

Sinteza i opti ke karakteristike nanostrukturnih prahova ZnO i ZnO/PEO

VLADIMIR B. RAJI, Institut tehni kih nauka SANU, Beograd

Originalni nau ni rad

LJILJANA B. VESELINOVI, Institut tehni kih nauka SANU, Beograd

UDC: 621.762:669.531.6

SMILJA M. MARKOVI, Institut tehni kih nauka SANU, Beograd

DOI: 10.5937/tehnika1601009R

DRAGAN P. USKOKOVI, Institut tehni kih nauka SANU, Beograd

U ovom radu opisan je postupak mikrotalasnog procesiranja nanostrukturnog praha ZnO kao i metoda pripreme nano strukturnog kompozita ZnO/PEO (PEO – polietilen oksid). Uloga mikrotalasnog procesiranja, kao brze metode koja u sistem uvodi veliku koli inu energije, bila je da modifikuje kristalnu strukturu ZnO dok je uloga PEO bila da dodatno senzitivizuje površinu estica ZnO, a sve u cilju modifikovanja (poboljšanja) standardnih opti kih osobina cink oksidnog materijala. Sintetisani prahovi su analizirani metodama rendgenske difrakcije (XRD), Ramanove spektroskopije, skaniraju e elektronske mikroskopije (FESEM), UV–Vis difuzione refleksione spektroskopije (UV-Vis DRS) i fotoluminiscencije (FL). Uo eno je da su se u kristalnoj strukturi ZnO formirali ta kasti defekti, ta nije kiseoni ne vakancije i intersticije cinka, dok je prisustvo PEO sa jedne strane dovelo do pasivizacije površine estica, dok je sa druge strane došlo do formiranja kiseoni nih intersticija. Ispitan je uticaj ta kastih defekata na opti ke karakteristike prahova ZnO; kiseoni ne vakancije, kao i intersticije cinka i kiseonika uti u kako na procenat apsorpcije vidljive svetlosti (%) tako i na pomeraj energetskog procepa (eV) ka vidljivom delu spektra.

Ključne reči: ZnO, PEO, opti ke karakteristike, energija procepa, fotoluminiscencija

1. UVOD

Cink oksid, ZnO, predstavlja važan multifunkcionalni poluprovodni ki materijal II-VI tipa, koji zbog svojih izuzetnih elektri nih, opti kih i bioloških karakteristika ima primenu širokog spektra kako u industriji, tako i u tehnici i medicini. Koristi se za proizvodnju piezoelektri nih pretvara a, elektroluminiscentnih i optoelektronskih komponenata, gasnih senzora, UV katalizatora, solarnih elija, osim toga, ima primenu i u industriji gume i plastike, kao i u farmaceutskoj industriji i kozmetologiji [1-9]. Tokom godina se tematski okvir prou avanja ZnO menjao; aktuelna istraživanja materijala na bazi cink oksida su fokusirana na 0–3D nanostrukturne forme, na nove tehnike rasta kristala i dopiranja, kao i na nove oblasti primene. ZnO je široko-zonski poluprovodnik ija energija energetskog procepa (E_{ep}) na sobnoj temperaturi iznosi 3,37 eV (368 nm), te pripada bliskoj ultraljubi astoj oblasti. Tako e, on ima veliku ekscitonsku energiju vezivanja (~ 60 MeV, na sobnoj tempe-

raturi) [10]. Pošto je sun evo zra enje izvor iste i jeftine energije, a UV zraci ine ne više od 3–5 % od ukupnog sun evog zra enja, veoma je poželjno sintetisati materijal na bazi ZnO koji apsorbuje u vidljivoj oblasti spektra [11]. U cilju pove anja opti ke apsorpcije i poboljšanja fotokataliti ke aktivnosti pod uticajem vidljive svetlosti primenjuju se razli iti pristupi kao što su: ugra ivanje metalnih ili nemetalnih jona u kristalnu strukturu ZnO praha [12], nanostrukturni inžinjerin (kreiranjem ta kastih defekata, naješ e kiseoni nih vakancija), senzitivizacija površine estica (naj eš e upotrebom organskih jedinjenja) i drugi.

Ovim procesima se formiraju kvazi stabilna energetska stanja u okviru energetskog procepa koja olakšavaju formiranje parova elektron-šupljina pri interakciji sa fotonima ije su energije manje od energije energetskog procepa [13]. S obzirom da opti ka svojstva materijala zavise od faznog sastava, homogenosti materijala, veli ine estica, morfologije, kao i kristalini nosti, metode procesiranja prahova kao što su precipitacija [14], sol-gel postupak [15], sprej piroliza [16], hidrotermalni/solvotermalni postupak [17], ili mehanohemijsko procesiranje [18] se uspešno koriste za sintezu prahova ZnO sa kontrolisanim osobinama.

