

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ, ОПТИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ ZnO, ЛЕГИРОВАННЫХ FeO

А. Haj Ismail^{1,2}, F. Haj Jneed³, E.A. Dawi^{1,2}

¹ *Ajman University, United Arab Emirates*

² *Nonlinear Dynamics Research Centre NDRC, Ajman University, United Arab Emirates*

³ *Department of Physics, University of Aleppo*

Наночастицы ZnO, легированные FeO (NP_s FeO-ZnO), были синтезированы химическим методом золь-гель-покрытия на стеклянных подложках с концентрациями 0, 3 и 5%. Исследованы структурные, оптические и электрические свойства синтезированных пленок ZnO, легированных FeO. Методами дифракции рентгеновских лучей установлены кристаллическая структура, особенности роста кристаллов и химического состава образцов. УФ-спектры синтезированных пленок обнаруживают синее смещение в оптической запрещенной зоне наночастиц ZnO, интегрированных с FeO. Зависимости электропроводности от температуры (T) пленок выявили ее линейное повышение обратно пропорционально температуре ($1/T$).

Ключевые слова: наночастицы FeO, тонкие пленки, ZnO, фотокатализ.

Введение

Наночастицы (НЧ) представляют большой научный и технологический интерес не только из-за их оптических, каталитических и электрических свойств, но также из-за того, что некоторые из их специфических физических свойств отличаются от свойств соответствующего объемного материала [1–5]. Наночастицы изучаются либо в виде массивов, либо в виде отдельных частиц в различных научных приложениях, таких как усовершенствованные солнечные элементы [6, 7], химические (био) сенсоры [8], медицинское лечение и диагностика [9]. Среди доступных наноматериалов полупроводниковые наночастицы составляют большой класс, представляющий научный интерес благодаря своим полезным свойствам и применению в различных областях биомедицины [10, 11], биологии [12, 13]. Наночастицы из оксидов металлов считаются одним из наиболее известных и широко используемых материалов благодаря их разнообразным характеристикам и функциональным возможностям. Наночастицы оксида цинка (ZnO) проявляют хорошую активность и стабильность при облучении как в кислой, так и в основной атмосфере.

Однако в виде чистого ZnO они проявляют низкую фотокаталитическую активность даже при ультрафиолетовом облучении из-за своей широкой запрещенной зоны (3.37 эВ) [14]. Для повышения этой активности необходимо соединить ZnO с другим полупроводником с меньшей запрещенной зоной. Оксид железа (FeO) представляет собой полупроводник p -типа с небольшой запрещенной зоной (2.2 эВ), а их соединение с ZnO приводит к образованию гетеропереходов. Фотогенерированные электроны ZnO легко мигрируют в FeO, что приводит к усилению фотокаталитической активности. Физические, оптические и химические свойства ZnO и FeO делают получаемые наночастицы отличными кандидатами для использования в гетерогенных каталитических приложениях, датчиках, фотоприемниках и ультрафиолетовых приложениях. Кроме того, использование наночастиц ZnO открывает перспективную технологию для снижения загрязнения окружающей среды.

Цель данного исследования – синтез наночастиц ZnO, легированных FeO, и анализ их структурных, оптических и электрических свойств. Приводится подробный обзор метода, за которым следует обсуждение полученных структурных, оптических и электрических свойств образцов NPS FeO-ZnO.

Материалы и методы

Фотокатализаторы ZnO, легированные FeO, были получены простым совместным осаждением с использованием золь-гель-метода при нанесении покрытия погружением, который является простым, требующим небольшого набора оборудования и широко используемым [15]. Стеклоподложки были приготовлены размером 5×2.5 см, а затем очищены соляной кислотой (HCl, кон-

центрация 5%) на водяной бане в течение 30 мин. Иногда образцы очищали дистиллированной водой и этанолом (чистота 99%) перед сушкой потоком водорода.

Для осаждения хлорид цинка ($ZnCl_2$, 99%) смешивали с хлоридом железа ($FeCl_3$) (при 0, 0.03, 0.05%) в высокоочищенной дистиллированной воде магнитным смесителем в течение 2 ч для достижения полной растворимости. Стеклоподложки были помещены на нагреватель, при этом температура постепенно повышалась от 300 до 500 К. Для получения хорошей толщины подготовленных тонких пленок было проведено три этапа нанесения покрытия. По окончании тонкие пленки постепенно охлаждали, а затем отжигали при температуре 800 К в течение 2 ч.

