

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА.

***Шалыпина А.Я., *Полякова Л.А., *Запорожец М.А., **Хохлов Э.М., *Губин С.П.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии Наук (ИОНХ РАН), Москва, Россия

** Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва

***Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ), Москва, Россия

E-mail: anastasya-g@list.ru

В настоящее время привлекательным и перспективным является получение материалов обладающих как магнитными, так и полупроводниковыми свойствами. Интересными объектами являются наночастицы: core/shell и ферриты на основе оксида цинка, поскольку при переходе в наносостояние оксид такого состава обладает уникальными оптоэлектронными свойствами (наблюдается сдвиг полосы поглощения в коротковолновую область, увеличение ширины запрещенной зоны и интенсивная люминесценция в УФ-области).

В настоящей работе осуществлен низкотемпературный синтез наночастиц $ZnFe_2O_4$ последовательной обработкой наночастиц ZnO смесью хлоридов железа II и III в щелочной среде. В случае обработки наночастиц магнетита изопропильным раствором ацетата цинка, а затем гидроксидом калия в изопропанолу получены core/shell наночастицы Fe_3O_4/ZnO .

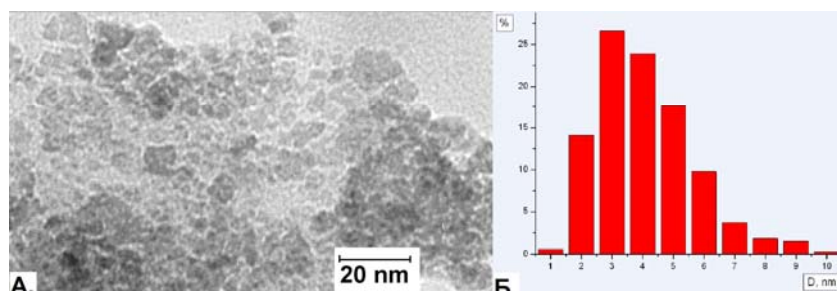


Рис. 1. а) Электронно-микроскопическое изображение образца $ZnFe_2O_4$
б) Гистограмма распределения наночастиц $ZnFe_2O_4$

Согласно данным ПЭМ (рис.1 а) наночастицы $ZnFe_2O_4$ располагаются изолированно друг от друга, имеют сферическую форму и узкое распределение по размерам. Средний размер наночастиц составил 4 - 5 нм (рис.1 б).

Исследование фазового состава проводили для двух образцов: исходных наночастиц, полученных при комнатной температуре, и прокаленных наночастиц при температуре $600^{\circ}C$. Анализ показал, что образцы однофазные и имеют кубическую структуру (пр. гр. $Fd\bar{3}m$, $a = 8,416$; JCPDS 77-0011). После прокаливания фазовый состав не меняется, пики становятся узкими и отчетливыми. После сопоставления пиков с базой данных JCPDS оказалось, что структура наночастиц соответствует структуре стандартного поликристаллического феррита $ZnFe_2O_4$. Средние размеры наночастиц, рассчитанные по формуле Дебая-Шерера, составили для $ZnFe_2O_4$ при комнатной температуре 2 нм, и прокаленных наночастиц феррита цинка – 12 - 14 нм.

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показано, что

наночастицы $ZnFe_2O_4$ ферромагнитны. На спектрах ЭПР не было обнаружено гистерезиса микроволнового поглощения, свидетельствующего о существовании остаточной намагниченности. Наночастицы достаточно малы и не образуют больших агломератов, поэтому, они суперпарамагнитны при комнатной температуре.

На рис.2 (а, б, в, г) представлены микрофотографии и гистограммы распределения наночастиц Fe_3O_4/ZnO по размерам. Рисунок 5.а показывает светлопольное электронно-микроскопическое изображение полученного образца. На изображении наблюдаются крупные наночастицы (20 - 30 нм) (рис. 2 а, б), имеющие светлый контраст, которые состоят из более мелких наночастиц (2 – 4 нм) с темным контрастом. Более мелкие наночастицы покрыты слоем, имеющим меньшую рассеивающую способность (рис. 2 б).

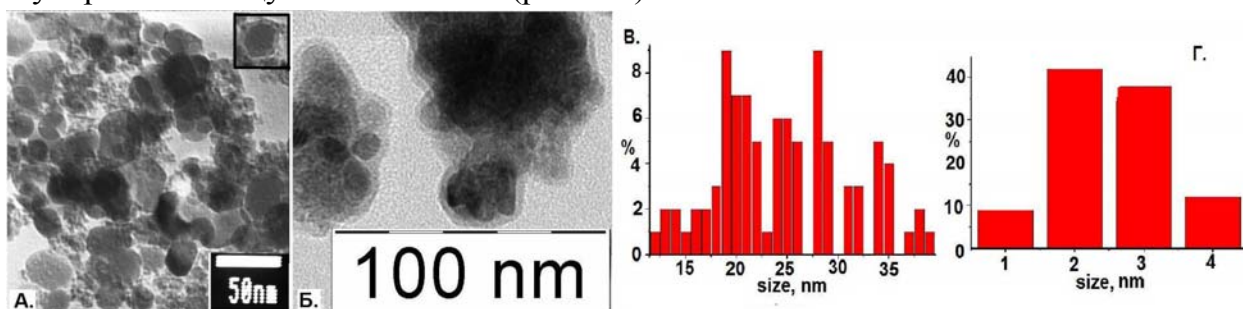


Рис. 2. а, б) а, б) Электронно-микроскопическое изображение образца Fe_3O_4/ZnO

в, г) Гистограмма распределения крупных и мелких наночастиц, соответственно

Для подтверждения структуры core/shell и наличие оболочки из оксида цинка были проведены исследования методами РФА и фотолюминесценции (ФЛ).

Анализ рентгенограммы показал наличие в образце наличие двух фаз: магнетита (JCPDS 19-0629, параметры решетки: кубическая, $a = 8,396$) и оксида цинка (JCPDS 26 – 1136 с параметрами решетки: гексагональная, $a = 3,249$, $b = 5,205$). Рассчитав размер наночастиц по полуширине пиков, получили значения равные 8 – 9 нм.

Для возбуждения люминесценции дисперсии наночастиц Fe_3O_4/ZnO в изопропанол, использовались светодиоды УФ диапазона UVTOP275PW-TO39 и UVTOP310PW-TO39, производства НПК «ПЛАНАР», работавшие в режиме непрерывного излучения с длинами волн 275 нм и 310 нм и выходной мощностью $\approx 0,4$ мВт.

Анализ полученных УФ спектров для ZnO и Fe_3O_4/ZnO показал, что пик при 310 нм соответствует рассеянному излучению УФ – диода, пик при 375 нм – квантово-размерному пику наночастиц ZnO , а широкий пик $\approx 590 \pm 50$ нм – рекомбинационному свечению, обусловленному поверхностными дефектами нанокристаллов. Также доказательством оксида цинка на поверхности магнетита служит свечение образца в ультрафиолетовой лампе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 08-03-00681) и программы Фундаментальных исследований президиума РАН 20П10 и ОХ 2.3.