Adresa autora: Vladimir Raji, Institut tehni kih nauka SANU, Beograd, Knez Mihajlova 35

Rad primljen: 24.12.2015.

Rad prihva en: 21.01.2016.

Cilj ovog rada bio je sinteza praha ZnO koji je zatim korišten za pripremu kompozita ZnO/polimer, gde je uloga kompozita da pomeri energetski procep ZnO iz UV (3.37 eV, 368 nm) u vidljivu oblast spektra (>380 nm) i poveća fotokatalitičku aktivnost ZnO. ZnO je sintetisan mikrotalasnim procesiranjem jer je u ranijim istraživanjima utvrđeno da ovako sintetisan prah ima najmanju energiju procepa koja je određena velikom brzinom kristalizacije i formiranjem takvih defekata u kristalnoj strukturi. Za pripremu kompozita izabran je polimer polietilen oksid (PEO) molarne mase 600.000 g/mol. Odnos ZnO:PEO u kompozitu iznosio je 95:5 masenih %. Na ovaj način je ispitan uticaj prisustva polimera na optičke osobine kompozita. Sintetisani kompozit je karakterisan metodama: XRD, Ramanova spektroskopija, FESEM, UV-Vis DRS i FL.

2. EKSPERIMENTALNA PROCEDURA

Sinteza ZnO mikrotalasnim procesiranjem

Sinteza praha ZnO vršena je na sledeći način: napravljena je 0,066 mol rastvor ZnCl₂ tako što je 0,8975 g ZnCl₂ (anhidrovano, Lach-Ner, Neratovice) rastvoreno u 100 ml destilovane vode, uz konstantno mešanje na magnetnoj mešalici (200 rpm) na temperaturi od 50 °C, u trajanju od 5 min. Vrednost pH rastvora je iznosila 7. Paralelno sa rastvaranjem ZnCl₂, pripremljen je i 1,75 mol rastvor NaOH tako što je 1,4001 g NaOH (Kemika, Zagreb) rastvoreno u 20 ml destilovane vode i taj rastvor ukapavan je u rastvor ZnCl₂ uz konstantnu homogenizaciju na magnetnoj mešalici. Brzina ukapavanja rastvora NaOH u rastvor ZnCl₂ podešena je tako da bude manja od jedne kapi u sekundi. Homogenizacija je vršena 1,5 h u kontinuitetu. Vrednost pH pripremljene suspenzije nakon homogenizacije iznosila je 13. Nakon određivanja pH, rastvor je tretiran u mikrotalasnoj pećnici 5 min na 150 W. Nakon procesiranja u mikrotalasnoj pećnici suspenzija je ostavljena da se ohladi do sobne temperature uz ponovnu proveru pH vrednosti. Ohlaena suspenzija je zatim centrifugirana 10 min pri 5000 rpm uz ispiranje vodom i etanolom da bi se uklonio nastali NaCl. Talog odvojen nakon centrifugiranja je sušen u sušnici tokom 24 h na temperaturi od 60 °C. Nakon sušenja talog je spraćen u ahatnom avanu.

Sinteza kompozita ZnO/PEO

Kompozit ZnO/PEO pripremljen je na sledeći način: 500 mg prethodno sintetisanog ZnO dispergovano je u 100 ml destilovane vode uz pomoć ultrazvučne sonde (Sonics VCX – 750, 20 kHz, 750 W; primenjena je amplituda od 20% i pulsni mod, 2 s uključeno/1 s pauza). Takođe je 25 mg polietilen oksida (PEO 600.000 g/mol, Sigma-Aldrich) rastvoreno u

100 ml destilovane vode na magnetnoj mešalici pri brzini od 200 rpm. Posle 30 min ultrazvučnog tretmana, suspenzija ZnO je dodata rastvoru PEO a homogenizacija na magnetnoj mešalici je nastavljena još 24 h. Nakon izvršene homogenizacije, pripremljena suspenzija je centrifugirana 10 min pri 5000 rpm. Dobijeni talog je odvojen dekantovanjem pa sušen na sobnoj temperaturi 24 h posle čega je spraćen u ahatnom avanu.

U nastavku teksta sintetisani prahovi su označeni kao ZnO i ZnO/PEO.

