

# $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -ZnO kompozītu nanodaļiņu sintēze un raksturošana

Aļona Gabrene<sup>1</sup>, Anzelms Zukuls<sup>2</sup>, Inna Juhņeviča<sup>3</sup>, Janīna Sētiņa<sup>4</sup>, <sup>1-4</sup> Rīgas Tehniskā universitāte

**Kopsavilkums.** Organisko un neorganisko nanokompozītu materiālu klase ir ātri augoša pētniecības nozare. Pašlaik nemītīgi tiek meklētas jaunas iespējas uzlabot un kontrolēt to nanomēroga struktūras ar inovatīvām sintēzes metodēm. Metālu oksīdu kompozītu pielietojumu nosaka to fotokatalītiskās, magnētiskās un fotoluminiscentās īpašības.

Ar nogulsnešanas metodi iegūti  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -ZnO kompozīti ar dažādu  $\text{Zn}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$  attiecību, kuru raksturošanai izmantota rentgenstaru difrakcijas analīze, Furjē-IS spektroskopija, gaismas absorbcijas un fotoluminiscences spektroskopija, kā arī veikti gāzes jutības mērījumi.

**Atslēgas vārdi:** metālu oksīdu kompozīti, dzelzs oksīdi, cinka oksīds, nogulsnešana, sāls šķīdumi.

## I. IEVADS

Interese par nanomēroga materiālu iegūšanu, struktūras pētījumiem un to īpašību uzlabošanu arvien pieaug. Tas ir saistīts ar nanomēroga materiālu spēju daudzkārt uzlabot jau esošo mikro- un makroizmēra materiālu īpašības, kā arī samazinot dispersitāti, iegūt jaunas unikālas īpašības. Nanomateriālu izmērs un struktūra nosaka būtiskas atšķirības no tradicionālo materiālu īpašībām, kas izpaužas to fizikāliskajās īpašībās.

Metālu oksīdu kompozītu izstrāde ir viens no šodienas pētniecības virzieniem, kas ilgākā laika periodā nodrošinās jaunu, specifisku materiālu izveidi, kuru pielietojumam būs plašas iespējas. Tos var izmantot kā videi draudzīgus katalizatorus, materiālus, kas spējīgi ultravioletās gaismas starojumā degradēt dažādus vides piesārņojumus. Kompozītmateriāli magnētiskā lauka ietekmē ir spējīgi atpazīt un atdalīt vēža šūnas, vīrusus un baktērijas, kā arī tos var izmantot saules enerģijas pārveidē par elektroenerģiju.

Nanokompozītu materiālu īpašības ir atkarīgas ne tikai no to individuālo vielu īpašībām, bet arī no to morfoloģiskajām un starpfāžu īpašībām. Eksperimentālie darbi ir pierādījuši, ka praktiski visu veidu un kategoriju nanokompozītu materiālus, salīdzinot ar to makrokompozītu līdziniekiem, raksturo jaunas, unikālas īpašības [1, 2].

Dzelzs ir viens no izplatītākajiem elementiem uz zemes. Pateicoties tam, ka elementāra dzelzs ir videi draudzīga, nanoizmēra dzelzs oksīdus var izmantot notekūdeņu, vai ar toksiskiem metāliem piesārņotu platību attīrīšanai. No fundamentālo pētījumu viedokļa, dzelzs (III) oksīds ir piemērots savienojums vispārīgiem polimorfisma, magnētisma un nanodaļiņu strukturālo fāžu pāreju pētījumiem. To dažādās īpašības dod iespēju izveidot unikālus kompozītus, kombinējot dzelzs (III) oksīdu ar citiem elementiem un to oksīdiem, nodrošinot jaunu materiālu izveidi.