Результаты и их обсуждение

Структурные свойства

Для анализа структурных характеристик образцов ZnO, легированных FeO, применялся метод рентгеновской дифракции. Использовался медный катод с длиной волны $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, ток 0.1 мА, напряжение 35 кВ и угол поворота 2θ в диапазоне $20\text{--}80^\circ$ со сдвигом 0.1° каждые 10 с. На рис. 1 показано, что инкорпорация FeO к ионам ZnO приводит к заметному снижению относительной интенсивности всех рентгеновских пиков.

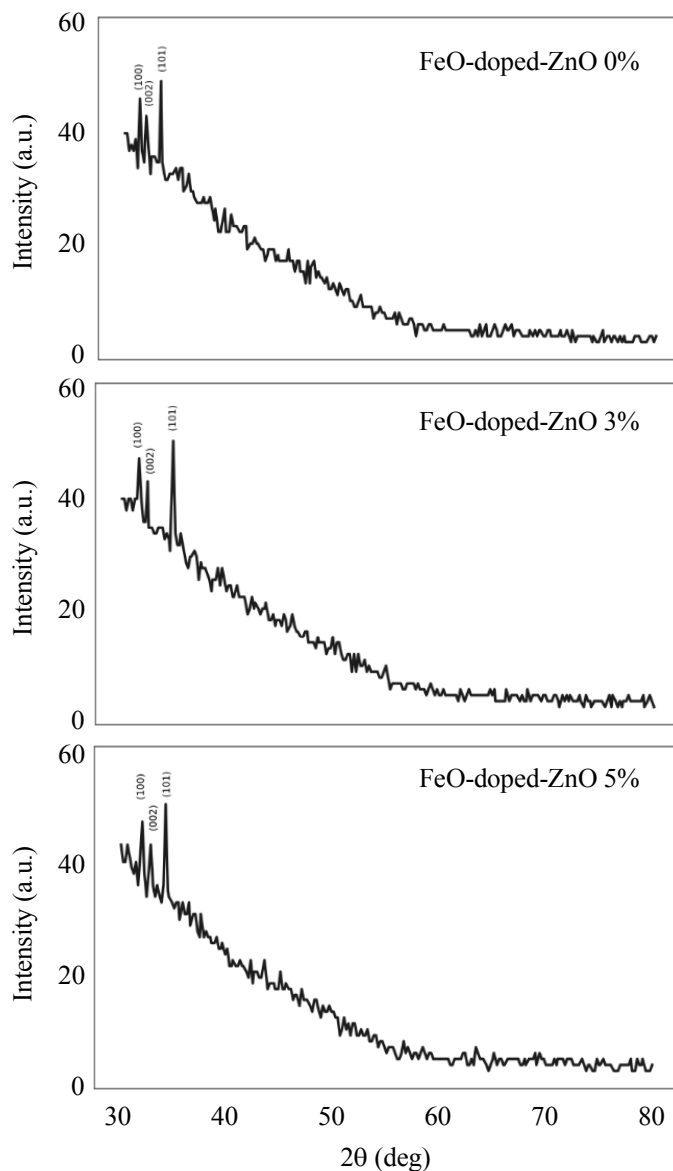


Рис. 1. Рентгеновская дифракционная картина (XRD) наночастиц ZnO, легированных FeO

Кроме того, рентгеновские пики указывают на их расширение с увеличением процента легирования FeO в пленках ZnO. Оценка размера кристаллитов D может быть получена из уравнения Шеррера [8]:

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

где $K = 0.94$ – постоянная Шеррера; λ – длина волны излучения; β – ширина на высоте половины пика рентгеновской линии; θ – угол дифракции. Результаты рентгенографии представлены в табл. 1.