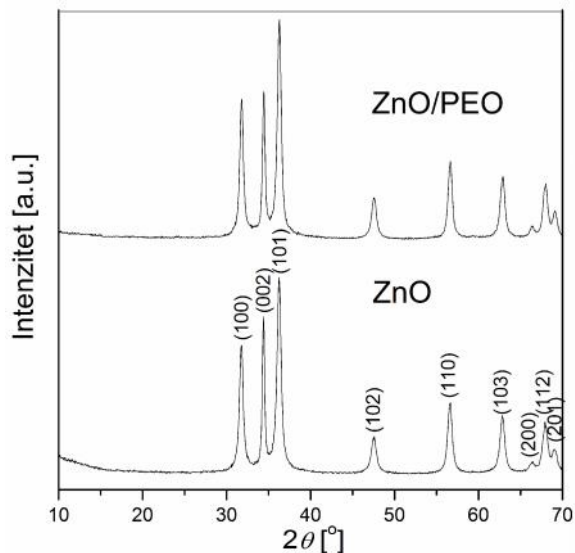
Karakterizacija

Da bi se utvrdio fazni sastav sintetisanih uzoraka snimljena je difrakcija X-zraka na prahovima (XRD, Philips PW-1050, CuK_{α1,2} zračenje, 40 kV, 20 mA). Podaci su sakupljeni na sobnoj temperaturi u intervalu uglova 2θ od 10 do 70°, sa korakom 0.05° i vremenom zadržavanja po koraku od 5 s. Identifikacija kristalnih faza izvršena je upoređivanjem dobijenih podataka sa podacima objavljenim u kristalografskoj bazi JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards) [19]. Ramanovi spektri prahova snimljeni su na sobnoj temperaturi na DXR Raman mikroskopu (Thermo Scientific). Morfologija površine cink oksida karakterisana je upotrebom skenirajuće elektronske mikroskopije visoke rezolucije (FESEM; SUPRA 35 VP Carl Zeiss). Pre snimanja uzorci su dispergovani u etanolu nakon čega su filtriranjem naneti na zlatom naparene polikarbonatne membrane. Nakon filtriranja membrane su naparene slojem ugljenika, da bi se obezbedila provodnost. Raspodela veličine površine određena je na principu difrakcije laserske svetlosti, upotrebom uređaja Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd., UK). Optičke karakteristike sintetisanih prahova određene su na osnovu UV-Vis spektrometrije. UV-Vis difuzioni refleksioni spektri (DRS) snimljeni su u intervalu talasnih dužina 300–800 nm (Evolution 600 UV-Vis spectrophotometer, Thermo Scientific). Fotoluminiscentna (FL) spektralna merenja vršena su na Horiba Jobin Yvon Fluorolog FL3-22 spektrofluorometru sa ksenonskom (Xe) lampom kao izvorom ekscitacije i na sobnoj temperaturi.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

XRD. Na slici 1 prikazani su difraktogrami prahova ZnO i ZnO/PEO. Sa slike se mogu uočiti karakteristične refleksije koje su u skladu sa podacima za ZnO dobijene iz Meunarodnog centra za difrakciju, JCPDS36-1451 [19]. Rezultati XRD analize pokazuju da je sintetisani ZnO prah monofazan a kristalna struktura heksagonalna, wurcizitnog (wurtzite) tipa. Takođe je uočeno da je difraktogram ZnO/PEO kompozita identičan sa difraktogramom polaznog ZnO. Prema tome, može se reći da PEO nema uticaj na kristalnu

strukturu ZnO u ZnO/PEO kompozitu. Mogu e objašnjenje ove injenice da PEO nije identifikovan na difraktogramu ZnO/PEO je njegova mala koli ina, samo 5 mas.% (granica detekcije difraktometra) u kompozitu.



Slika 1 – Difraktogrami mikrotalasno procesiranog ZnO i kompozita ZnO/PEO

Ramanova spektroskopija. Metoda Ramanove spektroskopije je komplementarna XRD metodi, pri emu je karakteriše ve a osetljivost pa se esto koristi za odre ivanje prisustva ne isto a, defekata rešetke i ure enja kristalne strukture na tzv. srednjem dometu. Cink oksid ima vurcitu kristalnu strukturu koja se opisuje prostornom grupom $P6_3mc$. Prema teoriji grupa pripisuju joj se slede i opti ki modovi:

$$opt = A_1 + E_1 + 2E_2 + 2B_1$$

A_1 i E_1 su polarni modovi, aktivni i u ramanskom i u infracrvenom spektru, E_2 modovi (E_{2L} i E_{2H}) su nepolarni i samo Raman-aktivni, dok su B_1 —tihi modovi. Na slici 2 prikazani su Ramanovi spektri prahova ZnO i kompozita ZnO/PEO, dok su položaji traka i njihova asignacija prikazani u tabeli 1.

