

Kreiranje morfologije i veličine čestica ZnO prahova

SMILJA MARKOVIĆ, Institut tehničkih nauka SANU, Beograd

ANA STANKOVIĆ, Institut tehničkih nauka SANU, Beograd

LJILJANA VESELINOVIĆ, Institut tehničkih nauka SANU, Beograd

ZORAN STOJANOVIĆ, Institut tehničkih nauka SANU, Beograd

DRAGAN USKOKOVIĆ, Institut tehničkih nauka SANU, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 661.847.2:621.762.2=861

U ovom tekstu objašnjeni su postupci sinteze prahova ZnO i mogućnosti da se tim sintezama morfologija i srednja veličina čestica kreiraju od mikrometarskih štapića do nanometarskih sfernih čestica. Primenjene su dve metode sinteze, niskotemperaturno hidrotermalno (HT) procesiranje i ultrazvučno (UZ) procesiranje. Morfologija i srednja veličina čestica su kreirane podešavanjem molskog odnosa $[Zn^{2+}]/[OH^-]$ polaznog (prekursorskog) rastvora. Aglomeracija čestica je sprečena upotrebom polivinil pirolidona (PVP). Sintetisani prahovi su karakterisani metodom rendgenske difrakcije na prahu (XRD), skanirajuće elektronske mikroskopije (FESEM) i UV-Vis difuzione refleksione spektroskopije (UV-Vis DRS). Na osnovu skanirajućih elektronskih mikrografija predložen je mehanizam rasta čestica ZnO u zavisnosti od molskog odnosa $[Zn^{2+}]/[OH^-]$ polaznog rastvora. Takođe, ispitan je i uticaj veličine i morfologije čestica na optičke karakteristike prahova ZnO; uočeno je da veličina i morfologija čestica uticu kako na apsorpciju vidljive svetlosti (%) tako i na pomeraj energetskog procepa (eV).

Ključne reči: ZnO, hidrotermalno procesiranje, ultrazvučno procesiranje, morfologija čestica, srednja veličina čestica

1. UVOD

Činjenica da je funkcionalnost materijala određena faznim sastavom (prisustvom drugih kristalnih faza, nečistoća i/ili defekata u rešeci), homogenošću, srednjom veličinom čestica, morfologijom, kao i stepenom kristaliničnosti [1-4], uslovlila je razvoj novih metoda sinteze kojima je moguće dizajnirati i kontrolisati navedene parametre.

Zbog svojih izuzetnih električnih, optičkih, kao i bioloških karakteristika, cink oksid, ZnO, je veoma značajan multifunkcionalni materijal koji se primenjuje u različitim granama industrije. Ovaj materijal se koristi za proizvodnju piezoelektričnih pretvarača, elektroluminiscentnih i optoelektronskih komponenta, gasnih senzora, UV katalizatora, solarnih ćelija, takođe ima primenu u industriji gume i plastike, kao i u farmaceutskoj industriji i kozmetologiji [5-13].

Metode procesiranja prahova kao što su precipitacija [14], sol-gel postupak [15], sprej piroliza [16],

hidotermalni/solvotermalni postupak [3] ili mehano-hemijsko procesiranje [17] se uspešno koriste za sintezu prahova ZnO sa kontrolisanim osobinama. Među navedenim metodama hidrotermalna sinteza se posebno ističe s obzirom da omogućava kontrolu faznog sastava, kristaliničnosti, morfologije i srednje veličine čestica jednostavnim podešavanjem eksperimentalnih parametara kao što su: reakciona temperatura i vreme, molski odnos reaktanata i/ili dodavanje odgovarajućih površinski aktivnih supstanci. Takođe treba istaći da je hidrotermalna sinteza ekonomična i ekološki prihvatljiva metoda.