Ir zināma amorfā  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fāze un četras ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  un  $\epsilon$ ) polimorfās  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  modifikācijas. Dzelzs savienojumi – getīts ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), hematīts ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), mehemīts ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetīts ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) un amorfa dzelzs oksīda hidrāts ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ) tiek izmantoti kā lēti adsorbenti, kas tiek tieši ievadīti piesārņotajās vietās arniecīgu sekundārā piesārņojuma risku [3].

Magnetīts ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ir izplatītākā dzelzs oksīda modifikācija. Tam piemīt inversa špineļa tipa struktūra, kura standarta formula ir  $\text{A}(\text{B})_2\text{O}_4$ , kur A ir  $\text{Fe}^{2+}$  un B ir  $\text{Fe}^{3+}$  joni. Magnetīta struktūrā divvērtīgi un trīsvērtīgi metāla joni atrodas oktaedriskos un tetraedriskos tukšumos. Šis izkārtojums izraisa elektronu pārejas starp atšķirīgas vērtības dzelzs joniem pa strukturētiem ceļiem vai vektoriem, kas ģenerē magnētisko lauku. Atkarībā no dzelzs oksīda modifikācijas, to magnētiskās īpašības mainās no antiferomagnētiskām ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) līdz feromagnētiskām ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

Cinka oksīds (ZnO) ir platas elektronu aizliegtās zonas pusvadītājs (3.4 eV istabas temperatūrā). Literatūrā ir ziņas par caurspīdīgiem ZnO tranzistoriem un istabas temperatūras UV lāzeriem [4]. Tā kā ZnO ir caurspīdīgs un labi vada elektrību, to var izmantot arī saules bateriju loģiem. Augstā elektronu mobilitāte ZnO kārtiņā samazina elektronu rekombinācijas ātrumu, padarot saules bateriju veikspēju augstāku [5].

Kā videi draudzīgu materiālu ZnO izmanto katalizatoru un gāzu sensoru rūpniecībā. ZnO ir piemērots  $\text{H}_2\text{S}$  adsorbēšanai un smago metālu jonu aizvākšanai no notekūdeņiem [3].

Pēdējos gados, metālu oksīdu pusvadītāju materiāli tiek izstrādāti, ņemot vērā to fotokatalītiskās spējas degradēt dažādus vides piesārņojumus ultravioletās gaismas starojuma ietekmē [6]. Pusvadītāju fotokatalizatori ir viens no visattīstītākajiem fizikāliskajiem procesiem, kas piemērojams organisko un toksisko vides piesārņojumu fotodegradācijai [7]. Ir ziņas par ZnO fotoaktivitāti, degradējot fenolu un nitrofenolu, neskatoties uz to, ka tiek novērota fotokorozija starp šķidro un cieto fāzi [8].

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  kompozītmateriālu daļiņas, kas satur magnētiskus kodolus un luminiscentas šūnas, ir guvušas lielu uzmanību, pateicoties to magnētiskajām, fotoluminiscentajām un katalītiskajām īpašībām [9]. Bifunkcionālais  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  hibrīdais nanomateriāls saglabā superparamagnētiskās īpašības no  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanodaļiņām un luminiscentās īpašības no ZnO nanodaļiņām [10]. Tādi kompozītmateriāli ir perspektīvi izmantošanai biomedicīnā un bioloģiskajā, magnētiskajā atdalīšanā un vēža šūnu, vīrusu un baktēriju noteikšanā [11]. Turklāt mehemītu saturoši kompozīti tiek izmantoti kā ferrofluīdi hipertermijā audzēju ārstēšanai, zāļu piegādei vēža

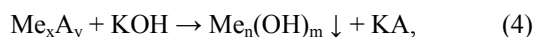
terapijā [12], pateicoties tā augstajai stabilitātei un bioloģiskai saderībai, kā arī lielai siltumietilpībai mainīgā magnētiskā lauka ietekmē.