Vibracioni modovi koji se pojavljuju u Ramanovom spektru mikrotalasno procesiranog ZnO, a koji se pripisuju vurcitnoj kristalnoj strukturi su: naj-intenzivnija traka je E_{2L} koja se pojavljuje na oko 100 cm^{-1} , a poti e od vibracije podrešetke Zn u ZnO [20, 21]; traka na oko 330 cm^{-1} poti e od akusticnog moda drugog reda E_{2H} - E_{2L} [22]; oštar, dominantan pik na oko 440 cm^{-1} poti e od E_{2H} moda vurcitne ZnO kristalne strukture a pripisuje se vibraciji kiseonika [22]. Iz literature je poznato da intenzivna traka E_{2H} moda ukazuje na dobru kristalini nost ZnO [23], što je u slu aju mikrotalasno procesiranog ZnO praha u skladu sa XRD podacima. Traka malog intenziteta na oko 410 cm^{-1} poti e od E_1 (TO) moda i ukazuje da kristaliti ZnO ne rastu preferentno duž c -ose. Veoma

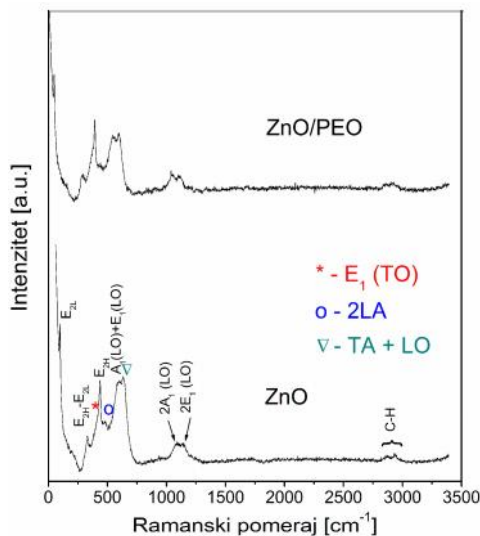
slaba traka na oko 480 cm^{-1} poti e od LA vibracije drugog reda. Traka u intervalu $570\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$ sadži dve trake koje se pripisuju modovima A_1 (LO) i E_1 (LO). Pojava ove dve trake u Ramanovom spektru ZnO posledica je postojanja strukturnih defekata, ta nije, kiseoni nih vakancija i intersticija cinka [20]. Traka na oko 635 cm^{-1} poti e od kombinacije akusticnih i optikih modova. Široka traka u oblasti talasnih brojeva $1090\text{--}1150 \text{ cm}^{-1}$ poti e od optikih overtonova $2LO$, ta nije od $2A_1(LO)$ i $2E_1(LO)$. Trake koje nisu karakteristi ne za vurcitu kristalnu strukturu pojavljuju se na položajima 2869 i 2939 cm^{-1} i poti u od vibracija C–H veze, i to iz grupa CH_2 - i CH_3 -, respektivno [24]. U slu aju polaznog praha ZnO ove dve trake pripisane su etanolu kojim je vršeno ispiranje praha nakon sinteze, a koji je o igledno zaostao u uzorku. Iz literature je poznato da karakteristi ne vibracije C–H veze etanola imaju dovoljan intenzitet da se detektuju ak i kada je koncentracija C_2H_5OH veoma mala [24]. Ono što se može primetiti kao specifi nost u Ramanovom spektru mikrotalasno procesiranog ZnO je veliki intenzitet trake u intervalu $570\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$ koja se pripisuje A_1 (LO)+ E_1 (LO) modovima. Relativno veliki intenzitet ove trake ukazuje na veliki sadržaj defekata u kristalnoj strukturi; veliki sadržaj defekata u kristalnoj strukturi može se objasniti relativno brzim procesiranjem u mikrotalasnom polju.

Može se uo iti da je Ramanov spektar kompozita ZnO/PEO veoma sli an Ramanovom spektru polaznog praha ZnO. Ne mogu se uo iti trake karakteristi ne za PEO, verovatno iz dva razloga: (1) zato što je sadržaj PEO u kompozitu relativno mali, i (2) zato što su karakteristi ne trake PEO na sli nim položajima kao i trake ZnO pa se verovatno njima „maskirane“ (najintenzivnija traka u Ramanovom spektru PEO molarne mase 600.000 g/mol je na oko 2900 cm^{-1} , a poti e od istežu e vibracije C–H veze).

Tabela 1. Assignacija i položaji Ramanskih traka (cm^{-1}) u spektrima mikrotalasno procesiranog ZnO i kompozita ZnO/PEO