U ovom radu opisali smo postupak hidrotermalnog procesiranja kojim smo sintetisali monofazne prahove ZnO kontrolisane morfologije i uske raspodele veličina čestica. Jednostavnim podešavanjem molskog odnosa $[Zn^{2+}]/[OH^-]$ reakcionog sistema sintetisane su čestice od mikrometarskih štapića, preko heksagonalno-prizmatičnih formi do nanometarskih sfera. Aglomeracija čestica sprečena je upotrebom PVP-a. Sintetisani ZnO prahovi su karakterisani metodama: XRD, FESEM i UV-Vis difuzione refleksione spektroskopije (DRS). Dobijeni rezultati su upotrebljeni za objašnjenje relacije između kristalne struktu-

Adresa autora: Smilja Marković, Institut tehničkih nauka SANU, Beograd, Knez Mihajlova 35

Rad primljen: 14.10.2012.

re, morfologije i srednje veličine čestica sa jedne strane i optičkih karakteristika sa druge strane. Na osnovu podešenih vrednosti polaznog molskog odnosa $[Zn^{2+}]/[OH^-]$ i snimljenih FESEM mikrografija predložili smo mehanizam rasta čestica ZnO. Osim toga, u kojoj meri energija koja se unosi u sistem utiče na rast kristala tj. morfologiju i srednju veličinu čestica pokazali smo upoređivanjem rezultata za prahove sintetisane hidrotermalnom metodom, koja je stacionarna, i dinamičkom metodom kao što je ultrazvučno procesiranje.

2. EKSPERIMENTALNA PROCEDURA

Sinteza niskotemperaturnim hidrotermalnim procesiranjem. U prvoj seriji eksperimenata prahovi ZnO su sintetisani hidrotermalnim procesiranjem precipitata, pri čemu su u svim eksperimentima reakciona temperatura i vreme bili isti, variran je samo molski odnos $[Zn^{2+}]/[OH^-]$ polaznog rastvora u cilju kreiranja željenog oblika i srednje veličine čestica. Molski odnos $[Zn^{2+}]:[OH^-]$ menjan je od 1:1, 1:3, 1:3.5, do 1:5, što je rezultovalo vrednostima pH reakcionog rastvora od 8, 10, 11, i 13, tim redom.

Kao polazni materijali korišćeni su cink acetat dihidrat ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, Merck p.a.), natrijum hidroksid (NaOH, Kemika p.a.) i polivinilpirolidon (PVP, $(C_6H_9NO)_n$, Aldrich) kao površinski aktivna supstanca čija je uloga da spreči aglomeraciju čestica.

U svakom od eksperimenata 2.7463 g (0.01 mol) cink acetata dihidrata i 0.0574 g ($2 \cdot 10^{-6}$ mol t.j. 5 masenih %) polivinilpirolidona su rastvarani u 750 ml dejonizovane vode, na magnetnoj mešalici pri konstantnom broju obrtaja od 2000 rpm i temperaturi od 80 °C. Posle rastvaranja $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ i PVP-a, ukapavana je određena količina vodenog rastvora NaOH, pri čemu je dolazilo do formiranja belog precipitata. Na ovaj način pripremane suspenzije su termički tretirane u Parr hidrotermalnom reaktoru od nerđajućeg čelika, zapremine 2 l. Hidrotermalno procesiranje je vršeno u neravnotežnim uslovima do 120 °C, pri konstantnoj brzini zagrevanja od 2°C/min i konstantnom mešanju od 400 rpm. Reakciono vreme je bilo 72 h. Po završetku procesiranja pripremljene suspenzije su više puta ispirane etanolom i destilovanom vodom, sukcesivno, i centrifugirane. Sintetisani prahovi su sušeni na sobnoj temperaturi.

Sinteza ultrazvučnim procesiranjem. U drugom setu eksperimenata, da bi utvrdili uticaj, ne samo molskog odnosa $[Zn^{2+}]/[OH^-]$ polaznog rastvora, već i postupka procesiranja na morfologiju i srednju veličinu čestica, prahove ZnO smo sintetisani ultrazvučnim procesiranjem precipitata.

Kao i u prethodnom slučaju, hidrotermalnog procesiranja, molski odnos $[Zn^{2+}]:[OH^-]$ menjan je od

1:1, 1:3, 1:3.5, do 1:5, što je rezultovalo vrednostima pH reakcionog rastvora od 8, 10, 11, i 13, tim redom. Korišćeni su isti polazni materijali: cink acetat dihidrat ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, Merck p.a.), natrijum hidroksid (NaOH, Kemika p.a.) i polivinilpirolidon (PVP, $(C_6H_9NO)_n$, Aldrich) kao površinski aktivna supstanca.

