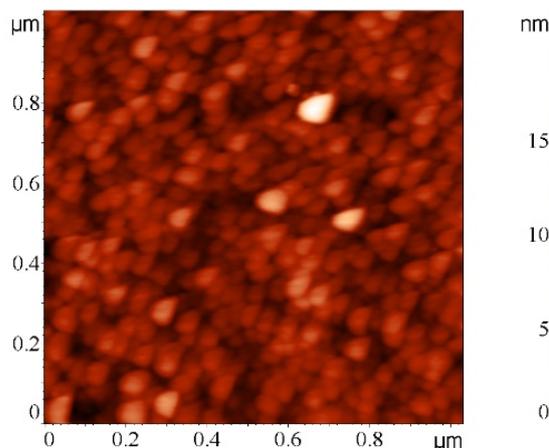


Рисунок 2.1 – АСМ- изображения (1×1 мкм) ZnO наностержней на поверхности монокристаллического кремния

Таблица 2.1 – Статистика ZnO наностержней

Характеристика	Значение
Число наностержней (в поле 1×1 мкм)	448
R _a (субшероховатость)	7,01 нм
Средний диаметр наностержней	78,0 нм

На рисунке 2.2 приведены обработанные АСМ-изображения, полученные на атомно-силовом микроскопе с использованием модульной программы Gwyddion.

Как видно из таблицы 2.1 и рисунка 2.2, средний диаметр наностержней составляет 78,0 нм, субшероховатость исследуемой поверхности составляет R_a = 7 нм.

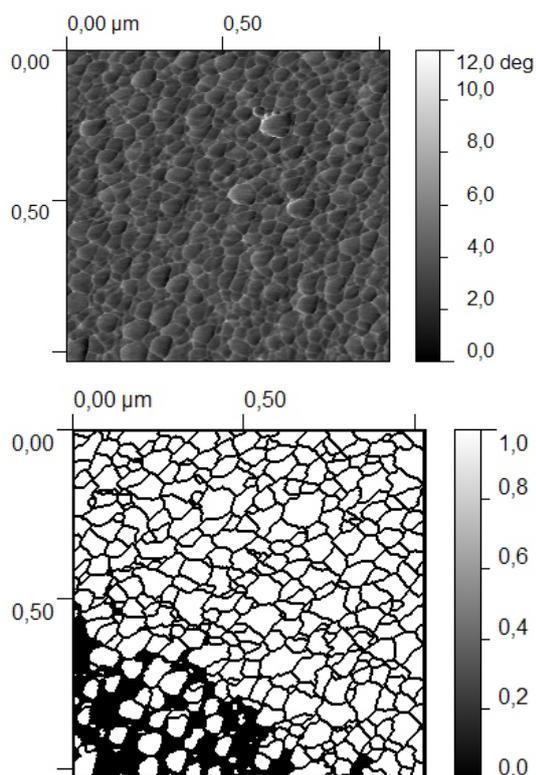


Рисунок 2.2 – Обработанные АСМ-изображения (1×1 мкм) ZnO наностержней

На рисунке 2.3 приведены АСМ-изображения ZnO / TiO₂ нанотрубок на поверхности монокристаллического кремния.

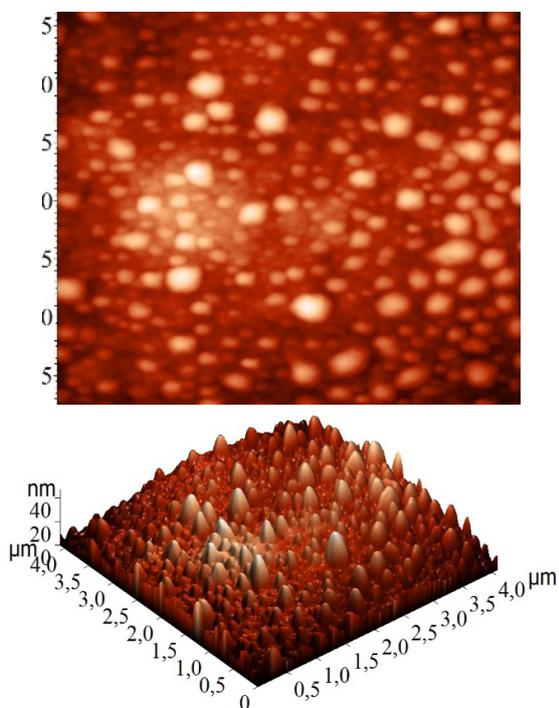


Рисунок 2.3 – АСМ-изображения ZnO / TiO₂ нанотрубок на поверхности монокристаллического кремния

Результаты исследования поверхности подтверждают наличие сферических структур на поверхности образца. Анализ данных подтверждает, что диаметр структур в основании составляет от 90 нм до 110 нм. Следует отметить, что проведение термообработки полученных образцов приводит к уплотнению структур и уменьшению диаметра сферических структур на 5–10% в объеме поверхности.