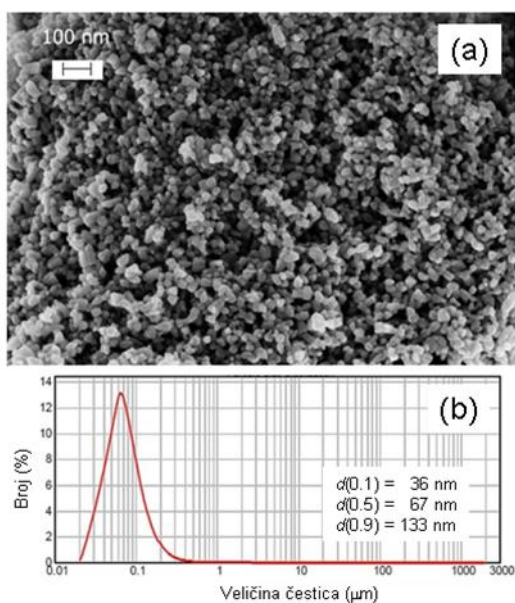
ZnO	Assignacija traka		Ramanski pomeraj (cm^{-1})	
	PEO	defekti	ZnO	ZnO/PEO
E_{2L}			97	96
E_{2H} - E_{2L}			328	331
E_1 (TO ¹)			411	418
E_{2H}			436	436
$2LA^2$			482	483
		A_1 (LO) + E_1 (LO)	594	586
TA^3+LO^4			633	638
$2LO$			1096	1071
$2LO$			1142	1140
C-H (CH_2 -)	C-H		2869	2867
C-H (CH_3 -)			2939	2962

¹TO – transverzalni optički mod
²LA – longitudinalni akustički mod
³TA – transverzalni akustički mod
⁴LO – longitudinalni optički mod

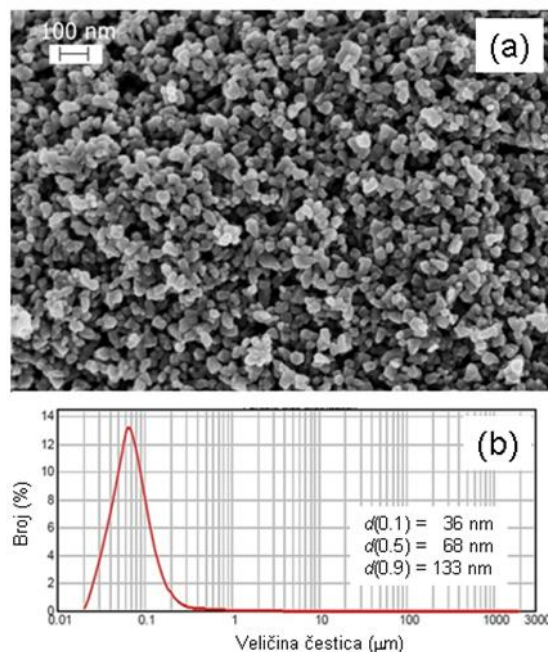


Slika 2 - Ramanovi spektri mikrotalasno procesiranog ZnO i kompozita ZnO/PEO

FESEM. Na slikama 3 i 4 prikazane su morfologije estica mikrotalasno procesiranog ZnO i kompozita ZnO/PEO, tim redom, kao i njihove raspodele veli ina estica. Sa slike 3 (a) se može uo iti da su estice praha ZnO uniformne, sferoidnog oblika sa delimi nom pojavom aglomeracije. Raspodela veli ina estica, slika 3 (b) kre e od 36 do 133 nm a srednja vrednost je 67 nm. Može se uo iti, slika 4 (a), da je i kompozitni prah zadržao morfologiju i uniformnost estica kao i polazni ZnO. To ukazuje da koriš eni PEO nije doveo do dodatne agregacije ili aglomeracije estica ZnO, štaviše, uo ena je identni raspodela veli ina estica, slika 4 (b).



Slika 3 - (a) FESEM mikrografija i (b) raspodela veli ina estica mikrotalasno procesiranog praha ZnO



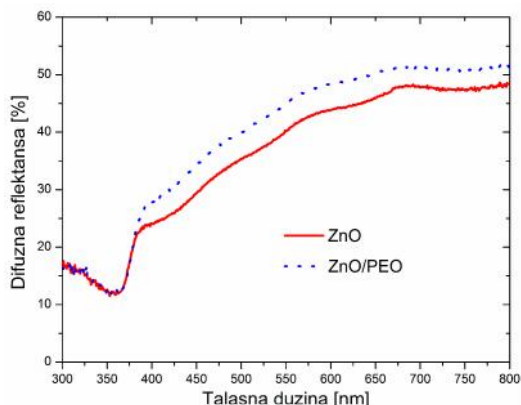
Slika 4 - (a) FESEM mikrografija i (b) raspodela veli ina estica kompozita ZnO/PEO

UV-Vis DRS. Uticaj PEO u kompozitu ZnO/PEO na funkcionalnost ZnO ispitana je posredstvom opti kih svojstava, ta nije, merena je difuzna reflektansa [%] (procenjena je apsorpcija) i izra unata vrednost energetskih procepa na osnovu snimljenih UV-Vis difuzionih refleksionih spektara. UV-Vis DRS spektri, prikazani na slici 5, pokazuju karakteristi ne refleksione krive sa apsorpcionim granicama na oko 380 nm, bez vidnije razlike u koli ini reflektovane (tj. apsorbovane) svetlosti u vidljivoj oblasti; procenat refleksije za oba uzorka je oko 50 %.