Suspenzije su pripremane na isti način kao i u slučaju hidrotermalnog procesiranja. Pripremljene suspenzije su ultrazvučno tretirane u periodu od 60 min upotrebom ultrazvučne sonde velike snage (Sonics VCX – 750, 20 kHz, 750 W). Sonda od titana uranjana je u reakcionu posudu do dubine 1 cm od dna, primenjivana je amplituda 75%, a puls je menjan u režimu 2 s / 1 s. Tokom ultrazvučnog procesiranja temperatura reakcionog sistema je rasla maksimalno do 85°C. Po završetku procesiranja pripremljene suspenzije su više puta ispirane etanolom i destilovanom vodom, sukcesivno, i centrifugirane. Dobijeni prahovi su sušeni na sobnoj temperaturi.

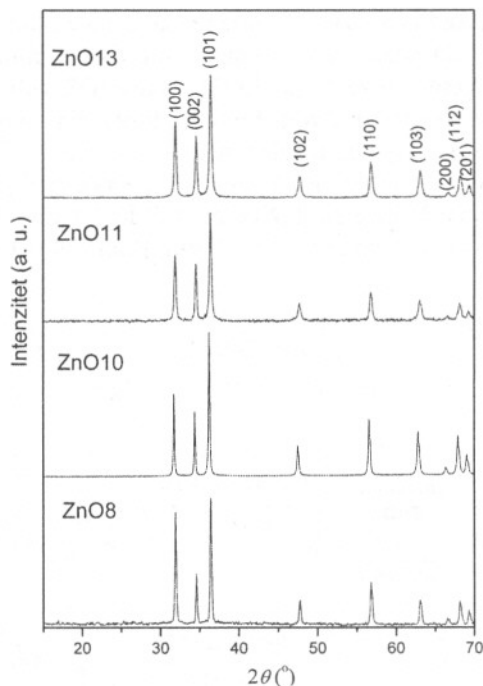
U ovom radu, sintetisani prahovi su označeni kao ZnO8, ZnO10, ZnO11 i ZnO13, gde broj označava pH vrednost reakcionog (polaznog) rastvora. Oznake HT i UZ odnose se na postupke sinteze, hidrotermalno i ultrazvučno procesiranje

Karakterizacija. Da bi se utvrdio fazni sastav sintetisanih uzoraka snimljena je difrakcija X-zraka na prahovima (XRD, Philips PW-1050, $CuK\alpha_{1,2}$ 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) [18]. XRD podaci su korišćeni za određivanje parametara rešetke, veličine kristalita i stepena kristaliničnosti. Parametri jedinične ćelije su izračunati na osnovu kompjuterskog programa LSUCRI [19]. Srednja veličina kristalita (D) je izračunata na osnovu Šererove jednačine [20], dok je stepen kristaliničnosti (X_c) određen na osnovu širine na poluvisini (FWHM) difrakcionih pikova [21]. Morfologija čestica cink oksida karakterisana je upotrebom skanirajuće 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. Srednja veličina čestica određena je na osnovu FESEM mikrografija, merenjem dimenzija 250 čestica upotrebom kompjuterskog programa SemAfore (JEOL, verzija 4.01 demo). Optičke karakteristike sintetisanih prahova određene su na osnovu UV-Vis spektrometrije. UV-Vis difuzioni refleksijski spektri (DRS) snimljeni su u intervalu talasnih dužina 300–

800 nm (Evolution 600 UV-Vis spectrophotometer, Thermo Scientific).