Для детального изучения структуры и морфологии получаемых наноструктурированных материалов на каждом этапе синтеза проводили исследования поверхности и сколов полученных материалов с использованием электронного растрового микроскопа.

На рисунке 2.4 показано РЭМ-изображение затравочного слоя оксида цинка на кремниевой подложке, осажденного с использованием золь-гель метода.

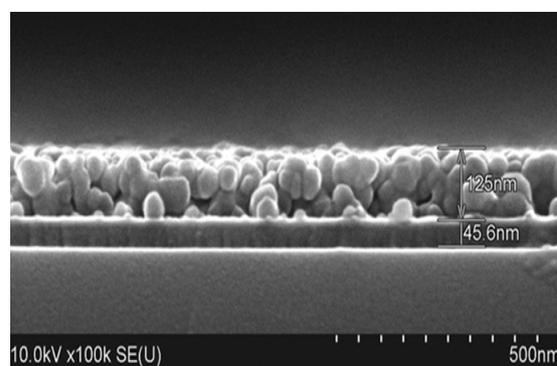


Рисунок 2.4 – РЭМ-изображение затравочного слоя оксида цинка на кремниевой подложке

Экспериментальный образец столбчатых наноструктур оксида цинка, представленный на рисунке 2.5, был сформирован на кремнии с затравочным слоем оксида цинка.

Полученные ZnO наностержни, имеют длину порядка 2,5 мкм и диаметр от 70 нм до 110 нм.

На рисунке 2.6 представлены изображения столбчатых наноструктур оксида цинка, выращенных на затравочных слоях толщиной 60 и 150 нм.

В ходе исследования установлено, что качество и морфология столбчатых наноструктур оксида цинка зависят от толщины зародышевого подслоя, лучшие результаты были получены при толщине 60 нм. Увеличение толщины затравочного слоя вызывает снижение однородности столбчатых структур. Кроме того, было обнаружено, что однородность кристаллической фазы затравочного слоя является необходимым условием для выращивания плотных массивов столбчатых наноструктур, ориентированных перпендикулярно подложке.

Столбчатые наноструктуры ZnO имеют преимущественно вертикальную ориентацию и хорошо растут на отожженных затравочных слоях. Отжиг затравочных слоев проводился в вакуумной печи при 450° С в течение часа. Более высокая

