

Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова
Факультет наук о материалах
Лаборатория неорганического материаловедения



Синтез нанопорошков оксида цинка легированных железом и литием

Работа на конкурс им. чл.-корр. РАН Н. Н. Олейникова
студента 2 курса:
Шестакова Михаила

Научный руководитель:
Аспирант 1-го года ФНМ Соколов П.С.

Москва
2007

Содержание

1. Введение.....	3
2.Экспериментальная часть.....	4
2.1. Общая схема синтеза.....	4
2.2. Синтез гидроксокарбоната цинка (ГКЦ).....	5
2.3. Получение солевого композита $[\text{ZnOH}]_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$	5
2.4. Синтез порошков и наностержней ZnO допированных Fe и кодопированных Li	6
3.1 Результаты анализа солевого предшественника (ГКЦ).....	7
3.2 Результаты анализа полученных оксидных образцов.....	8
3.2.1 Растровая микроскопия.....	8
3.2.2 Просвечивающая микроскопия	9
3.2.3 Рентгенофазовый анализ.....	10
3.2.4 Элементный анализ.....	11
3.2.5 Измерение магнитных свойств.....	13

1. Введение.

В последние годы наблюдается возрастающий интерес к наноматериалам на основе оксида цинка [1, 2]. Оксид цинка это уникальный функциональный полупроводниковый материал с широкой запрещенной зоной (3.37 эВ) и большой энергией связи экситона (60 мэВ).

Квазиодномерные структуры на основе оксида цинка являются многообещающим материалом для наноэлектроники [3]. Ранее был разработан метод синтеза высокодисперсного оксида цинка из гидроксокарбоната цинка (ГКЦ) с использованием солевой матрицы NaCl, которая играет роль среды для роста наночастиц и способствует их пространственному разделению [4, 5]. Такая синтетическая методика позволяет контролируемым образом проводить допирование наноматериалов различными элементами. Легирование оксида цинка различными элементами позволяет модифицировать его функциональные свойства. В частности, введение допирующих элементов оказывает влияние на магнитные (Fe) и транспортные (Li) свойства конечного оксидного материала, что делает такие материалы перспективными для спинтроники [6]. Состав солевой матрицы и режим высокотемпературной обработки играют ключевую роль в образовании, росте и морфологии наночастиц и наностержней ZnO [7, 8].

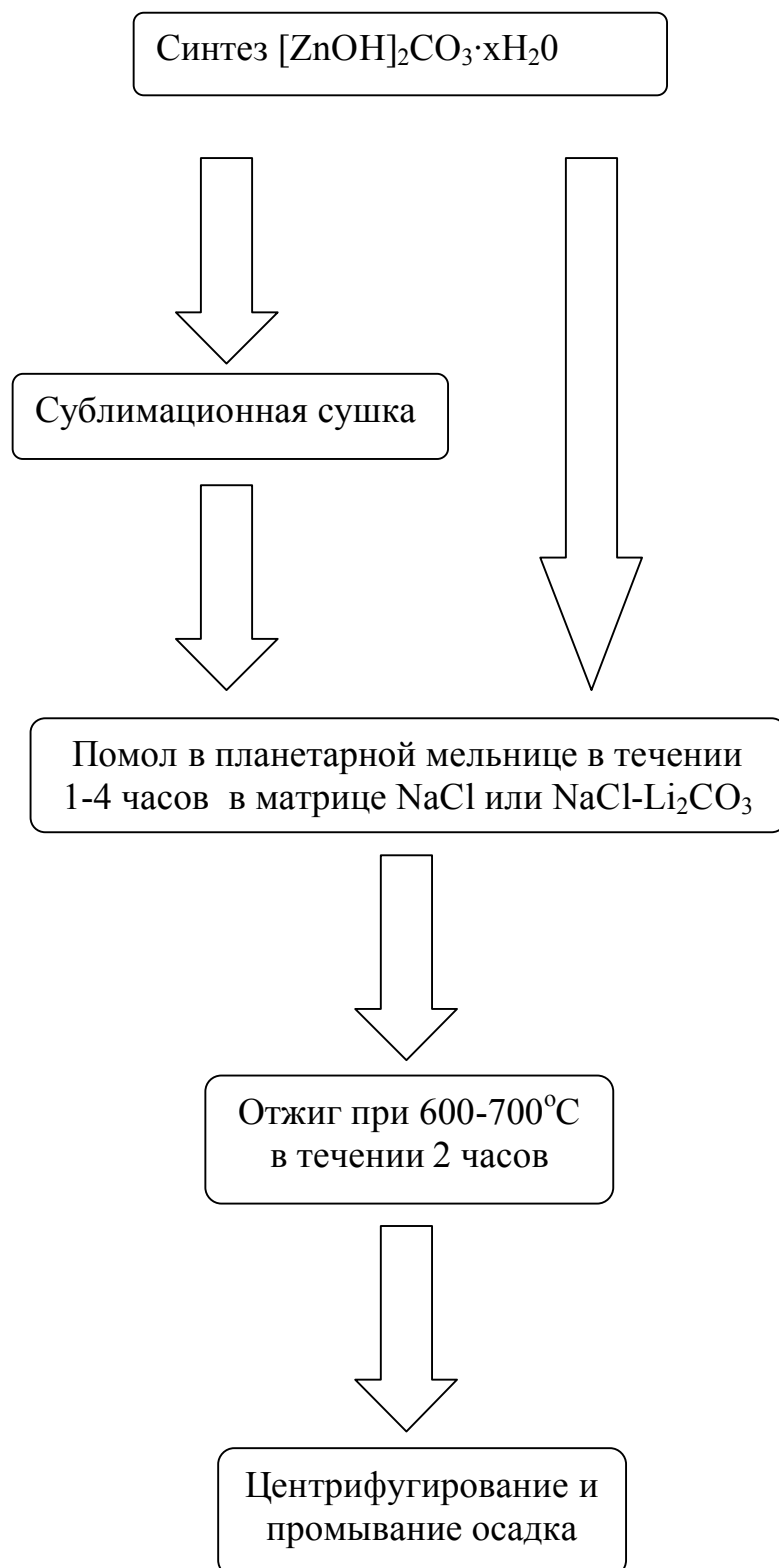
Целью данной работы является синтез оксидных нанопорошков на основе оксида цинка, легированного железом и литием, исследование поведения ионов железа и лития в кристаллической структуре оксида цинка, их влияние на функциональные свойства.