3. REZULTATI I DISKUSIJA

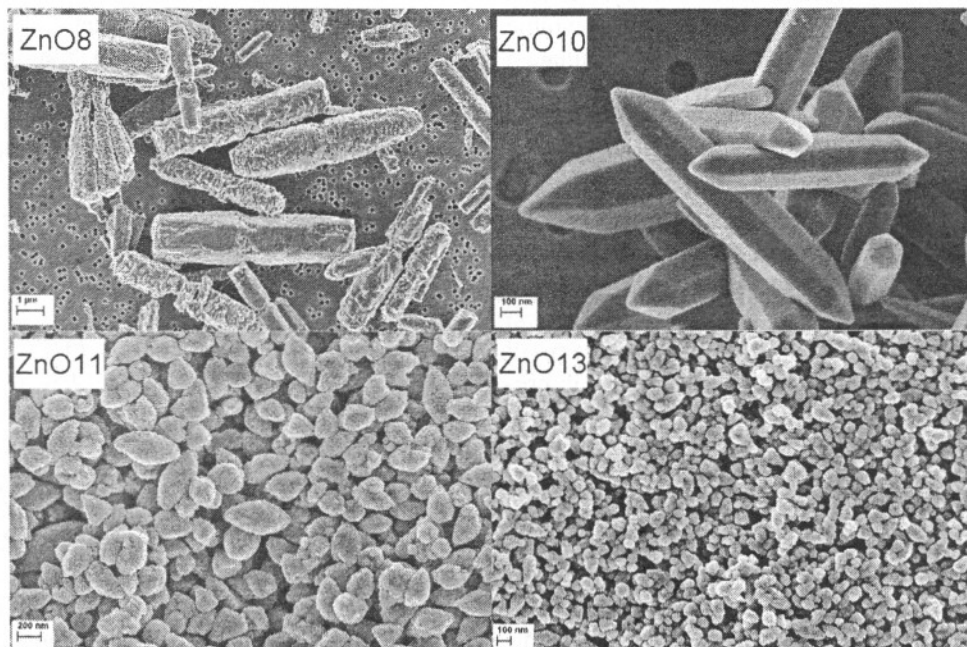
XRD. Na slici 1 prikazani su difraktogrami prahova ZnO sintetisanih hidrotermalnim procesiranjem. U cilju utvrđivanja uticaja molskog odnosa $[Zn^{2+}]/[OH^-]$ polaznog rastvora na kristalnu strukturu sintetisanih cink oksidnih prahova, na osnovu XRD podataka, izračunali smo parametre jedinične ćelije, veličinu kristalita (D) u kristalografskim pravcima $[100]$, $[010]$ i $[002]$, kao i stepen kristaliničnosti; izračunate vrednosti prikazane su u tabeli 1. Uočeno je da su izračunate vrednosti parametara jedinične ćelije u dobroj korelaciji sa onima za ZnO heksagonalne vurcitne strukture [18]. Takođe je uočeno da su veličine kristalita veoma slične, da se menjaju od 27 do 45 nm u a smeru, od 22 do 40 nm u b smeru i od 24 do 38 nm u c smeru, dok se stepen kristaliničnosti menja od 80 do 93 %. Rezultati XRD analize su pokazali da su svi HT sintetisani prahovi monofazni, da im je kristalna struktura heksagonalna, vurcitnog tipa, sa nanometarskim kristalitima.



Slika 1 - Difraktogrami ZnO prahova sintetisanih hidrotermalnim procesiranjem.

Tabela 1. Karakteristike kristalne strukture ZnO prahova sintetisanih HT procesiranjem.

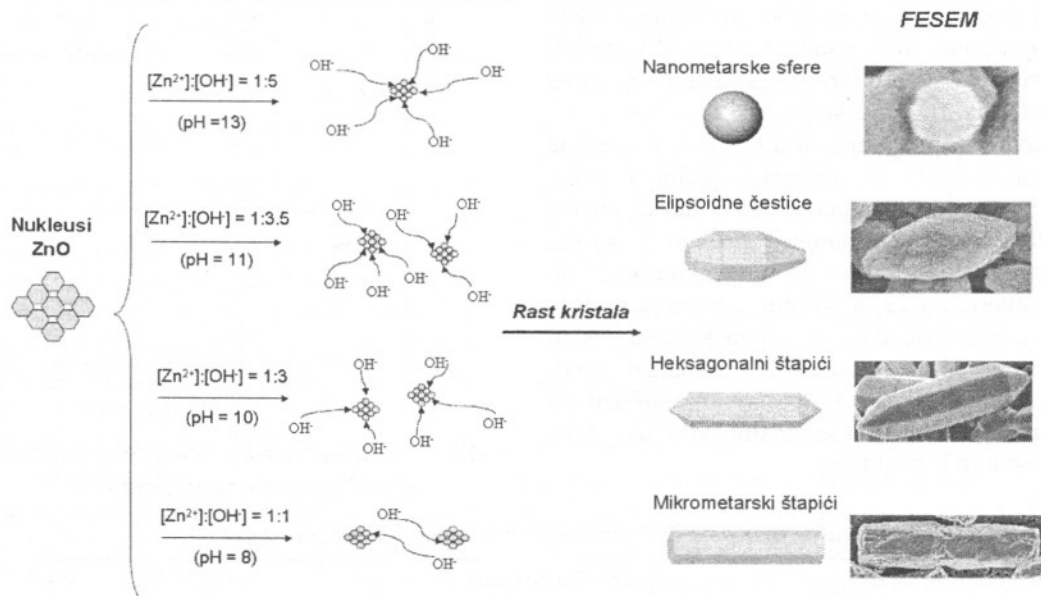
Uzorak	Stepen kristaliničnosti X_c , [%]	Veličina kristalita D , [nm]			Parametri jedinične ćelije [Å]
		[100]	[010]	[002]	
ZnO8	80.0	45	36	35	$a=b=3.2465$; $c=5.2030$
ZnO10	91.0	40	34	38	$a=b=3.2464$; $c=5.2019$
ZnO11	80.0	33	27	29	$a=b=3.2431$; $c=5.1980$
ZnO13	93.0	30	40	35	$a=b=3.2420$; $c=5.1971$