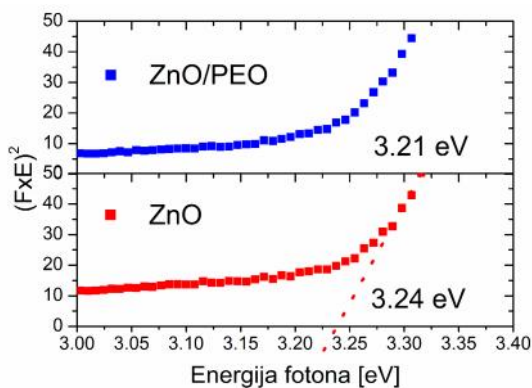
Da bi se kvantifikovale ove vrednosti koriš en je Kubelka-Munk metod i izra unate su vrednosti energetskih procepa, E_{ep} [eV]. Difuziona reflektansa R je povezana sa Kubelka-Munk funkcijom $F(R)$ preko jedna ine $F(R) = (1-R)^2/2R$. Nakon izra unavanja $F(R)$ konstruisanje grafik $[F(R) \times E]^2$ u funkciji energije [eV]. Vrednost E_{ep} je odre ena sa grafika, direktnom ekstrapolacijom linearnog dela krive na $[F(R) \times E]^2 = 0$; kao što je prikazano na slici 6. Izra unata vrednost energetskog procepa za polazni prah ZnO je 3,24 eV što je manja vrednost od one koja se naj eš e pominje u literaturi a koja iznosi 3,37 eV. Ovaj podatak ukazuje da je energetski procep polaznog praha ZnO pomeren u vidljivu oblast spektra (384 nm) i na taj na in su poboljšane njegove opti ke karakteristike. Ova pojava, smanjenja energetskog procepa može se objasniti primenom mikrotalasnog procesiranja pri sintezi ZnO. Kao što je prethodno naglašeno ovom se metodom, zbog veoma kratkog trajanja sinteze i velike energije u sistemu, u strukturu ZnO unose defekti

(kiseoni ne vakancije i intersticije cinka) koji poveavaju apsorbpciju svetlosti a tako e i usporavaju rekombinaciju. Tako e je izra unata i vrednost energetskog procepa za kompozit ZnO/PEO; uo eno je da je vrednost E_{ep} za ZnO/PEO veoma sli na vrednosti E_{ep} za ZnO što ukazuje da PEO veoma malo uti e na veli inu energetskog procepa ZnO.

FL spektri. Na slici 7 prikazani su FL spektri mikrotalasno procesiranog ZnO i kompozita ZnO/PEO. Na fotoluminiscentnom spektru mikrotalasno procesiranog ZnO mogu se uo iti karakteristi ne lumescencije na talasnim dužinama 415 nm (2,99 eV) i 437 nm (2,84 eV). Osim toga, u FL spektru kompozita javlja se i karakteristi na luminescencija na 578 nm (2,14 eV). Prve dve emisije pripisuju se defektima u strukturi ZnO i to: ljubi asta emisija na 415 nm, t.j. 2,99 eV, pripisuje se elektronski aktivnim defektima koji su smešteni izme u oksida i poluprovodnika i koji su sposobni da „hvataju” i otpuštaju nosioce naelektrisanja dok se plava emisija na 437 nm, 2,84 eV, pripisuje kiseoni nim vakancijama u strukturi ZnO [25]. Źuta emisija koja se javlja na 578 nm, 2,14 eV poti e od kiseoni nih intersticija a posledica je prisustva PEO razli itih molekulskih masa [26].

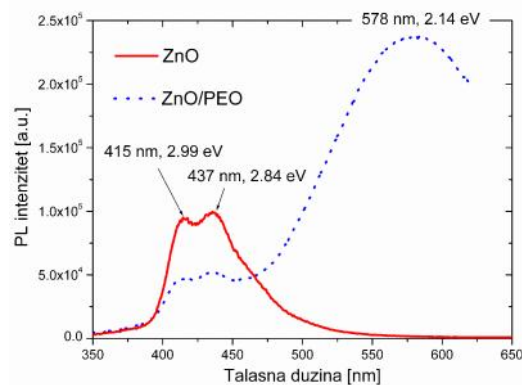


Slika 5 – UV-Vis DRS mikrotalasno procesiranog ZnO i kompozita ZnO/PEO



Slika 6 – Kubelka-Munk krive mikrotalasno procesiranog ZnO i kompozita ZnO/PEO

Na osnovu FL spektara može se zaklju iti da PEO zna ajno uti e na opti ke karakteristike ZnO u smislu da unosi još jednu vrstu ta kastih defekata u ZnO/PEO kompozit u odnosu na polazni prah ZnO. Na ovaj na in e se pove ati apsorbpcija zra enja a tako e i usporiti rekombinacija para elektron-šupljina što e pove ati potencijalnu fotokataliti ku aktivnost ZnO/PEO u odnosu na mikrotalasno procesiran ZnO.



