

ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДУ ВІЛЬЯМСОНА–ГОЛЛА ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ РОЗМІРІВ НАНОЧАТИНОК ZnO

Б. П. Рудик¹, Б. Д. Нечипорук², М. Ю. Новоселецький², В. А. Сяський², Б. А. Татарин³

¹Національний університет водного господарства і природокористування,
вул. Соборна, 11, м. Рівне, Україна, rexistundi@gmail.com,

²Рівненський державний гуманітарний університет, вул. Остафова, 31, м. Рівне, Україна,

³Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
просп. Волі, 13, м. Луцьк, Україна

(Отримано 15 грудня 2014 р.; в остаточному вигляді — 12 квітня 2015 р.)

Наночастки ZnO отримано електролітичним способом за температури 82°C з використанням розчину NaCl як електроліту. Отриманий порошок оксиду цинку досліджено методами рентгеноструктурного аналізу. Розміри нанокристалітів та деформації кристалічної ґратки розраховано за збільшенням ширини рентгеновського профілю на половині його висоти методами Дебая–Шеррера та Вільямсона–Голла. Було порівняно середній розмір наночастинок ZnO з результатами, отриманими за допомогою сканувальної електронної мікроскопії. Також отримано розподіл нанокристалів ZnO за розмірами.

Ключові слова: оксид цинку, наночастинки, рентгеноструктурний аналіз, визначення розмірів, сканувальна електронна мікроскопія.

PACS number(s): 61.05.Cp, 61.46.Nk, 61.46.-w, 68.37.-d, 68.37.Nk

ВСТУП

Зростаючі потреби сучасної електроніки та промисловості вимагають створення нових та покращення вже наявних матеріалів і технологій. Інтенсивний розвиток нанотехнологій та пов'язаних напрямків, що працюють із низькорозмірними об'єктами, зумовлений квантоворозмірними ефектами, що виникають за розмірів частинок близько 10–100 нм [1].

Оксид цинку — прямозонний напівпровідник із широкою забороненою зоною, яка становить $E_g = 3.36$ eV за кімнатної температури та значною енергією зв'язку екситону (60 меВ). Сьогодні ZnO має широке застосування як матеріал для варісторів, УФ-фільтрів, фотокатализаторів. Оксид цинку завдяки своїй прямозонній структурі може стати одним з основних матеріалів для оптоелектронних пристроїв, люмінесцентних екранів, електронно-польових дисплеїв [2]. П'єзоелектричні та п'єзооптичні властивості ZnO (фотопружний ефект плівок ZnO, легованих Eg, становить $17 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{Н}$ за $\lambda = 600$ нм) [3] перспективні для телекомунікаційної галузі, побудови оптичних, акустичних, тензодавачів та перетворювачів. Ще одна сфера застосування оксиду цинку, яка стрімко розвивається, — це мікро- та наноелектромеханічні системи (MEMS та NEMS). Зазначимо, що ZnO є біосумісним, нетоксичним, екологічно безпечним матеріалом.

Ідеальний кристал має нескінченні розміри, тому будь-який скінченний кристал неідеальний, що призводить до збільшення ширини рентгеновського профілю на половині його висоти. Аналізуючи отриману рентгеновську дифрактограму, можна швидко зробити оцінку середніх розмірів, одержаних нанокристалітів та механічних напруг, які зумовлені дефектами поверхні, упаковки, дислокаціями та іншими чинни-

ками. Досконаліший аналіз із розподілом розмірів наночастинок до їх кількості, форми тощо можна провести з використанням методів, наприклад, електронної сканувальної мікроскопії.

I. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для отримання нанопорошку ZnO електролітичним методом використано методику, описану в [4]. Електролітом слугував розчин кухонної солі в дистильованій воді з концентрацією 50 мг/л. Температура електроліту становила 82°C, а тривалість досліду — 8 год. Густина струму була вибрана рівною $1,9 \cdot 10^{-2} \text{ А/см}^2$. Отриманий дрібнодисперсний порошок ZnO був промитий дейонізованою водою та просушений за кімнатної температури. Перед початком дослідів та по їх завершенні визначали масу цинкових електродів та отриманого порошку, це давало змогу визначити кількість прореагованого цинку. Одержані нанокристали оксиду цинку досліджували методом рентгеноструктурного аналізу. Рентгеновські дослідження проводили на дифрактометрі ДРОН-4 з використанням CuK_α -випромінювання. Анодна напруга й сила струму становила відповідно 41 кВ і 21 мА. Крок сканування дорівнював 0.05° , а час експозиції — 5 с. Для визначення інструментальних похибок ДРОН-4 досліджено порошок монокристалічного кремнію та стандарту Al_2O_3 .

II. РЕЗУЛЬТАТИ ВИМІРЮВАНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 показана рентгеновська дифрактограма зразків наночастинок, отриманих електролітичним

методом за температури електроліту 82°C. З останньої видно, що на ній є лише рефлекси, характерні для оксиду цинку з індексами Міллера–Браве (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), яким відповідають кути 2θ 31.8°; 34.5°; 36.3°; 47.7°; 56.7°; 63.0°; 66.5°; 68.1°; 69.2° відповідно.

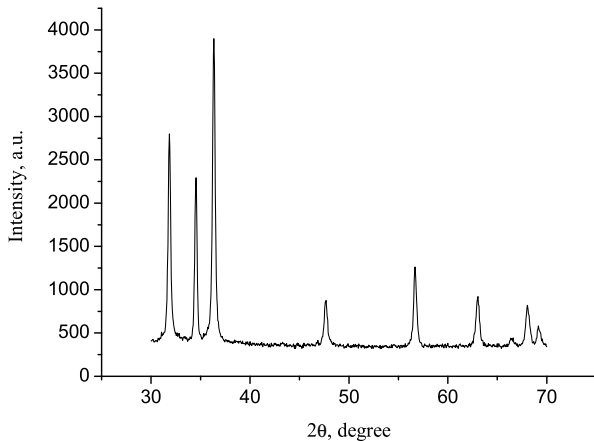


Рис. 1. Рентгенівська дифрактограма оксиду цинку, отриманого електролітичним методом.

Розміри зразків оксиду цинку визначені методом рентгеноструктурного аналізу на основі формули Дебая–Шеррера [5]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

k — коефіцієнт, значення якого залежить від форми частинки ($k = 0.89$); λ — довжина хвилі рентгенівського випромінювання; β — півширина — ширина на половині висоти рентгенівського рефлексу — фізичне значення півширини); 2θ — кутове положення рентгенівського рефлексу.

Фізичне значення півширини обчислено за формулою:

$$\beta = \sqrt{\beta_1^2 - \beta_2^2}, \quad (2)$$

де β_1 — експериментальне значення півширини рентгенівського рефлексу; β_2 — інструментальне значення півширини рентгенівського рефлексу.

Інструментальне значення півширини рентгенівських рефлексів визначали, записуючи у таких же самих умовах рентгенівську дифрактограму еталонного порошку кремнію та Al_2O_3 . Проведені розрахунки показали, що для різних рефлексів отримано різні результати, а їх середнє значення становить величину близько 40 нм.

Із фотографій, одержаних за допомогою сканувального електронного мікроскопа видно (рис. 2), що розміри наночастинок оксиду цинку більші від значень, отриманих методом рентгеноструктурного аналізу. Тому зроблено припущення, що на значення півширини рефлексів, окрім розмірного ефекту, також

впливають дефекти структури кристалів, що приводить до виникнення механічних напружень. Останні описуються формулою [6]:

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \operatorname{tg} \theta}, \quad (3)$$

де ε — відносне значення величини деформації; β — фізичне значення півширини рефлексу.