Работа выполнена в лаборатории неорганического материаловедения кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ.

2. Экспериментальная часть.

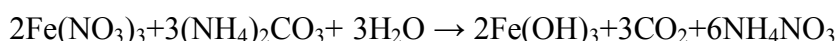
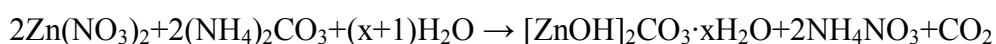
2.1. Общая схема синтеза.

Общая схема синтеза ZnO, допированного железом и литием:



2.2. Синтез гидроксокарбоната цинка (ГКЦ)

Синтез гидроксокарбоната цинка проводили осаждением из водного раствора нитрата цинка ($Zn(NO_3)_2$ 0.5 М водный раствор) избытком раствора карбоната аммония ($(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$ 2 М водный раствор) с последующим сублимационным обезвоживанием осадка. Раствор нитрата цинка получали растворением навески крупнокристаллического ZnO (реактив категории ОСЧ) в концентрированной азотной кислоте (ОСЧ). Растворы сливали при интенсивном перемешивании. Свежеполученный осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера. Промывали большим количеством дистиллированной воды. При этом протекали процессы, которые можно описать схемой:



Получившийся осадок гидроксокарбоната цинка замораживали жидким азотом и проводили сублимационное обезвоживание в лабораторном сублиматоре.

После сублимационной сушки продукт хранили в герметичных пластиковых контейнерах в эксикаторе с притертой крышкой при комнатной температуре. Гидроксокарбонат цинка допированный и недопированный железом визуально представлял собой очень рыхлый и легколетучий порошок желтоватого цвета с очень низкой насыпной плотностью.

2.3. Получение солевого композита $[ZnOH]_2CO_3 \cdot xH_2O/NaCl$

Выбор состава состава солевых матриц и диапазона температур для исследования был обусловлен тем, что именно в этих условиях из смесей ГКЦ– $NaCl$ формируются квазиодномерные наностержни оксида цинка [4]. Так же были изучены нанокompозиты с солевой матрицей $NaCl-Li_2CO_3$, где добавка карбоната лития позволяет получать наностержни ZnO легированные Li для улучшения их транспортных свойств.

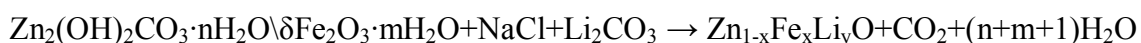
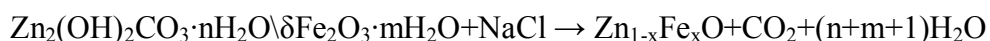
Смесь криохимически высушенного ГКЦ и $NaCl$ (или $NaCl-Li_2CO_3$) в весовом соотношении 1:20 (1:18:2) подвергали помолу в течение 1-4 часов в шаровых мельнице Pulverisette 5 Fritsch (с числом оборотов 700 в минуту). Помольные барабаны (контейнеры) представляли собой цилиндры с крышками из циркониевой керамики или агата. Помол происходил «в сухую» (без добавления растворителей) при комнатной температуре на воздухе. Производилось широкое варьирование условий помола солевых смесей.