Slika 2 - FESEM mikrografije ZnO prahova sintetisanih hidrotermalnim procesiranjem.

FESEM. Na slici 2 prikazana je morfologija čestica ZnO prahova sintetisanih hidrotermalnim procesiranjem. Može se uočiti da prah ZnO8 sadrži štapičaste čestice mikrometarskih dimenzija, površina čestica je hrapava, a ivice su uglavnom geometrijski nepravilnog oblika. Raspodela veličina čestica je neuniformna; čestice su dužine od 1.4 do 7.1 μm , dok je širina čestica između 0.3 i 1.7 μm . Prach ZnO10 sadrži

čestice heksagonalno-prizmatične morfologije, sa glatkim površinama i krajevima u obliku heksagonalnih piramida. Čestice su uglavnom uniformne, širine od oko 200 nm i dužine između 1 i 2 μm . Prach ZnO11 sadrži čestice elipsoidnih oblika srednjeg dijametra oko 200 nm i srednje dužine oko 500 nm. Prach ZnO13 sadrži uniformne sferične čestice srednjeg dijametra oko 50 nm



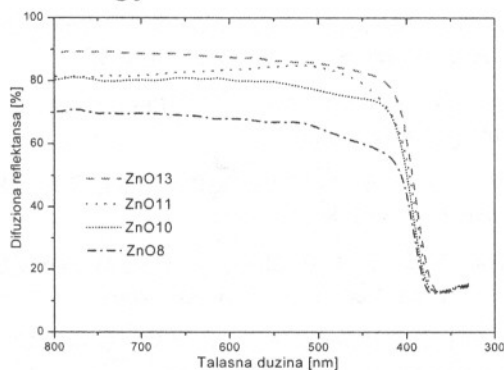
Slika 3 - Šematski prikaz rasta kristala ZnO u zavisnosti od molskog odnosa $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{OH}^-]$ polaznog rastvora potvrđen FESEM mikrofotografijama (segmenti prikazani na desnoj strani slike).

Mehanizam rasta kristala. Prikazani XRD i FESEM rezultati potvrđuju da se cink oksidni nanostrukturni kristaliti mogu hidrotermalnim procesiranjem "organizovati" u čestice različite morfologije i dimenzija jednostavnim podešavanjem molskog odnosa $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{OH}^-]$ dok reakciona temperatura i vreme ostaju konstantni. Na osnovu prikazanih rezultata i poznate činjenice da u alkalnim rastvorima OH^- joni imaju ključnu ulogu u kontroli rasta različitih kristalnih ravni [22], na slici 3 prikazali smo mogući mehanizam rasta čestica ZnO pripremljenih setom HT procesiranja sa molskim odnosom $[\text{Zn}^{2+}]:[\text{OH}^-]$ od 1:1 (ZnO8) do 1:5 (ZnO13).

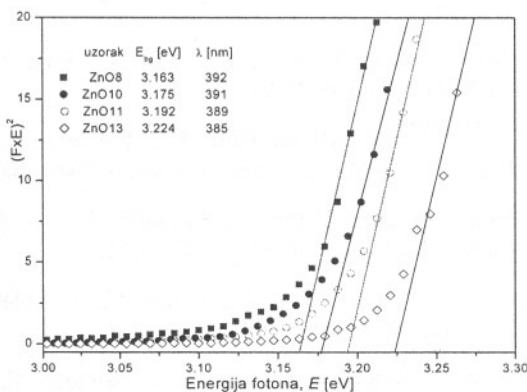
UV-Vis DRS. Uticaj promene srednje veličine i morfologije čestica ZnO na funkcionalnost ispitali smo posredstvom optičkih svojstava, tačnije, merili smo apsorpciju i izračunali vrednosti energetskih procepa na osnovu snimljenih UV-Vis difuzionih refleksionih spektara. Svi UV-Vis DRS prikazani na slici 4 pokazuju karakteristične refleksione krive sa apsorpcionim granicama na oko 380 nm, ali sa očiglednom razlikom u količini reflektovane (tj. apsorbovane) svetlosti u vidljivoj oblasti. Prach ZnO8, sa mikrometarskim štapičastim česticama, pokazuje najniži procenat refleksije, oko 70 %, u poređenju sa submikrometarskim (ZnO10 i ZnO11, oko 80 %) i nano-