Pieaugošās raizes par drošību laboratorijās un rūpnieciskajās darbībās ir radījušas lielu interesi ātrai un uzticamai gāzu detektēšanai. Pēdējos gados nulles dimensijas nanodaļiņas un viendimensijas nanoizmēra materiāli, piemēram, ZnO, SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> un MnO<sub>2</sub> nanodaļiņas un nanostienīši, pateicoties to maziem daļiņu izmēriem un lielajam virsmas laukumam, tiek pētīti, lai veidotu jaunus pusvadītāju gāzu sensorus. Gāzu jutības mehānisms iekļauj skābekļa hemosorbciju uz šo oksīdu virsmas, kam seko skābekļa lādiņa pārnese, reaģējot ar pētāmās gāzes molekulu, kas izraisa pretestības izmaiņu uz sensora virsmas [13].

Ir ziņas par Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/ZnO nanokompozītu izmantošanu ķīmisko sensoru izgatavošanā [9,13-15]. Galvenā priekšrocība ķīmiskajiem sensoriem ir ne tikai to augstā jutība un selektivitāte, lai noteiktu nepieciešamo gāzi, bet arī spēja strādāt nepārtrauktā režīmā istabas temperatūrā. Viendimensionālo (1D) metālu oksīdu nanostruktūras, ar augstu virsmas/tilpuma attiecību, ir piesaistījuši lielāku uzmanību, pateicoties iespējai kontrolēt to struktūru un virsmas morfoloģiju. Otra priekšrocība biežiem pārklājumiem ir tāda, ka 1D nanostruktūra atļauj veidoties jutīgajā virskārtā citām tukšajām vietām, kā rezultātā tas dod ātrāku sensoru reakciju un reģenerāciju [14].

Ir aprakstītas daudzas metodes nanoizmēra Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-ZnO kompozītu iegūšanai: nogulsnešana no sāls šķīdumiem, sol-gēla metode, pirolīze, hidrotermālā sintēze un mehāniskā aktivācija. Ir ziņots arī par mikroviļņu starojuma izmantošanu α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO nanokompozītu iegūšanai. Nogulsnešana no sāls šķīdumiem ir videi draudzīga un lēta metode, sintēzes gaita un pēcātrāde ir vienkārša. Tādā veidā var iegūt nanokompozītus ar aktīvās virsmas laukumu 85 m<sup>2</sup>/g. Variējot sintēzes apstākļus, piemēram, vides pH, var mainīt nanokompozītu sastāva komponentu attiecību, struktūru, daļiņu izmērus, līdz ar to ietekmējot vēlamās gala produkta īpašības [7, 9-11].

Nogulsnešanas process ietver divas pamatstadijas: kristālu dīgļu veidošanos un to augšanu. Augstdispersu nanoizmēra nogulšņu formēšanās kopīgais nosacījums ir dīgļu veidošanās liela ātruma un to augšanas maza ātruma kombinācija. Hidroksīdu un to kompozīciju iegūšana ar ķīmiskās nogulsnešanas metodi no sāļu šķīdumiem bāziskā vidē notiek saskaņā ar reakciju [16]:



kur Me<sub>x</sub>A<sub>y</sub> – sāls, Me – metāla katjons; A – anjons.

Ar nogulsnešanas metodi iegūst metālu oksīdu materiālus un to kompozītus, dažādus ferītus un sāļus. Nogulšņu atbrīvošana no šķidrās fāzes notiek, izmantojot filtrēšanas, centrifugēšanas, elektroforēzes, žāvēšanas procesus. Stablu agregātu veidošanās varbūtību var samazināt, aizvietojojot ūdeni ar organiskajiem šķīdinātājiem, izmantojot virsmas aktīvās vielas, sublimācijas žāvēšanu [16].