Slika 7 - FL spektri mikrotalasno procesiranog ZnO i kompozita ZnO/PEO

4. ZAKLJU AK

Mikrotalasnim procesiranjem sintetisan je monofazni prah ZnO heksagonalne kristalne strukture, vucitnog tipa, veli ine estica u intervalu od 36 do 133 nm i srednje vrednosti od 67 nm. estice praha ZnO su uniformne, sferoidnog oblika sa delimi nom pojavom aglomeracije. Kao fotosenzibilni polimer za pripremu kompozita izabran je polietilen oksid (PEO)-molarne mase: 600.000 g/mol. Odnos ZnO:PEO u kompozitu bio je 95:5 mas. %. Utvr eno je da je kompozitni prah zadržao morfologiju i uniformnost estica polaznog ZnO. To ukazuje da koriš eni PEO nije doveo do naknadne agregacije i aglomeracije. Utvr eno je da su veli ine estica približno iste kao u polaznom prahu ZnO. Izra unata vrednost energetskog procepa za polazni prah ZnO je 3,23 eV što je manja vrednost od one koja se naj eš e pominje u literaturi i iznosi 3,37 eV. Ovaj podatak ukazuje da je energetski procep polaznog praha ZnO pomeren u vidljivu oblast spektra (384 nm) i na taj na in su poboljšane njegove opti ke karakteristike. Pojava smanjenja energetskog procepa objašnjena je primenom mikrotalasnog procesiranja pri sintezi ZnO kojom su, zbog veoma kratkog trajanja sinteze i velikom energijom, u strukturi ZnO kreirani ta kasti defekti (vakancije i intersticije) koji poveavaju apsorbpciju svetlosti.

5. ZAHVALNICA

Ova istraživanja su ura ena u okviru projekta III45004 Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog

razvoja Republike Srbije. Autori se zahvaljuju dr Nadići Abazović, INN Vinča, Univerzitet u Beogradu, za urađena UV-Vis DRS merenja, prof. dr Milošu Mojović u sa Fakulteta za fiziku hemiju, Univerziteta u Beogradu, za simanje Ramanovih spektara, prof. dr Stevanu Stojadinović u sa Fizičkog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, za simanje FL spektara i dr Sreću Škapin, IJS, Ljubljana, Slovenija za FESEM karakterizaciju.

NAPOMENA

Rad je prezentovan na 14th Young Researchers' Conference, Materials Science and Engineering, Belgrade, December 9-11, 2015.