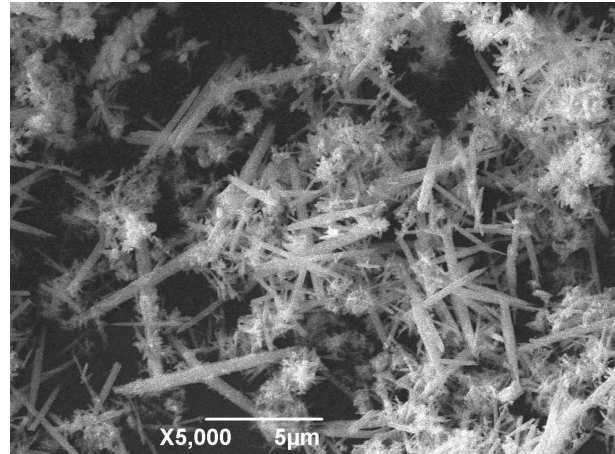


Рис. 2. Фотографія зразка оксиду цинку отримана за допомогою сканувального електронного мікроскопа (збільшення 5000).

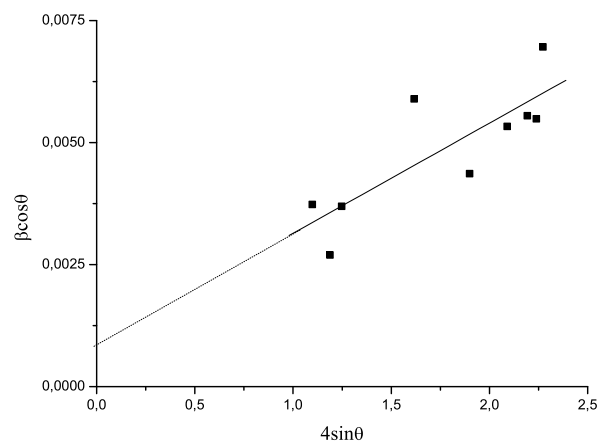


Рис. 3. Використання методу Вільямсона–Голла для визначення внесків розмірного ефекту та механічних напруг.

Тому для фізичного значення півширини рефлексу за дії обох факторів справедливою буде залежність:

$$\beta = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} + 4\varepsilon \operatorname{tg} \theta. \quad (4)$$

На основі рівності (4) ґрунтується метод Вільямсона–Голла, який дозволяє розділити ці два фактори, що впливають на величину півширини рефлексів. Для цього достатньо записати співвідношення (4) у вигляді:

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (5)$$

і розглянути останню залежність у системі координат $(4 \sin \theta; \beta \cos \theta)$; очевидно, при такому виборі системи координат співвідношення є лінійною функцією. Отже, за наявності достовірних експериментальних даних можливо встановити значення величин D і ε . Для цього, зокрема, можна використати метод найменших квадратів [7].

На рис. 3 наведено результати для зразка оксиду цинку, отриманого електролітичним методом. Видно, що є розкид експериментальних точок відносно деякої прямої.

У результаті обчислень за методом найменших квадратів отримано такі значення: $D = 170$ нм і $\varepsilon = 0.0022$. Кутівий коефіцієнт прямої додатний. Це свідчить, що у зразках ZnO діють розтягувальні напруження. У роботі [6] автори досліджували методом Вільямсона–Голла зразки CdS, отримані методом хімічного осадження з використанням солей кадмію і сульфід натрію. У цих зразках діяли стискувальні напруження (кутівий коефіцієнт прямої від’ємний). При дослідженні оксиду цинку, одержаного методом хімічного осадження з використанням розчинів $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ і KOH у метанолі за температури $52^\circ C$, отримано значення $D = 35$ нм і $\varepsilon = 0.00131$ [8]. У цьому випадку в наночастинках діяли розтягувальні напруження (кутівий коефіцієнт прямої додатний).

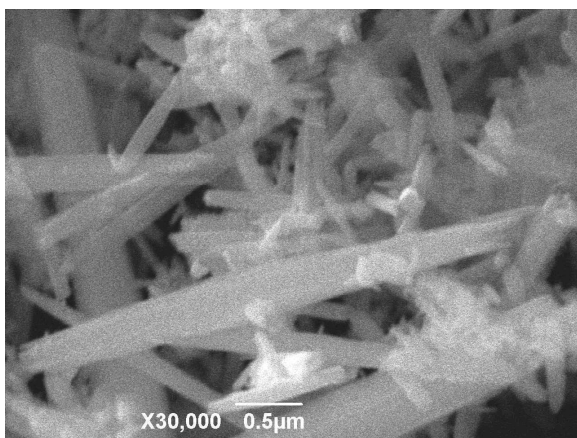


Рис. 4. Фотографія зразка оксиду цинку отримана за допомогою сканувального електронного мікроскопа (збільшення 30000).