При помолу в мельницах шарового планетарного типа происходит интенсивное перетирание загружаемых порошков между стенками барабана и помольными элементами. Взаимодействие это двух типов: первое, истирание порошка при трении шара о стенку контейнера, второе, поглощение энергии удара шара при его отрыве от одной стенки контейнера и ударе о другую (покрытую тонким слоем загруженного вещества). При помолу

происходит не только равномерное перемешивание ГКЦ с инертной солевой матрицей, но и интенсивное накачка получающегося композита структурными дефектами.

2.4. Синтез порошков и наностержней ZnO допированных Fe и кодопированных Li

После помола солевые композиты подвергали отжигу в алундовых тиглях в муфельной или трубчатой печи при температуре 600- 700°C в течение одного-двух часов, скорость нагрева составляла от 5°C/мин до 10°C/мин. При этом протекали реакции:



После завершения программы печь свободно охлаждалась до комнатной температуры. Отожженный солевой композит растворяли в дистиллированной воде. Получившийся непрозрачный желтоватый раствор осаждали на центрифуге (скорость оборотов 6 тыс/мин). Маточный прозрачный раствор над осадком декантировали и процедуру повторяли. После того как визуально осадок перерастал уменьшаться количественно, полноту отмыва наноматериала ZnO от солевой матрицы проверяли раствором азотнокислого серебра на ион Cl⁻. Процедуру декантации завершали при полном отсутствии качественной реакции.

Затем полученный порошок ZnO взбалтывали в небольшом количестве этилового спирта и количественно переносили его в чашку Петри и сушили при T=80°C. Далее проводили РФА, ПЭМ и РЭМ анализы полученных образцов.

Таблица образцов.

Индекс	Состав	Состав солевой матрицы	Время помола, ч.	Температура отжига, °C	Морфология
ZFM12	5%Fe	NaCl	4	700	нанопорошок
ZFM13	1%Fe	NaCl	4	700	нанопорошок
ZFM14	5%Fe+ Li	NaCl+Li ₂ CO ₃	4	700	ультродисперсный порошок
ZFM15	1%Fe+ Li	NaCl+Li ₂ CO ₃	4	700	ультродисперсный порошок
ZCH62	0% Fe+Li	NaCl+Li ₂ CO ₃	1	700	наностержни
ZCH63	0%Fe	NaCl	1	700	наностержни
ZCH68	1%Fe+ Li	NaCl+Li ₂ CO ₃	1	650	наностержни
ZCH69	3%Fe+ Li	NaCl+Li ₂ CO ₃	1	650	наностержни

Путем варьирования условий помола и режима высокотемпературного отжига были получены как высокодисперсные порошковые оксидные материалы, так и наностержни. 4.

3. Обсуждение результатов.

3.1 Результаты анализа солевого предшественника (ГКЦ).

По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ), не допированный гидроксокарбонат цинка состоит из множества нановолокон диаметром 50-60 нм и длиной более 10 мкм (рис.6).

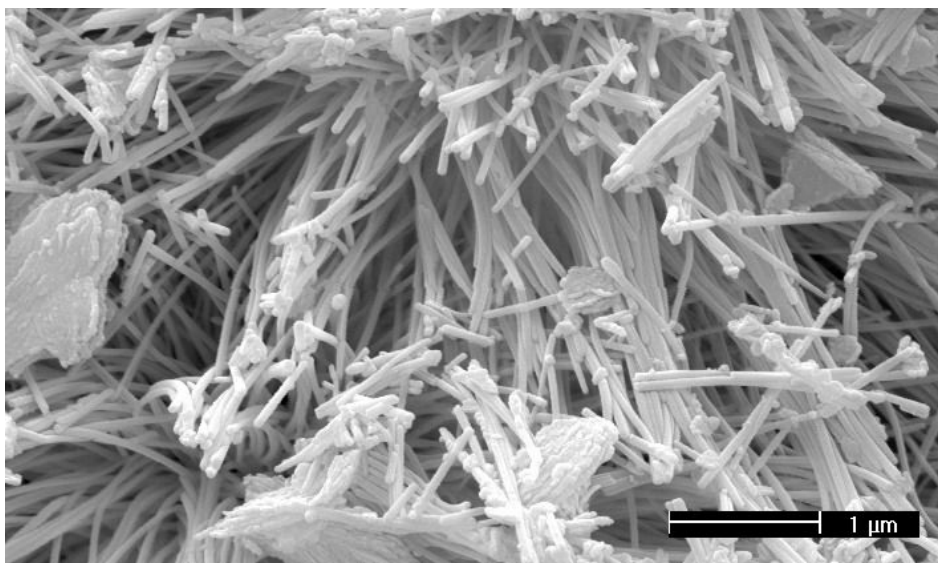
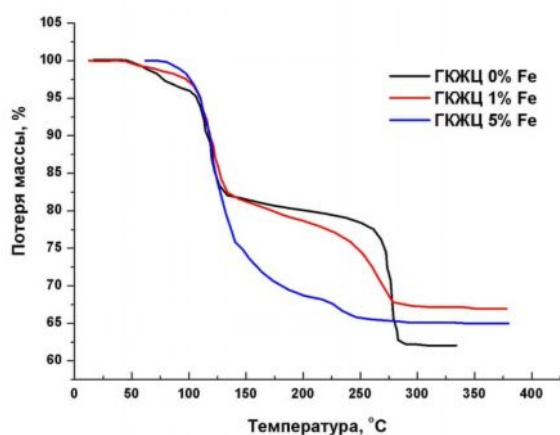