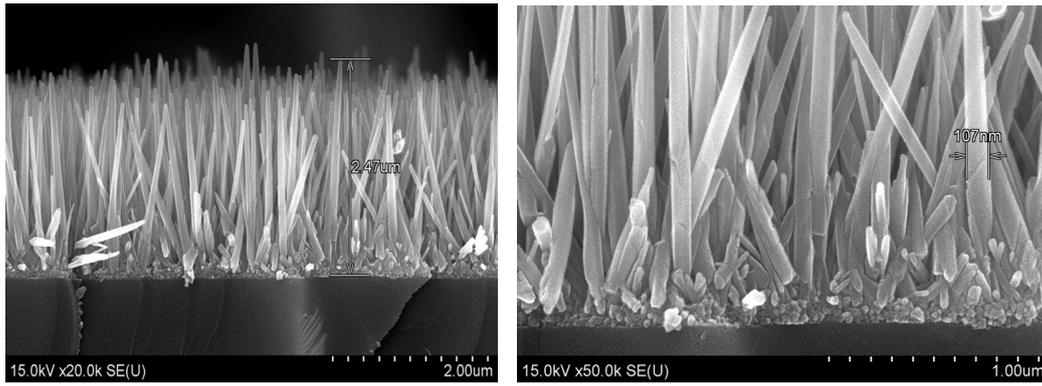


Рисунок 2.5 – РЭМ изображение наностержней оксида цинка

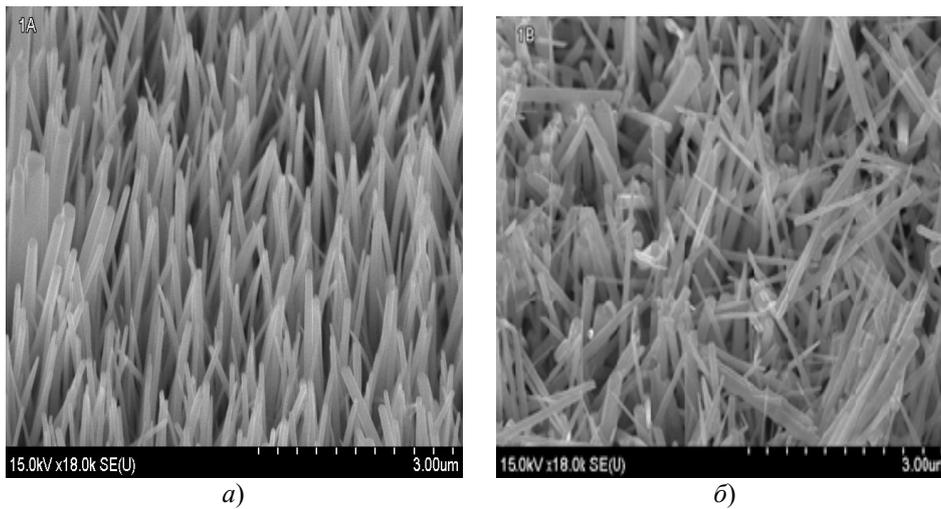


Рисунок 2.6 – РЭМ-изображение ZnO наностержней, выращенных на подложках с затравочным слоем ZnO различной толщины: *a* – 60 нм, *б* – 150 нм

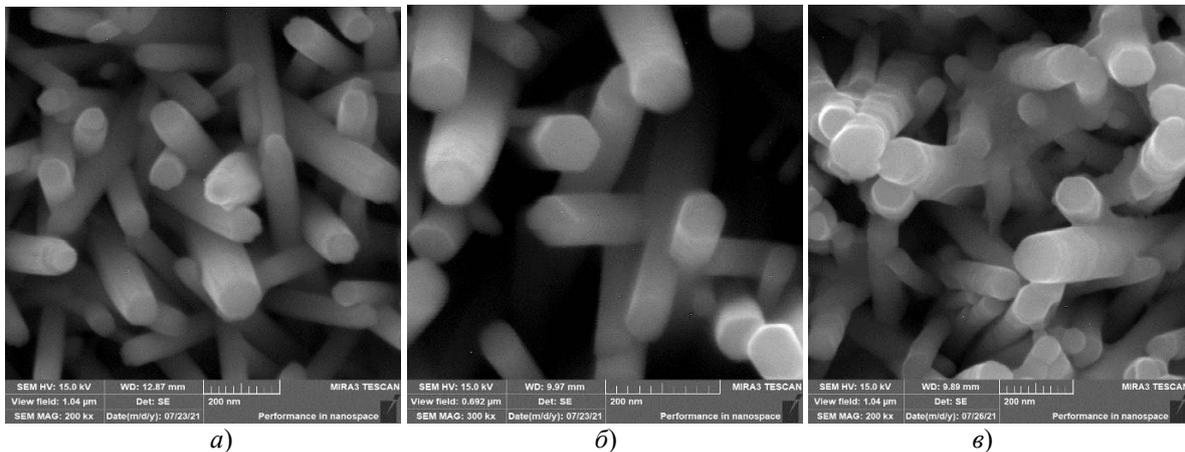


Рисунок 2.7 – РЭМ-изображение: *a* – наностержни ZnO (без термообработки), *б* – наностержни ZnO (термообработка – 550° С), *в* – наноструктуры ZnO / TiO₂ (термообработка – 550° С)

плотность дефектов наблюдается для столбчатых структур ZnO, выращенных на затравочном слое без предварительного отжига.

Температура гидротермального синтеза также влияет на изменение роста столбчатых наноструктур оксида цинка. При температуре синтеза ниже 80° С скорость роста снижается, а количество дефектов увеличивается, образуются нано-

частицы ZnO, имеющие схожее строение с наностержнями, однако этой температуры недостаточно для формирования стержнеобразной структуры.

На рисунке 2.7 представлено РЭМ-изображение столбчатых ZnO структур и ZnO / TiO₂ структур на кремниевой подложке.

Из рисунка 2.7 видно, что полученные наностержни ZnO и наноструктуры ZnO / TiO₂

характеризуются гексагональной формой с диаметром от 70 нм до 100 нм. Слой оксида титана полностью покрывает ZnO наностержень формируя TiO₂ нанотрубку, заполненную оксидом цинка. Использование финишной термообработки полученных образцов приводит к уплотнению столбчатых ZnO наноструктур и уменьшению диаметра на 7%.

Заключение

Определены условия синтеза золь-гель методом TiO₂ нанотрубок на подслое ZnO наностержней, полученных гидротермальным методом. Температура гидротермального синтеза влияет на рост столбчатых наноструктур оксида цинка. При температуре синтеза ниже 80° С скорость роста уменьшается, количество дефектов увеличивается и образуются наночастицы ZnO, которые имеют структуру, аналогичную наностержням. Однако этой температуры недостаточно для образования стержневой структуры.