Із фотографій (рис. 2 та рис. 4), одержаних за допомогою електронного мікроскопа, видно, що наночастинки оксиду цинку мають видовжену форму, в яких довжина суттєво перевищує ширину. Так, серед частинок є з великими розмірами — довжина близько 6 мкм і досить малі — близько 0.01 мкм. Це означає, що розподіл частинок за розмірами досить широкий. Для визначення розмірів наночастинок оксиду цинку проведено таку процедуру: надруковано збільшені фотографії і виміряно розміри наночастинок, тобто їх довжину й ширину. Відтак проведено статистичну обробку отриманих результатів.

На рис. 5 наведені результати розподілу наночастинок за розмірами, відповідно для ширини (а) і дов-

жини (б) наночастинок оксиду цинку.

Експериментальні результати апроксимували функцією Гаусса (крива 2). Значення ширини становило $d = 135$ нм, а середнє квадратичне відхилення $\sigma = 76$ нм, відповідно для довжини $l = 824$ нм і $\sigma = 471$ нм. Отже, довжина наночастинок у 6.1 раза перевищує ширину. Таким чином, використання методу Вільямсона–Голла приводить до ліпшої відповідності результатів визначення розмірів методом сканувальної електронної мікроскопії, ніж для формули Дебая–Шеррера. У нашому випадку використання методу Вільямсона–Голла дає результат 170 нм, який перевищує ширину, але менший від довжини наночастинок, визначених методом сканувальної електронної мікроскопії. Це зумовлено, можливо, тим чинником, що в нашому випадку наночастинки оксиду цинку мали видовжену форму, а ми використовували значення коефіцієнта $k = 0.89$ (у формулі Дебая–Шеррера), яке отримали для еквівалентного еліпсоїда.

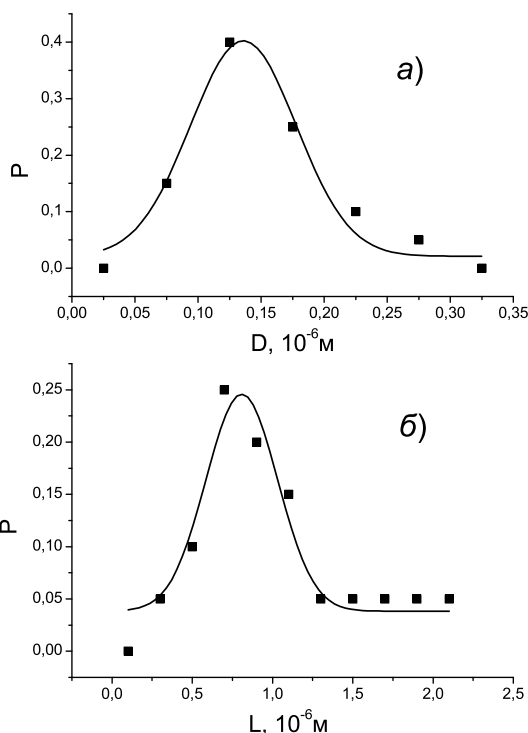


Рис. 5. Залежності частоти появи від розміру наночастинок: а) — для ширини, б) — для довжини.

Аналіз фотографій (рис. 2 і рис. 4) показує що наночастинки мають форму видовжених правильних гексагональних призм, голочок, біголок, тетраголок, тетраподів, трубок. Подібні результати отримали автори праць [9–12], вирощуючи наночастинки різними методами, зокрема методом дугового розряду, гідротермальним методом і методом термічного й електророзрядного розпилення. Крім того, на фотографіях видно квіткоподібні структури, які складаються з великої кількості гексагональних призм, що виростили з одного зародку. Розміри окремих призм відносно невеликі. Це також впливає на різницю у значеннях розмірів наночастинок, визначених різними методами.