Таблица 1

Относительная интенсивность рентгеновских пиков и размера кристаллитов

Пик	Размер кристаллитов, нм		
	100	002	101
ZnO, легированных FeO (0%)	25.81	23.57	26.79
ZnO, легированных FeO (3%)	22.37	21.49	24.35
ZnO, легированных FeO (5%)	20.65	19.72	21.13

Оптические свойства

Для анализа оптических свойств полученных тонких пленок ZnO использовали ультрафиолетовый спектрофотометр (WIN5-SPERTROPHOTO METER). Спектры пленок, содержащих наночастицы ZnO, легированные FeO, были изучены в диапазоне длин волн 300–800 нм. На рис. 2 представлены спектры полученных тонких пленок, нанесенных на стеклянные подложки. Несложно видеть сдвиг пика в спектрах, что соответствует присутствию как ZnO, так и FeO. Кроме того, увеличение толщины тонкой пленки приводит к изменению высоты пика в соответствии с законом Ампера следующим образом:

$$I = I_0 \exp^{-\alpha x}, \quad (2)$$

где I – интенсивность света на пленке; I_0 – интенсивность падающего света; α – коэффициент поглощения. Как видно, наблюдается снижение поглощения, которое коррелирует с косвенными переходами между валентной зоной и зоной проводимости, как указано в уравнении Люси:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2. \quad (3)$$

Здесь α – коэффициент поглощения; $h\nu$ – энергия падающего фотона; E_g – полоса энергии; B – постоянная, которая задана как

$$B = \frac{4\pi\sigma_0}{ncE_0}, \quad (4)$$

где E_0 – начальная энергия; n – показатель преломления; σ_0 – электропроводность при температуре абсолютного нуля. Кроме того, энергетическая щель была получена с использованием выражения

$$E_g = \frac{\alpha h\nu - (\alpha h\nu)^2}{\alpha}. \quad (5)$$

Энергетическая щель подготовленных тонких пленок представлена в табл. 2. Наблюдается, что энергетическая щель максимальна для чистых тонких пленок. Однако с уменьшением чистоты образца обнаруживается уменьшение величины энергетической щели.

Таблица 2

Энергетическая щель подготовленных тонких пленок

Образец	E_g
ZnO, легированных FeO (0%)	3.14
ZnO, легированных FeO (3%)	2.90
ZnO, легированных FeO (5%)	2.72