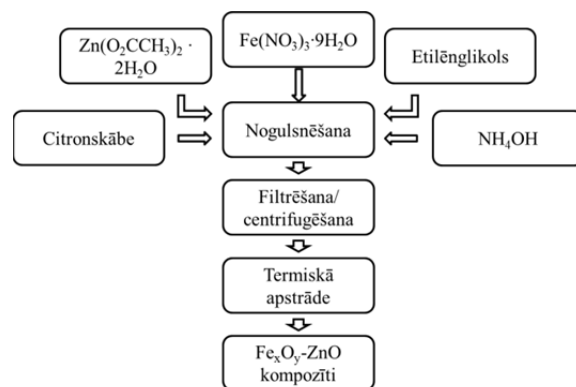
Nanoizmēra materiālu īpašības ir stipri atkarīgas no to sintēzes metodes. Daļiņu izmēru, dispersitātes, stabilitātes, poru sadalījuma un tīrības kontrole bieži vien ir aktuāla problēma, kas ietekmē gala produkta īpašības un līdz ar to arī materiāla pielietojumu [17].

Dotā darba mērķis – sintezēt Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-ZnO nanokompozītu ar ķīmiskās nogulsnešanas metodi, optimizējot iegūšanas tehnoloģiju. Noteikt kompozītu kristālisko fāžu sastāvu, sensoru īpašības, kā arī gaismas absorbcijas un fotoluminiscences īpašības.

## II. PĒTĪJUMU METODES

Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-ZnO kompozītus ieguva ar nogulsnešanas metodi (skat. 1. attēlu) bāziskā vidē (pH=10), nodrošinot Fe<sup>3+</sup> saturu sistēmā no 0 mol% līdz 7 mol%. Fe<sup>3+</sup> un Zn<sup>2+</sup> ievadīšanai sistēmā izmantoja dzelzs (III) nitrāta hidrātu (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) (“SIGMA ALDRICH”) un cinka acetāta dihidrātu (Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) (“SIGMA ALDRICH”). Iegūtās nogulsnes centrifugēja, mazgāja ar ūdeni un etilspirtu, žāvēja un termiski apstrādāja līdz 450 °C.

Iegūto kompozītmateriālu fāžu sastāva, funkcionālo grupu, gaismas absorbcijas un fotoluminiscences īpašību raksturošanai izmantoja: rentgenstaru difraktometru „Rigaku Ultima+”, IS Furjē spektroskopu „21 Prestige, Shimadzu Corp.”, gaismas absorbcijas spektroskopu „SPECORD 210” un fotoluminiscences iekārtu ar lāzeri „DTL-389QT”.



1. att. Nogulsnešanas metodes shēma Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-ZnO kompozītu iegūšanai.

Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-ZnO kompozītu gāzes jutība uz etanola tvaikiem ar koncentrāciju 500 ppm tika noteikta pie dažādām darba temperatūrām no 200 līdz 300 °C. Pirms mērījumu uzsākšanas paraugi tika izturēti pie attiecīgām darba temperatūrām 10-12 stundas, lai virsma saturētu maksimālu adsorbēties spējīgo O<sub>2</sub> daudzumu. Ievietojot paraugu kamerā, to izturēja zem sprieguma (5 V), līdz novēroja stabilas pretestības vērtības. Gāzes jutības aprēķināšanai tika izmantoti vienādojumi 1. un 2.:

$$R_e' = \frac{1}{\frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_v}} \quad (1)$$

kur  $R_e$  – etalona pretestība (Ω);

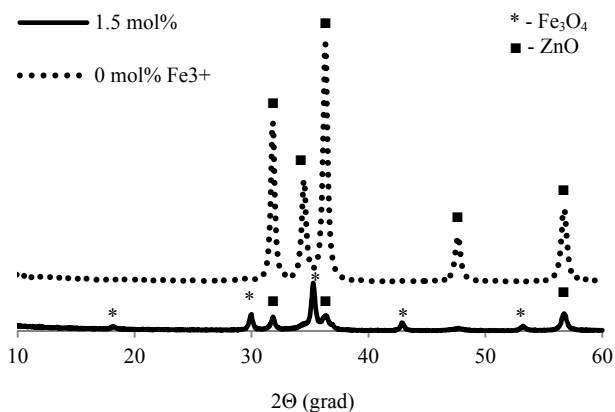
$R_v$  – multimetra ieejas pretestība (Ω);

$$R_x = \left( \frac{U_0}{U_e} - 1 \right) \cdot R'_e \quad (2)$$

kur  $U_0$  – ķēdei pieslēgtais konstants spriegums (V);  
 $R_x$  – parauga pretestība ( $\Omega$ );  
 $U_e$  – sprieguma kritums (V).