Рис. 6. Микроструктура ГКЦ.

ГКЦ это слабокристаллическое вещество переменного состава. Микроструктура ГКЦ цинка является хорошо воспроизводимой, и зависящей от условий сублимационной сушки. Данная стадия синтеза очень важна, что бы получить высокодисперсный безводный солевой предшественник. Микроструктура исходного гидроксокарбоната цинка и его взаимодействие с солевой матрицей оказывают существенное влияние на морфологию получающегося материала.

Результаты ТГА смесей состава $[\text{Zn}(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ при различном их

соотношении представлены на рис.



Разложение происходит диапазоне температур 130–300°C, при этом наблюдается потеря массы, обусловленная удалением химически связанной воды и разложением солевого прекурсора до нанокристаллического оксида цинка по реакции:

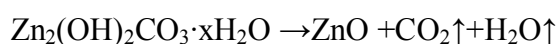


Рис. 7. Кривые потери массы образцов в ходе ТГА анализа.

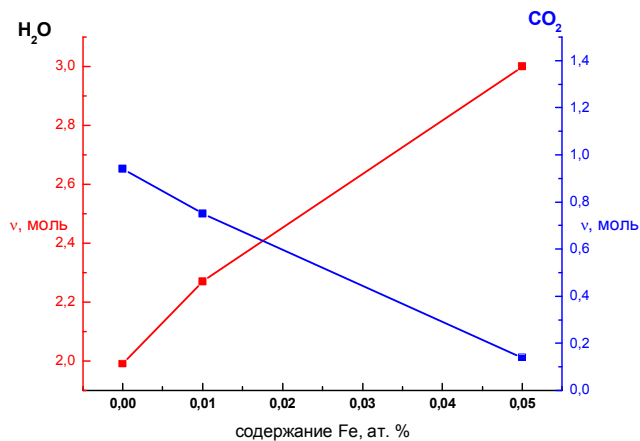


Рис. 8. Зависимость содержания H₂O и CO₂ от концентрации железа.

нагреве ГКЖЦ не происходит потери массы вплоть до температур 800°C.

Можно отметить двухстадийный характер разложения: на первой стадии происходит отщепление кристаллизационной воды, разложение гидроксидов, а на второй стадии разложение карбоната цинка. Из полученных данных можно сделать вывод, что при увеличении содержания гидроксида железа в прекурсоре уменьшается содержание CO₂ в [ZnOH]₂CO₃·xH₂O. При дальнейшем

3.2 Результаты анализа полученных оксидных образцов.

3.2.1 Растровая микроскопия

Порошки

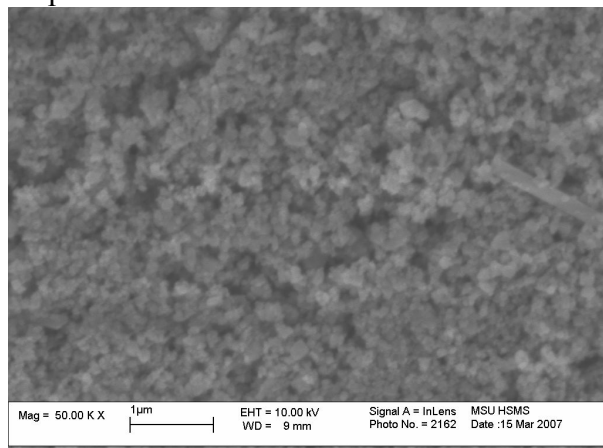


Рис. 9. Микроструктура ZFM12 (ZnO:5%Fe)