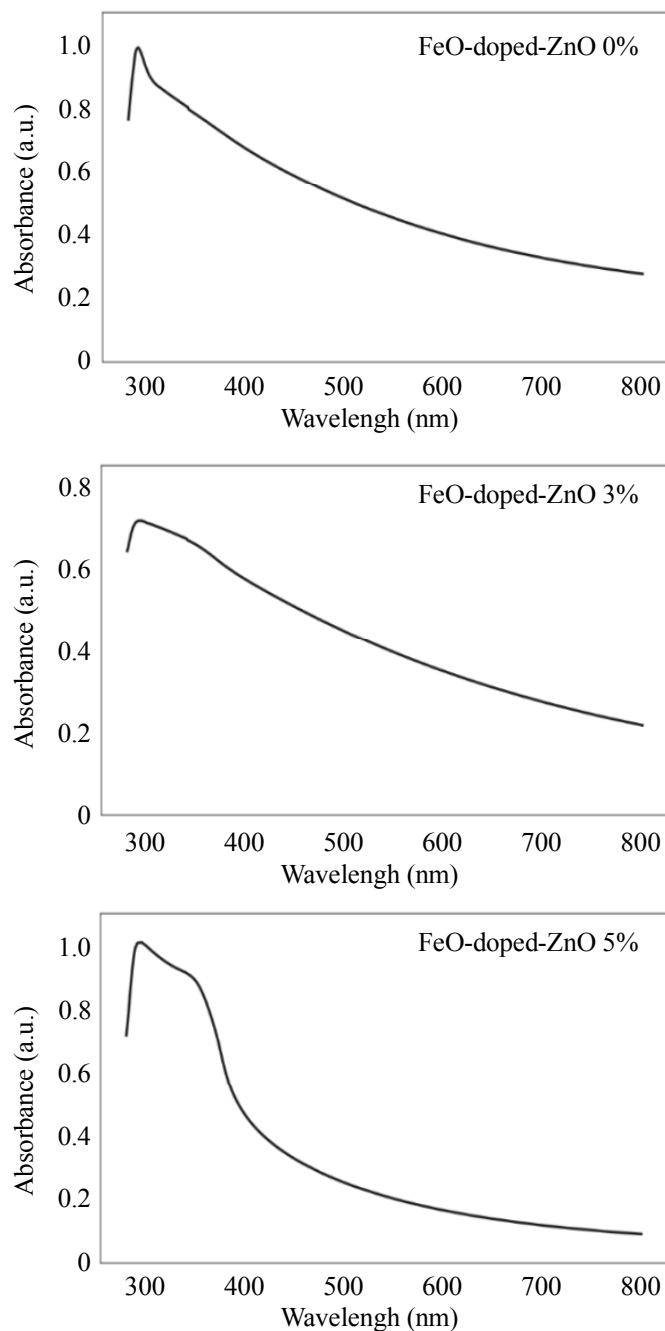


Рис. 2. Спектры полученных тонких пленок, нанесенных на стеклянные подложки

Электрические свойства

Зависимость электропроводности от температуры тонких пленок ZnO, легированных FeO, была проанализирована с использованием следующего уравнения:

$$\rho = \rho_0 \exp^{\beta/T}, \quad (6)$$

где ρ – удельное сопротивление; T – температура; $\beta = E_a / 2KT$.

Для обсуждения электропроводности исследовалась взаимосвязь между удельным сопротивлением и температурой для тонких пленок ZnO, легированных (5%) FeO при трех различных электрических потенциалах (5, 10 и 15 В). Результаты показаны на рис. 3. Видно, что с повышением температуры удельное сопротивление пленок уменьшается для всего диапазона выбранных напряжений.

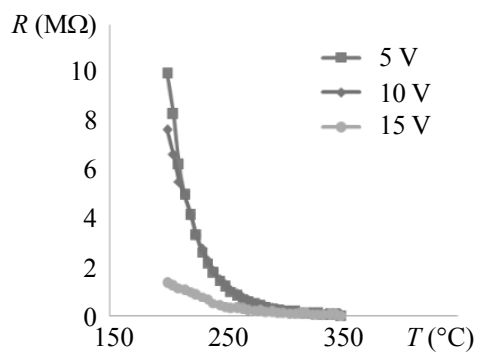


Рис. 3. Сопротивление в зависимости от температуры тонких пленок ZnO, легированных (5%) FeO, при трех различных электрических потенциалах (5, 10 и 15 В)

На рис. 4 показана зависимость между сопротивлением и инверсией температуры при трех выбранных напряжениях (5, 10 и 15 В).