metarskim (ZnO13, oko 90 %) prahovima. Razlika u R [%] u vidljivom delu spektra može se objasniti dužim optičkim putem za transport svetlosti kroz mikrometarske čestice (ZnO8) nego kroz submikrometarske i nanometarske (ZnO10, ZnO11 i ZnO13), što rezultuje većim apsorpcionim kapacitetom [23]. Prema tome, apsorpcioni kapacitet cink oksidnih prahova raste sa povećanjem srednje veličine čestica. Osim razlike u platou R [%], uočeno je da promena u srednjoj veličini čestica i njihovoj morfologiji dovodi i do pomeraja apsorpcionih krivih prema većim talasnim dužinama (crveni pomeraj). Da bi kvantifikovali ove vrednosti koristili smo Kubelka-Munk metod i izračunali vrednosti energetskih procepa, E_{bg} [eV]. Difuziona reflektansa R je povezana sa Kubelka-Munk funkcijom $F(R)$ preko jednačine $F(R) = (1 - R)^2/2R$. Nakon izračunavanja $F(R)$ konstruiše se grafik $[F(R) \times E]^2$ u funkciji energije [eV]. Vrednost E_{bg} se određuje sa grafika, direktnom ekstrapolacijom linearnog dela krive na $[F(R) \times E]^2 = 0$; kao što je prikazano na slici 5, vrednosti određene za prahove ZnO pripremljene hidrotermalnim procesiranjem su: ZnO8 — 3.16 eV, ZnO10 — 3.18 eV, ZnO11 — 3.19 eV, i ZnO13 — 3.22 eV. Prema tome, može se reći da sa promenom srednje veličine čestica i morfologije dolazi do crvenog pomeraja od 0.06 eV za vrednosti E_{bg} .

Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da svi sintetisani cink oksidni prahovi, iako imaju istu kristalnu strukturu, visok stepen kristaliničnosti, iako su izgrađeni od nanometarskih kristalita, pokazuju različite optičke karakteristike u zavisnosti od toga kako su kristaliti formirali čestice tj. od njihovih dimenzija i morfologije.



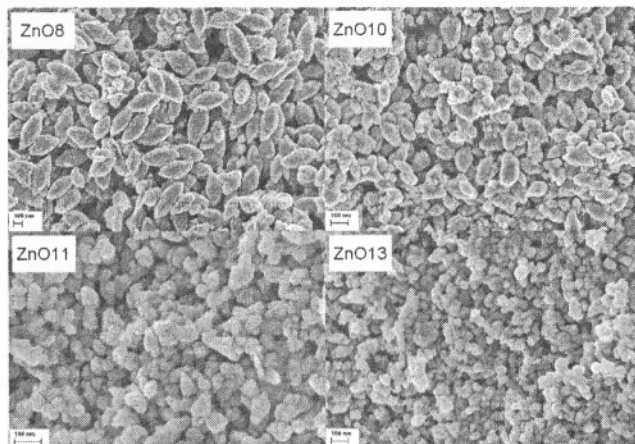
Slika 4 – UV-Vis DRS hidrotermalno procesiranih ZnO prahova.



Slika 5 – Kubelka-Munk krive hidrotermalno procesiranih ZnO prahova.