### III. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

Ar nogulsnešanās metodi iegūtajiem kompozītiem uzņemtas rentgenstaru difraktogrammas (skat. 1.tabulu) pētāmajos paraugos uzrāda dažādu kristālisko fāžu klātbūtni. Palielinoties  $Fe^{3+}$  jonu daudzumam, sistēmā ir novērojama ZnO kristāliskās fāzes daudzuma samazināšanās un  $Fe_3O_4$  jeb magnetīta kristāliskās fāzes daudzuma palielināšanās līdz noteiktai  $Fe^{3+}$  jonu koncentrācijai sistēmā (skat. 2.attēlu).



2.att.  $Fe_xO_y$ -ZnO kompozītu rentgenstaru difrakcijas analīzes rezultāti.

Turpinot paaugstināt sistēmā  $Fe^{3+}$  saturu, izveidojušies magnetīta kristāli, mijiedarbojas ar ZnO, un veido jaunu kristālisko fāzi – cinka ferītu ( $ZnFe_2O_4$ ). Kristāliņu izmēri, noteikti ar Šēra vienādojumu, ir robežās no 18 līdz 30 nm.

1.TABULA

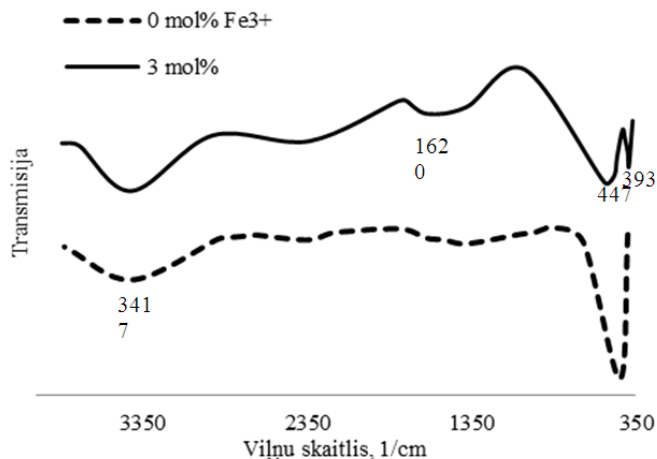
$Fe_xO_y$ -ZnO KOMPOZĪTU RENTGENSTARU DIFRAKCIJAS REZULTĀTI

$Fe^{3+}$ saturs kompozītā, mol%	Kristāliskās fāzes
0	Cinka oksīds (ZnO)
1.5	Cinka oksīds (ZnO), magnetīts ( $Fe_3O_4$ )
3.0	Cinka oksīds (ZnO), magnetīts ( $Fe_3O_4$ ), hematīts ( $\alpha$ - $Fe_2O_3$ )
7.0	Cinka ferīts ( $ZnFe_2O_4$ )

Aplūkojot FT-IS spektrus (skat. 3. attēlu), novēro svārstības  $3417\text{ cm}^{-1}$  apgabalā, kas raksturo H-O-H valences saišu simetriskās svārstības.  $450\text{ °C}$  temperatūrā apdedzinātajiem paraugiem –OH grupu svārstību josla liecina, ka atlikušās hidroksilgrupas ir ķīmiski saistītas [18].