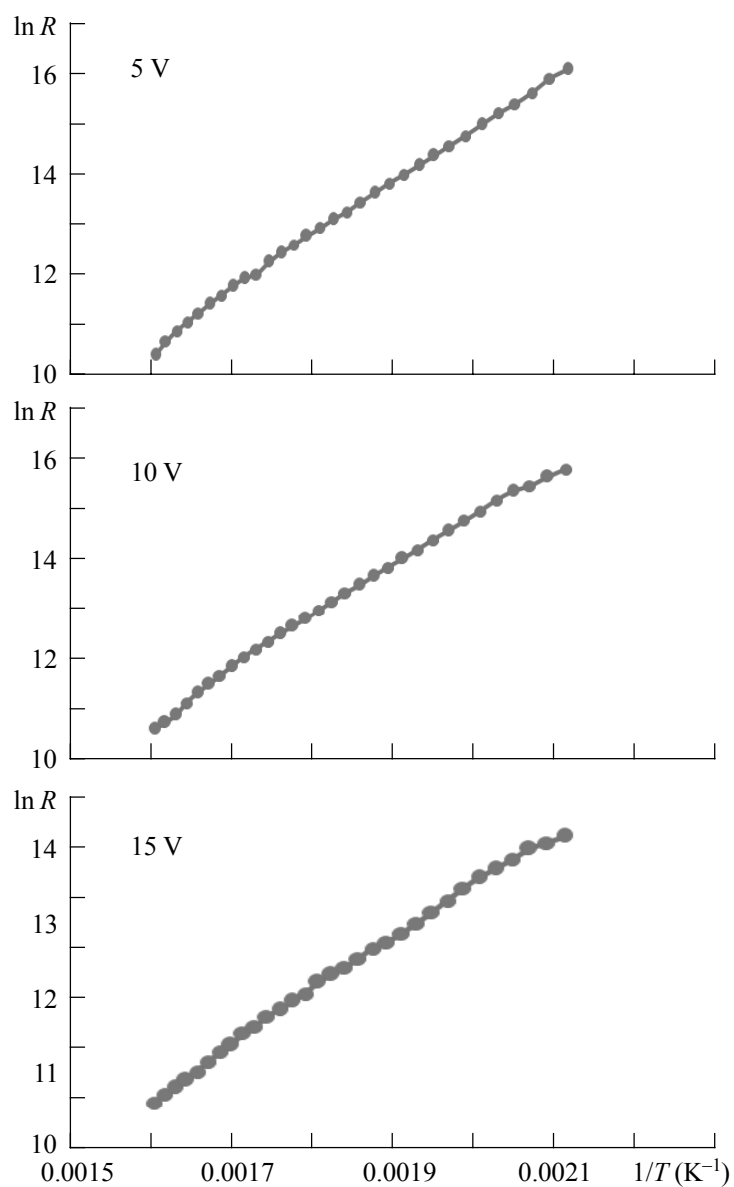


Рис. 4. Соотношение между $\ln(R)$ и $1/T$ тонких пленок ZnO, легированных (5%) FeO, при трех различных электрических потенциалах (5, 10 и 15 В)

Несложно увидеть линейную зависимость между $\ln(R)$ и $1/T$. Энергия активации для различных электрических потенциалов может быть получена из наклона $\ln(R)$ и $1/T$, что показано в табл. 3.

Таблица 3

Энергия активации и β при различных электрических потенциалах

$V, \text{В}$	5	10	15
β	10875	10745	10305
E_a	0.8831	0.8567	0.8393

Заключение

Исследованы свойства тонких пленок ZnO, легированных FeO (при концентрациях 0, 3 и 5%). Анализ структурных свойств, соответствующих размеру кристаллитов в тонких пленках, подтвердил наличие наноструктуры в полученных тонких пленках. Кроме того, спектр поглощения тонких пленок показывает, что увеличение содержания используемого FeO приводит к увеличению ширины пика спектра поглощения. Обнаружено также, что удельное сопротивление тонких пленок обратно пропорционально температуре. Наконец, была исследована энергия активации при различных дифференциальных потенциалах и наблюдалось уменьшение энергии активации с увеличением напряжения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gerardy J.M., Ausloos M. // Phys. Rev. B. – 1982. – V. 25. – P. 4204.
- Penninkhof J.J., Polman A., Sweatlock L.A., et al. // Appl. Phys. Lett. – 2003. – V. 83. – P. 4137.
- Ebbesen T.W., Lezec H.J., Ghaemi H.F., et al. // Nature. – 1998. – V. 391. – P. 667.
- Elghanian R., Storhoff J., Mucic R.C., et al. // Science. – 1997. – V. 277. – P. 1078.
- Cowburn R.P. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2000. – V. 33. – P. R1.
- Catchpole K.R., Pillai S. // J. Luminescence. – 2006. – V. 121. – P. 315.
- Seok-Soon K., Seok-In N., Jang J., et al. // Appl. Phys. Lett. – 2008. – V. 93. – P. 073307.
- Amanda J.H., Zou S., Schatz G.C., Van Duyne R.P. // J. Phys. Chem. B. – 2004. – V. 108. – P. 6961.
- Bauer L.A., Birenbaum N.S., Meyer J.G. // J. Mater. Chem. – 2004. – V. 14. – P. 517.
- Jinhuan J., Jiang P., Jiye C. // Bioinorgan. Chem. Appl. – 2018. – V. 2018. – Art. ID 1062562.
- Mishra P.K., Mishra H., Ekielski A., et al. // Drug Discovery Today. – 2017. – V. 22. – P. 1825.
- Hidayat M.Y., Rosfarizan M., Uswatun Z., Aini A.N. // J. Animal Sci. Biotechnol. – 2019. – V. 57.
- Neha S., Manish S., Mishra P.K., Pramod R. // Frontiers in Microbiology. – 2016. – V. 7. – P. 514.
- Chebor L.J. // Int. J. Sci. Eng. Sci. – 2018. – V. 2(2). – P. 5–8.
- Prasad S., Kumar V., Kirubanandam S., Barhoum A. Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures. – 2018. – 305 p.

Поступила в редакцию 21.07.2021.

A. Haj Ismail, Nonlinear Dynamics Research Centre NDRC, Ajman University, e-mail: a.hajismail@ajman.ac.ae;

F. Haj Jneed, Department of Physics, University of Aleppo;

E.A. Dawi, Nonlinear Dynamics Research Centre NDRC, Ajman University.