Da bi pokazali u kojoj je meri HT procesiranje pogodno za kreiranje čestica različitih morfologija, ZnO je sintetisan iz istih prekursora metodom ultrazvučnog procesiranja. (Treba naglasiti da je osnovna karakteristika ultrazvučnog procesiranja postojanje

akustičnih kavitacija; to podrazumeva formiranje, rast i imploziju mehurića gasa u tečnosti. Tokom implozije mehurića u tečnosti dolazi do lokalnog zagrevanja i do 5000 °C (formiranje tzv. hot spot-ova), pritiska od oko 1000 bar-a, a brzina grejanja i hlađenja je oko 10^{10} K/s.) Nakon UZ procesiranja urađena je XRD analiza prahova, rezultati su pokazali da su svi prahovi monofazni, da im je kristalna struktura heksagonalna, vurtitnog tipa, sa visokim stepenom kristaliničnosti i nanometarskim kristalinitima. Na slici 6 prikazana je morfologija čestica ZnO prahova sintetisanih UZ procesiranjem. Može se uočiti da prah ZnO8 sadrži uglavnom uniformne elipsoidne čestice submikrometarskih dimenzija. Prahovi ZnO10 i ZnO11 sadrže čestice nepravilnih geometrijskih oblika, dimenzija do 200 nm. Prah ZnO13 sadrži sferoidne čestice srednjeg dijametra manjeg od 100 nm. Upoređivanjem FESEM mikrografija ZnO uzoraka sintetisanih HT i UZ procesiranjem može se uočiti značajna razlika u morfologiji koja je posledica različitog mehanizma rasta kristala. Hidrotermalna metoda je omogućila da se, iako u nestacionarnim uslovima, tokom 72 h procesiranja, u reakcionim sistemima postepeno unosi energija neophodna za formiranje čestica uređenih geometrijskih oblika sa dimenzijama i do nekoliko mikrometara. U drugom slučaju, ultrazvučnim procesiranjem je u reakcionim sistemima uneta velika količina energije koja je omogućila sintezu ZnO u kratkom vremenskom periodu ali je sprečavala rast čestica, čija je geometrija određena formiranjem kavitacija. Na osnovu statističke termodinamike poznato je da kinetika rasta kristala, a samim tim i morfologija čestica, zavisi od prirode materijala i spoljašnjih uslova rasta tj. eksperimentalnih parametara. Na prikazanim primerima je očigledno da se sa dve metode različite po energiji unetoj u sistem, mogu sintetisati ZnO prahovi iste kristalne strukture, stepena kristaliničnosti i veličine kristalita, ali različite morfologije. Na ovaj način je još jednom istaknut značaj izbora metode procesiranja za kreiranje željenih morfologija a time i funkcionalnih karakteristika materijala.



Slika 6 – FESEM mikrografije ZnO prahova sintetisanih ultrazvučnim procesiranjem.

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu opisane su dve metode procesiranja prahova cink oksida, hidrotermalno i ultrazvučno. U oba slučaja sintetisani su monofazni ZnO prahovi, heksagonalne vurtitne strukture, visokog stepena kristaliničnosti i sa nanometarskim kristalinitima. Pokazano je da hidrotermalno procesiranje omogućava da se promenom molskog odnosa $[Zn^{2+}]/[OH^-]$ reakcionog sistema kreiraju željene morfologije i dimenzije čestica; variranjem

$[Zn^{2+}]:[OH^-]$ od 1:1, 1:3, 1:3.5, do 1:5, sintetisane su čestice u formi neuređenih mikrometarskih štapića, uređenih heksagonalnih štapića mikrometarskih oblika sa piramidalnim završecima, submikrometarskih elipsoidalnih čestica i nanometarskih sfera, tim redom.

Uočeno je da promene u morfologiji i srednjoj veličini čestica ZnO dovode do značajnih promena u funkcionalnosti, tačnije apsorpciji vidljive svetlosti. Pokazano je da štapićaste čestice mikrometarskih dimenzija apsorbuju do 20 % više vidljive svetlosti nego sferične čestice nanometarskih dimenzija, što predstavlja značajno poboljšanje optičkih karakteristika.

U slučaju ultrazvučnog procesiranja formirane su submikrometarske elipsoidne i nanometarske sferoidne čestice. Rast čestica i formiranje štapićastih geometrijskih formi onemogućeno je velikom energijom koja se unosi u reakcioni sistem preko akustičnih kavitacija.

Konačno, može se reći da je hidrotermalna sinteza, osim što omogućava dizajniranje morfologije i srednje veličine čestica, samim tim i funkcionalnosti, takođe pogodna s obzirom da je jednostavna, ekonomična i ekološki prihvatljiva.