LITERATURA

- [1] Zhu BL, Xie CS, Wang AH, Zeng DW, Song WL, Zhao XZ. The gas-sensing properties of thick film based on tetrapod-shaped ZnO nanopowders, *Materials Letters*, Vol. 59, pp. 1004-1007, 2005.
- [2] Zhou QF, Sharp C, Cannata JM, Shung KK, Feng GH, Kim ES. Focused high frequency ZnO MEMS ultrasonic transducers for biomedical imaging, *Applied Physics Letters*, Vol. 90, art. 113502, pp. 1-3, 2007.
- [3] Saito S, Miyayama M, Koumoto K, Yanagida H. Gas Sensing Characteristics of Porous ZnO and Pt/ZnO Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 68, pp. 40-43, 1985.
- [4] Shen G, Bando Y, Lee CJ. Synthesis and evolution of novel hollow ZnO urchins by a simple thermal evaporation process, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 109, pp. 10578-10583, 2005.
- [5] Wan Q, Lin CL, Yu XB, Wang TH. Room-temperature hydrogen storage characteristics of ZnO nanowire, *Applied Physics Letters*, Vol. 84, pp. 124-126, 2004.
- [6] Kong Y, Yu D. P, Zhang B, Fang W, Feng SQ. Ultraviolet-emitting ZnO nanowires synthesized by a physical vapor deposition approach, *Applied Physics Letters*, Vol. 78, pp. 407-409, 2001.
- [7] Lai MH, Tubtintae A, Lee MW, Wang GJ. *International Journal of Photoenergy*, Art ID 497095, 5 pages, 2010.
- [8] Qihong M, Shengyu F, Guangzhao D. Thermal conductivity of silicone rubber filled with ZnO, *Polymer Composites*, Vol. 28, pp. 125-130, 2007.
- [9] Zhang L, Ding Y, Povey M, York D, ZnO nanofluids - A potential antibacterial agent, *Progress in Natural Science*, Vol. 18, pp. 939-944, 2008.
- [10] Wei A, Pan L, Huang W. Recent progress in the ZnO nanostructure-based sensors, *Materials Science and Engineering B*, Vol. 176, pp. 1409-1421, 2011.
- [11] Liu S, Li C, Yu J, Xiang Q. Improved visible-light photocatalytic activity of porous carbon self-doped ZnO nanosheet-assembled flowers, *CrystEngComm*, Vol. 13, no.7, pp. 2533-2541, 2011.
- [12] Sahoo S, Scott JF, Arora AK, Katiyar RS. *Crystal Growth and Design*, Vol. 11, pp. 3642-3647, 2011.
- [13] Baruah S, Samir K, Dutta P, Dutta Y. Nanostructured Zinc Oxide for Water Treatment, *Nanoscience & Nanotechnology-Asia*, Vol. 2, pp. 93-102, 2012.
- [14] Demir M. M, Munoz-Espi R, Lieberwirth I, Wagner G. Precipitation of monodisperse ZnO nanocrystals via acid-catalyzed esterification of zinc acetate, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 16, pp. 2940-2947, 2006.
- [15] Tokumoto M. S, Briois V, Santilli CV. Preparation of ZnO Nanoparticles: Structural Study of the Molecular Precursor, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 26, pp. 547-551, 2003.
- [16] Milosevic O, Jordovic B, Uskokovic D. Preparation of fine spherical ZnO powders by an ultrasonic spray pyrolysis method, *Materials Letters*, Vol. 19, pp. 165-170, 1994.
- [17] Stanković A, Stojanović Z, Veselinović Lj, Škapin SD, Bračko I, Marković S, Uskoković D. *Materials Science and Engineering B*, Vol. 177, no 13, pp. 1038-1045, 2012.
- [18] Dodd A, McKinley A, Tsuzuki T, Saunders M. A comparative evaluation of the photocatalytic and optical properties of nanoparticulate ZnO synthesised by mechanochemical processing, *Journal of Nanoparticle Research*, Vol 10, pp. 243-248, 2008.
- [19] JCPDS Card No. 36-1451 (ZnO), International Center for Diffraction Data.
- [20] Cuscó R, Alarcón-Lladó E, Ibáñez J, Artús L, Jiménez J, Wang B, Callahan MJ. Temperature dependence of Raman scattering in ZnO, *Physical Review B*, Vol. 75, Article ID 165202, 2007.
- [21] Lin KF, Cheng HM, Hsu HC, Hsieh WF. Band gap engineering and spatial confinement of optical phonon in ZnO quantum dots, *Applied Physics Letters*, Vol. 88, pp. 263117-1-263117-3, 2006.
- [22] Sánchez Zeferino R, Barboza Flores M, Pal U. Photoluminescence and Raman Scattering in Ag-doped ZnO Nanoparticles, *Journal of Applied Physics*, Vol. 109, pp. 014308-1-014308-6, 2011.

- [23]Jothilakshmi R, Ramakrishnan V, Thangavel R, Kumar J, Saruac A, Kuball M. Micro-Raman Scattering Spectroscopy Study of Li doped and undoped ZnO needle crystals, *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 40, pp. 556-561, 2009.
- [24]Obukhovskiy V, Ilcheko O, Lemeshko V, Nikonova V, Balashov O. Investigation of intermolecular interaction in aqueous solution of ethanol using raman scattering, - , Vol. 15, pp. 40-42, 2011.
- [25]Wu R, Yang Y, Cong S, Wu Z, Xie C, Usui H, Kawaguchi K, Koshizaki N, Fractal dimension and photoluminescence of ZnO tetrapod nanowhiskers, *Chemical Physics Letters*, Vol. 406, pp. 457-461, 2005.
- [26]SF, Lian J. S, Jiang Q. Controlling growth of ZnO rods by polyvinylpyrrolidone (PVP) and their optical properties, *Applied Surface Science*, Vol. 255, pp. 6978-6984, 2009

SUMMARY

SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF ZNO AND ZNO/PEO NANONSTRUCTURED POWDERS

In this paper, microwave processing of nanostructured ZnO powder as well as preparation of nanostructured ZnO/PEO composite were described. As a fast processing method which introduces a large amount of energy in the reaction system, the role of microwave processing was to modify ZnO crystal structure, while the role of PEO was to additionally sensitivize surface of ZnO particles; both of the approaches were used in the aim to improve optical properties of zinc oxide in comparison with bulk one. The synthesized powders were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), Raman spectroscopy, field emission scanning electron microscopy (FESEM), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) and photoluminescence (PL). It was found that point defects (oxygen vacancies and zinc interstitials) were created in the crystal structure of zinc oxide. However, PEO has two-fold role, it passivate surface of the ZnO particles, but also introduce oxygen interstitials on the surface. The influence of the point defects on optical properties of ZnO was studied; it was found that oxygen vacancies, zinc interstitials and oxygen interstitials improved percent of the visible light absorption, also shift band gap energy toward visible range of the spectrum.

Key words: ZnO, PEO, optical properties, band gap energy, photoluminescence