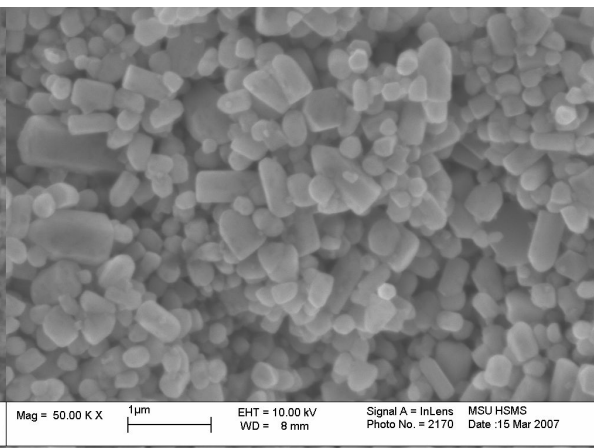


Рис. 10. Микроструктура ZFM14 (ZnO:5%Fe:0.1%Li)

Стержни

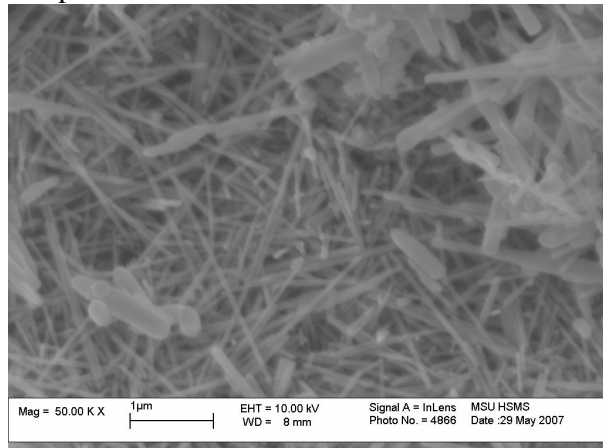


Рис. 11. Микроструктура ZCH 68 (ZnO:1%Fe:0.1%Li)

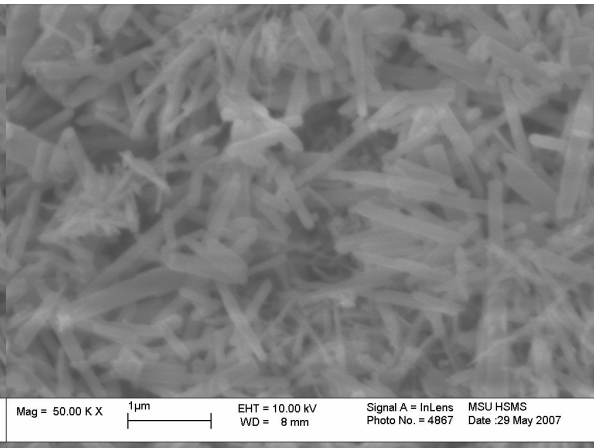


Рис. 12. Микроструктура ZCH 69 (ZnO:3%Fe:0.1%Li)

Как видно из приведенных фотографий, нанопорошки (ZFM12) легированного оксида цинка (с размером частиц 50-60 нм) получались при синтезе без использования добавки карбоната лития, т.е. при отжиге при температурах ниже расплава солевой матрице. Добавка карбоната лития (эвтектика с NaCl при $\sim 630^\circ\text{C}$) вызывает изотропный рост и агрегацию наночастиц (при этом размер кристаллитов по данным РГА анализа остается 40-50 нм). Средний размер частиц по данным РЭМ согласуется с размерами областей когерентного рассеяния.

В отдельных случаях (при подборе условий помола и режима отжига) рост наночастиц анизотропный. В результате образуются монодисперсные наностержни легированного оксида цинка (с диаметром стержня ~ 40 нм и длиной 0.5-2 мкм). Однако увеличение доли легирующей добавки вызывает сильный разброс по размеру и форме получаемых наночастиц, что может быть вызвано с одной стороны неравномерностью помола, так и неравномерностью распределения допантов.

3.2.2 Просвечивающая микроскопия

Порошки

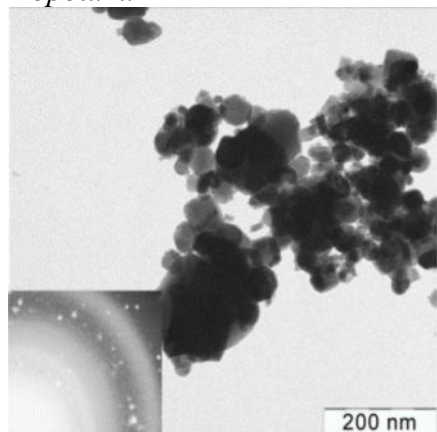


Рис. 12. ПЭМ микрофотография ZFM12

Можно отметить, что в порошке ZFM 12 присутствуют как частички гексагональной и кубической формы с размерами 40-50 нм, так и частицы сложной формы с размерами более 100 нм.