5. ZAHVALNOST

Ova istraživanja su urađena u okviru projekta III45004 Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] Alivisatos A.P., *Science* Vol. 271, p. 933, 1996.
- [2] Xia Y., Yang P., Sun Y., Wu Y., Mayers B., Gates B., Yin Y., Kim F., Yan H., *Adv. Mater.* Vol. 15, p. 353, 2003.
- [3] Zhang J., Sun L., Yin J., Su H., Liao C., Yan C., *Chem. Mater.* Vol. 14, p. 4172, 2002.
- [4] Geng J., Lu D., Zhu J., Chen H., *J. Phys. Chem. B* Vol. 110, p. 13777, 2006.
- [5] Zhu B.L., Xie C.S., Wang A.H., Zeng, D.W.; Song W.L., Zhao X.Z., *Mater. Lett.* Vol. 59, p. 1004, 2005.
- [6] Zhou Q.F., Sharp C., Cannata J.M., Shung K.K., Feng G.H., Kim E.S., *Appl. Phys. Lett.* Vol. 90, p. 113502, 2007.
- [7] Saito S., Miyayama M., Koumoto K., Yanagida H., *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 68, p. 40, 1985.
- [8] Shen G., Bando Y., Lee C.J., *J. Phys. Chem. B* Vol. 109, p. 10578, 2005.
- [9] Wan Q., Lin C.L., Yu X.B., Wang T.H., *Appl. Phys. Lett.* Vol. 84, p. 124, 2004.
- [10] Kong Y.C., Yu D.P. Zhang B., Fang W., Feng S.Q., *Appl. Phys. Lett.* Vol. 78, p. 407, 2001.
- [11] Lai M.H., Tubtimtae A., Lee M.W., Wang G.J., *Int. J. Photoenergy*, p. 497095, 2010.
- [12] QiuHong M., Shengyu F., Guangzhao D., *Polym. Compos.* Vol. 28, p. 125, 2007.
- [13] Zhang L., Ding Y., Povey M., York D., *Prog. Nat. Sci.* Vol. 18, p. 939, 2008.
- [14] Demir M.M., Munoz-Espi R., Lieberwirth I., Wagner G., *J. Mater. Chem.* Vol. 16, p. 2940, 2006.
- [15] Tokumoto M.S., Briois V., Samntilli C.V., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* Vol. 26, p. 547, 2003.
- [16] Milosevic O., Jordovic B., Uskokovic D., *Mater. Lett.* Vol. 19, p. 165, 1994.
- [17] Dodd A., McKinley A., Tsuzuki T., Saunders M., *J. Nanopart. Res.* Vol. 10, p. 243, 2008.
- [18] JCPDS Card No. 36-1451 (ZnO), International Center for Diffraction Data.
- [19] Garvey R.G., LSUCRIPC, Least squares unit-cell refinement with indexing on the personal computer. *Powder Diffr.* B1(1), p. 114, 1986.
- [20] Klug H.P., Alexander L.E., *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials* (1st ed.), Wiley, New York, 1954, (Chapter 9).
- [21] Rusu V.M., Ng C.-H., Wilke M., Tiersch B., Fratzl P., Petera M.G., *Biomaterials*, Vol. 26, p. 5414, 2005.
- [22] Wu W.-Y., Kung W.-Y., Ting J.-M., *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 94 (No 3), p. 699, 2011.
- [23] Liu S., Li C., Yu J., Xiang Q., *Cryst. Eng. Comm.* Vol. 13, p. 2533, 2011.

SUMMARY**TAILORING MORPHOLOGY AND PARTICLE SIZE OF ZnO POWDERS**

Different ZnO powders synthesis methods as well as possibilities to obtain particles with controlled morphology and average particle size from micro- to nano-level were discussed. Two synthesis methods were applied, low-temperature hydrothermal (HT) and ultrasound processing (UZ). Morphology and average particle size were tailored by adjusting of initial solution $[Zn^{2+}]/[OH]$ molar ratio. Particles agglomeration is suppressed by polyvinylpyrrolidone (PVP). Synthesized powders were characterized by X-ray diffraction method (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS). Considering FESEM micrographs the ZnO particles growth mechanism depending on initial solution $[Zn^{2+}]/[OH]$ molar ratio is proposed. Furthermore, influence of average particle size and morphology on ZnO optical properties is studied; it is observed that both average particle size and morphology affect visible light absorption (%) as well as shift of E_{bg} (eV).

Key words: ZnO, Hydrothermal processing, Ultrasonic processing, Particles morphology, Average particle size.