Проведены исследования морфологии поверхности полученных наноструктурных материалов ZnO / TiO₂ методом АСМ спектроскопии. Результаты исследования поверхности подтверждают наличие сферических структур на поверхности образца. Средний диаметр ZnO наностержней составляет 78 нм, субшероховатость исследуемой поверхности составляет $R_a = 7$ нм. Анализ ZnO / TiO₂ нанотрубок подтверждает, что диаметр структур в основании составляет от 90 нм до 110 нм. Проведение дополнительной термообработки приводит к уплотнению и уменьшению диаметра сферических структур на 5–10% в объеме поверхности.

По результатам исследования с помощью сканирующей электронной микроскопии установлено, что однородность и морфология столбчатых наноструктур оксида цинка зависят от толщины затравочного подслоя, оптимальное значение которой составляет 60 нм. Увеличение толщины затравочного подслоя вызывает снижение однородности столбчатых структур, кроме того, свойства наностержней значительно улучшаются при отжиге затравочного слоя в атмосфере кислорода.

Полученные наностержни ZnO и наноструктуры ZnO / TiO₂ имеют преимущественно вертикальную ориентацию и характеризуются гексагональной формой с диаметром от 70 нм до 100 нм. Слой оксида титана полностью покрывает ZnO наностержень формируя TiO₂ нанотрубку, заполненную оксидом цинка. Использование финишной термообработки полученных образцов приводит к уплотнению столбчатых ZnO наноструктур и уменьшению внешнего диаметра на 7%.

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. The enhanced light harvesting performance of dye-sensitized solar cells based on ZnO nanorod-TiO₂ nanotube hybrid photoanodes / B.B. Cirak [et al.] // *Optik*. – 2020. – Vol. 203. – P. 163963.

4. Zinc oxide from fundamental properties towards novel applications / C.F. Klingshirn, B.K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann, J. Geurts // Springer – Verlag Berlin Heidelberg. – 2010. – 359 p.

5. A comprehensive review of ZnO materials and devices / U. Ozgur [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – Vol. 98. – P. 1–103.

6. Solvothermal synthesis of g-C₃N₄ and ZnO nanoparticles on TiO₂ nanotube as photoanode in DSSC / I. Mohammadia, F. Zeraatpisheha, E. Ashiria, K. Abdib // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – Vol. 45 (38). – P. 18831–18839.

7. Conveniently fabricated heterojunction ZnO / TiO₂ electrodes using TiO₂ nanotube arrays for dye-sensitized solar cells / Rui Li, Wein-Duo Yang, Liang-Sheng Qiang, Hsin-Yi Li // *Journal of Power Sources*. – 2012. – Vol. 220. – P. 153–159.

8. Наноструктурированные фотокаталитические золь-гель покрытия на основе титана / В.В. Васьевиц [и др.] // *Проблемы физики, математики и техники*. – 2015. – № 4 (25). – P. 7–10.

9. Synthesis and characterization of ZnO and Ag nanoparticle-loaded TiO₂ nanotube composite layers intended for antibacterial coatings / A. Roguskaa, M. Pisareka, M. Andrzejczuk, M. Lewandowska // *Thin Solid Films*. – 2014. – Vol. 553. – P. 173–178.

10. Effects of ZnO / TiO₂ nanoparticle and TiO₂ nanotube additions to dense polycrystalline hydroxyapatite bioceramic from bovine bones / L.A. Pires [et al.] // *Dental Materials*. – 2020. – Vol. 36 (2). – P. e38–e46.

11. TiO₂ nanotubes antireflection coating design for GaAs solar cells / S. Saint-Andrea, D. Rodriguez, P. Perillo, M. Barrera // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2021. – Vol. 230. – P. 111201.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (проекты №Т20РА-019 и №Т21АРМГ-004), АН Румынии (грант AR-FRBCF-2020-2021) и Комитета по науке Республики Армения (проекты № 21AG-2B011 и № 21SC-RBSCST-2B002).

Поступила в редакцию 18.10.2021.

Информация об авторах

Коваленко Дмитрий Леонидович – к.ф.-м.н., доцент

Добромир Мариус – к.т.н

Васьевиц Василий Васильевич – научный сотрудник

Семченко Алина Валентиновна – к.ф.-м.н., доцент

Сидский Виталий Валерьевич – к.т.н.

Тюленкова Ольга Ивановна – страший научный сотрудник

Косенок Янина Александровна – к.т.н.

Айвазян Гагик Ерджаникович – к.т.н., доцент

Лука Дмитру