Наностержни

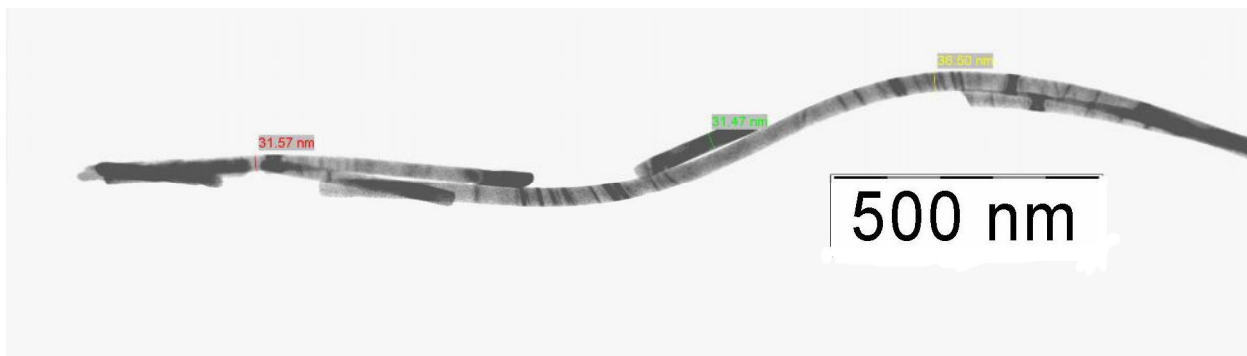


Рис. 14. ПЭМ микрофотография наностержней ZnO полученных методом термического роста из солевых матриц (ZCH 62 ZnO:Li)

Стержни имеют сплошную структуру. На фотографии видно, что наностержни имеют строго цилиндрическую форму (круглые в сечении, и имеют один диаметр по всей длине). Окончания у наностержней округлой формы, радиус «шапочки» близок к радиусу стержня. Интересно отметить, что стержни относительно гибкие, под лучом электронов («при освещении» одного из их концов), из-за локальной зарядки поверхности происходит их изгиб (оксид цинка пьезоэлектрик). Так же присутствует в образце некоторое количество «обломков» стержней (грань слома гладкая и перпендикулярна оси симметрии).

3.2.3 Рентгенофазовый анализ

Полученные образцы представляют собой порошки высокой степени кристалличности. Присутствие возможных посторонних фаз по данным РФА зафиксировано не было (в отдельных случаях иногда присутствовали рефлексы примеси NaCl). Все дифракционные пики были индцированы как ZnO с вюрцитной (гексагональной) структурой в хорошем согласии с карточкой [36-1451] базы JCPDS (цинкит, пространственная группа $P 6_3/mmc$). Наблюдается смещение положения центров пиков при увеличении уровня легирования железом.

Оценка размеров областей когерентного рассеяния по формуле Дебая-Шеррара (3.3) для пиков hkl (100, 002, 101) образцов сведены в таблицу (нм):

Индекс	<100>	<002>	<101>
ZFM12	42	42	40
ZFM13	47	50	47
ZFM14	57	61	58
ZFM15	55	58	57
ZCH62	32	44	36
ZCH63	40	47	45
ZCH68	70	78	63
ZCH69	40	62	44