III. ВИСНОВКИ

1. Метод Вільямсона–Голла для визначення розмірів наночастинок ZnO, отриманих електролітичним методом, дає змогу встановити не тільки розміри, але й механічні напруження в порівнянні з формулою Дебая–Шеррера.
2. Метод сканувальної електронної мікроскопії по-

казав, що наночастинки ZnO, одержані електролітичним методом, мають здебільшого вигляд витягнутих шестигранних призм.

3. На відповідність розмірів наночастинок, визначених рентгенівським і методом СЕМ, можливо, впливає форма наночастинок та їх утворень таких, як квіткоподібні структури, тетраподи тощо.

[1] A. Kolodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, *Materials* **7**, 2833 (2014).
[2] U. Uzgur, *Proc. IEEE* **98**, 1255 (2010).
[3] T. M. Williams *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 043116 (2006).
[4] В. Р. Гаєвський *та ін.*, *Укр. фіз. журн.* **58**, 4 (2013).
[5] Г. Х. Камерон, А. Л. Паттерсон, *Усп. физ. наук* **22**, 4 (1939).
[6] R. Prabhu, A. Khadar, *Bull. Mater. Sci.* **31**, 3 (2008).
[7] Ю. В. Линник. *Метод наименьших квадратов и осно-*

вы математико-статистической теории обработки наблюдений (Физматгиз, Москва, 1982).

[8] V. D. Mote, Y. Purushotham, B. N. Dole, *J. Theor. Appl. Phys.* **6**, 6 (2012).
[9] H. Pan *et al.*, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **5**, (2005).
[10] В. С. Бурлаков *и др.*, *Журн. техн. физ.* **81**, 2 (2011).
[11] В. В. Покропивный, М. М. Касумов, *Письма журн. техн. физ.* **33**, 1 (2007).
[12] S. Baruah, J. Dutta, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **10**, 013001 (2009).

DETERMINATION OF ZnO NANOPARTICLES BY WILLIAMSON–HALL METHOD

B. P. Rudyk¹, B. D. Nechyporuk², N. Yu. Novoseletsky², V. A. Syaskyy², B. A. Tataryn³

¹*National University of Water Management and Nature Resources Use,*

11, Soborna St., Rivne, UA–33028, Ukraine

²*Rivne State Humanitarian University,*

31, Ostafova St., Rivne, UA–33028, Ukraine,

³*Lesya Ukrainka Eastern European National University 13, Voli Ave., Lutsk, UA–43025, Ukraine*

Nowadays ZnO nanoparticles attracted considerable attention due to their physical and chemical properties for a potential use in electronics, optoelectronics and laser technology. This has great economic and environmental advantages due to cheap raw materials, environment- and biofriendliness of zinc oxide.

There are a few direct (like SEM microscopy) and indirect (like X-ray peak broadening using the Sherrer formula) methods to determine the dimensioning of nanocrystals. A perfect crystal has infinite dimensions, so any finite crystal is imperfect by definition. This imperfection leads to an increase in X-ray peak broadening. Analyzing the X-ray diffraction pattern can quickly make an assessment of average size of the nanocrystals (Sherrer) and lattice strain (Williamson–Hall) that are caused by defects in the surface, packaging, dislocations, etc. A more thorough analysis of the size distribution of nanoparticles by their number, shape, etc., can be performed using direct methods such as SEM microscopy. In this article we try to compare the results of the dimensioning obtained by direct and indirect methods.

The ZnO nanoparticles were prepared by the electrolytic method using zinc electrodes and the NaCl solution as electrolyte at the temperature of 82°C. The obtained powder was studied by X-ray diffraction analysis and it showed wurtzite structure of zinc oxide nanoparticles. Size and lattice strain of the nanoparticles were calculated by X-ray peak broadening using the methods of Sherrer and Williamson–Hall. The mean particle size of ZnO nanoparticles was compared to the results obtained by scanning electron microscopy.