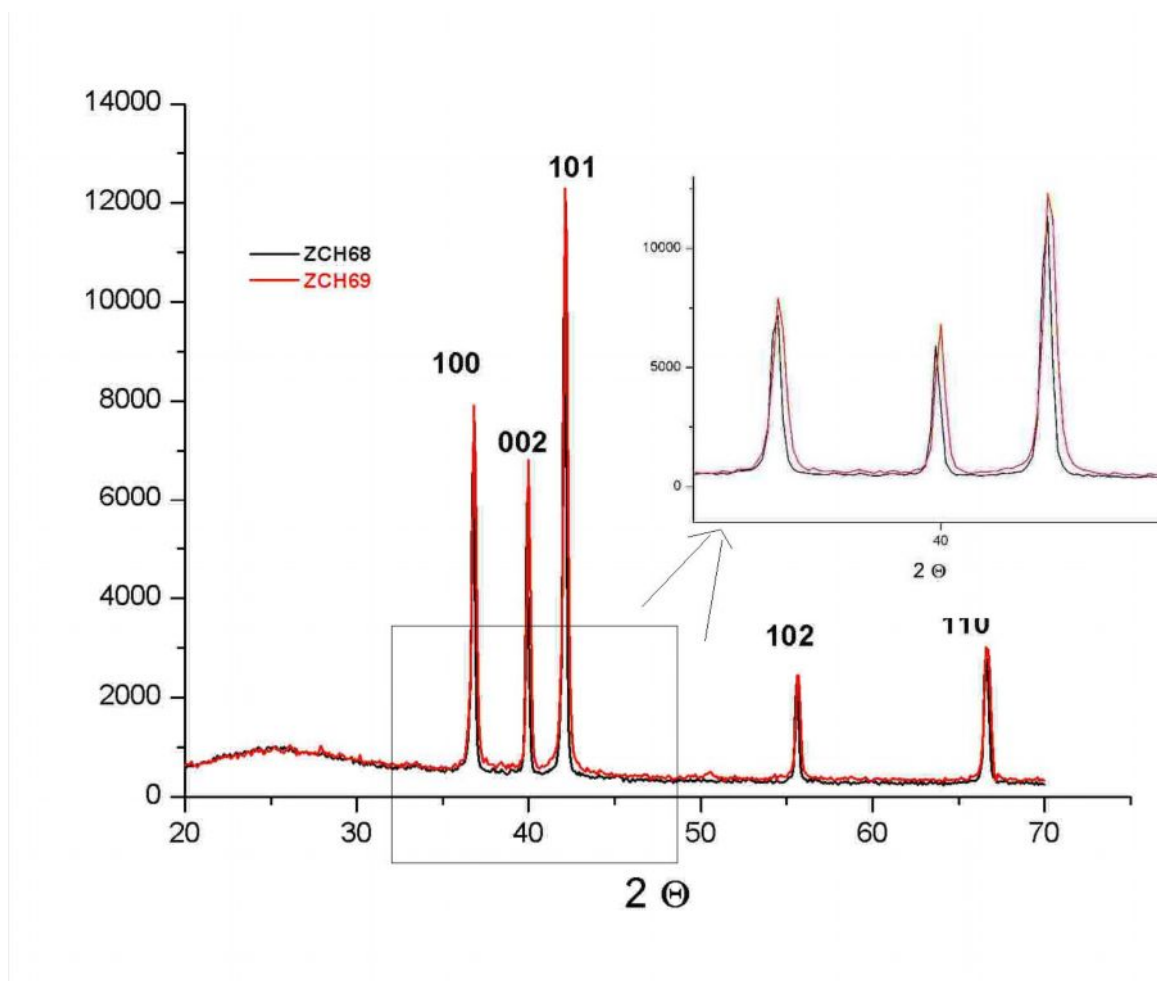


Рис. 15 РФА порошков ZnO, допированных Fe (1%, 3%)

3.2.4 Элементный анализ

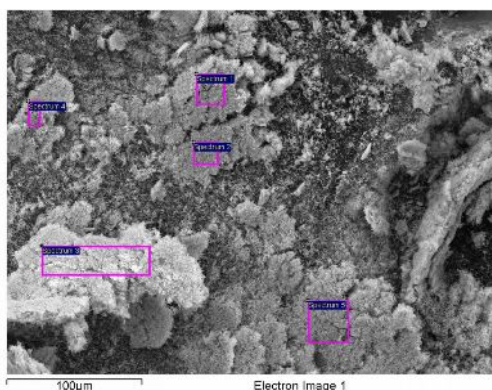
Ниже приведены результаты атомно-абсорбционной спектроскопии для образцов серии ZFM 12-14 (нано и субмикронные порошки).

Индекс	Способ получения	Номинальное содержание Fe в ГКЖЦ	Фактическое содержание по ААС	
			Fe, масс. %	Li, масс. %
ZFM 12	Помол с NaCl	5%	4.77	—
ZFM 13	Помол с NaCl	1%	1.24	—
ZFM 14	Помол с NaCl:Li ₂ CO ₃	5%	6.15	0.12
ZFM 15	Помол с NaCl:Li ₂ CO ₃	1%	1.66	0.14

По данным результатам можно сделать вывод, что при помоле в солевой матрице с участием карбоната лития, последний определяется в конечном оксидном порошке в составе 0.1% (весовой).

Для образцов ZCH68, ZCH69 (наностержни) был проведен EDX (PCMA, локальный рентгеноспектральный анализ). Данный метод не позволяет количественно фиксировать наличия Li в анализируемой пробе.

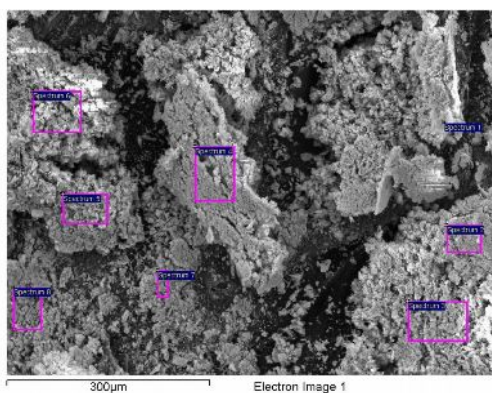
Видно, что все анализируемые элементы распределены по поверхности пробы достаточно равномерно, что говорит об однофазности данных образцов.



область анализа	Fe	Zn	O
спектр 1	0.52	48.39	50.39
спектр 2	0.52	48.27	50.42
спектр 3	0.47	48.70	50.32
спектр 4	0.51	48.00	50.49
спектр 5	0.53	48.14	50.48
средняя величина	0.51	48.30	50.42
стандартное отклонение	0.02	0.27	0.07

Рис. 16а. Данные локальной рентгеноспектроскопии для ZCH68

Все приведенные результаты в таблице в атомных %. Содержание кислорода подгонялось под содержание элементов в пробе (нормализовано).



область анализа	Fe	Zn	O
спектр 2	1.59	45.86	51.12
спектр 3	1.55	45.27	51.32
спектр 4	1.30	47.72	50.54
спектр 5	1.42	45.82	51.16
спектр 6	1.33	43.49	51.95
спектр 7	1.44	45.13	51.38
спектр 8	1.38	44.75	51.52
средняя величина	1.43	45.43	51.28
стандартное отклонение	0.11	1.28	0.43

Рис. 16б. Данные локальной рентгеноспектроскопии для ZCH69

Все приведенные результаты в таблице в атомных %. Содержание кислорода подгонялось под содержание элементов в пробе (нормализовано).

Относительное содержание Fe по результатам данного метода несколько занижено по сравнению с номинальным (закладываемым) содержанием Fe в солевом предшественнике, и так же меньше чем по данным ААС для образцов серии ZFM (все образцы готовились в примерно одинаковых условиях из одних и тех же солевых предшественников).

3.2.5 Измерение магнитных свойств

Для изучения магнитных свойств использовали «весы Фарадея».

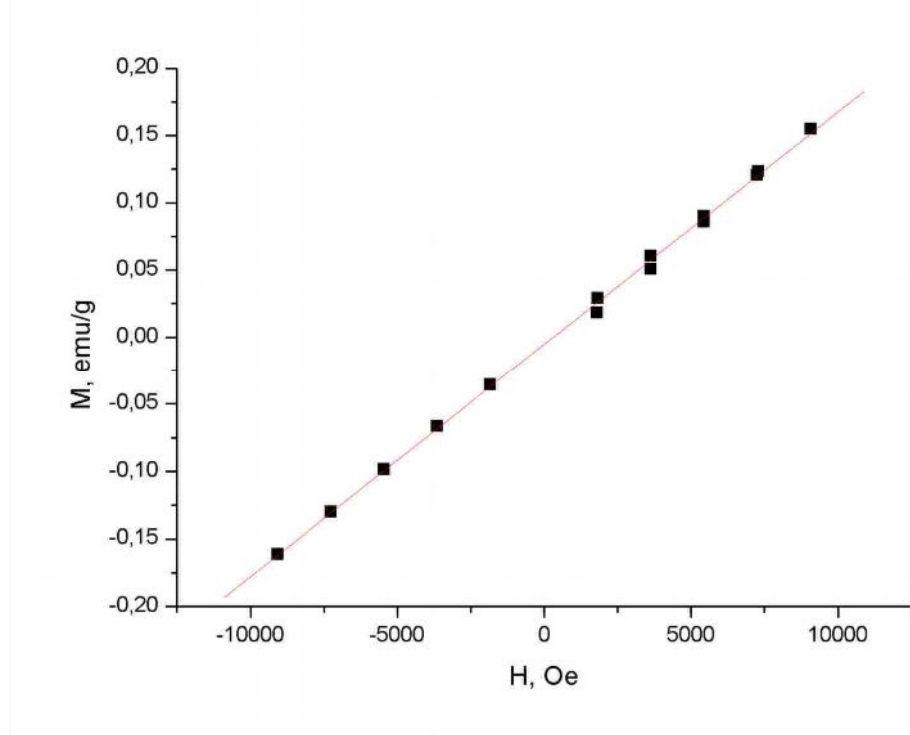


Рис. 17. Зависимость намагниченности образца ZFM14 от напряженности магнитного поля при $T=298\text{K}$

$$\chi_r = 1,72 \cdot 10^{-5}, \mu = 2,56 \mu\text{В}$$

По данным зависимости магнитной восприимчивости от поля порошковый образец ZFM 14 с высокой величиной легирования железом (5%) и ко-допированный литием, не показал ферромагнитного упорядочения, что вероятно может объясняться не высокой чувствительностью весов Фарадея, на которых проводили измерения.

4. Выводы.

1. Отработан метод синтеза монодисперсных нанопорошков и наностержней ZnO допированных Fe и кодопированных Li.
2. Размер частиц ZnO(Fe, Li), ZnO(Fe) и ZnO(Li) по данным РЭМ, РФА и ПЭМ составлял: наностержни - диаметр от 35 до 55 нм, длина от 0,5 мкм до 3 мкм, у порошков размер частиц 40-60 нм.
3. Количественное определение содержания допантов Fe и Li методами ААС и РСМА показало содержание Fe от 1,24 до 4,77 и Li от 0,12 до 0,14 массовых процентов.
4. Магнитные измерения показали отсутствие магнитного упорядочения в нанопорошках ZnO(Fe, Li).