Nelieli absorbcijas maksimumi paraugam ar 3 mol. %  $Fe^{3+}$  saturu pie  $1620\text{ cm}^{-1}$  liecina par COO-Fe grupas svārstībām [11]. Absorbcijas josla pie  $447\text{ cm}^{-1}$ , kas ir redzama paraugam bez  $Fe^{3+}$ , raksturīga Zn-O saites absorbcijas maksimumiem.

Ievadot sistēmā  $Fe^{3+}$ , FT-IS spektrus parādās absorbcijas maksimums pie  $393\text{ cm}^{-1}$ , kas atbilst Fe-O saites svārstībām. Pieaugot  $Fe^{3+}$  jonu koncentrācijai paraugā, ir novērojams hiperhroma efekts – absorbcijas maksimumu pārbīde uz īsāko viļņu garuma rajonu (lielāka frekvence) jeb novērojama zilā nobīde.



3.att.  $Fe_xO_y$ -ZnO kompozītu FT-IS spektri.

Nosakot  $Fe_xO_y$ -ZnO kompozītu daļiņu izmērus ar Brookhaven iekārtu, iegūtie rezultāti parādīja, ka daļiņu izmērs ir 129 – 319 nm, efektīvie diametri robežās no 116 – 452 nm (skat. 2. tabulu). Palielinoties  $Fe^{3+}$  saturam sistēmā, novēro daļiņu izmēru palielināšanos, kas ir saistīts ar daļiņu aglomerāciju, ko izraisa Van der Vālsa spēki starp daļiņām un daļiņu savstarpējā magnētiskā mijiedarbība.

2.TABULA

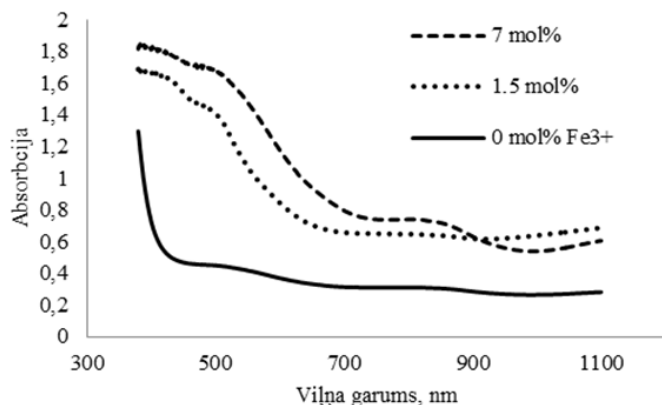
$Fe_xO_y$ -ZnO KOMPOZĪTU DAĻIŅU EFEKTĪVIE DIAMETRI UN DAĻIŅU IZMĒRI

$Fe^{3+}$ saturs kompozītā, mol%	Efektīvais diametrs, nm	Daļiņu izmēri, nm
0	215 – 450	315
1.5	115 – 140	130
3.0	200 – 435	290
7.0	240 – 370	320

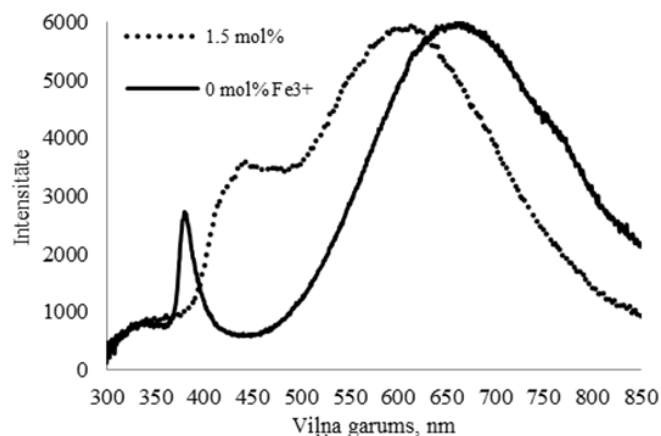
Paraugu redzamās gaismas absorbcijas un fotoluminiscences spektri parādīti 4. un 5. attēlā. Paraugiem, kuri satur tikai ZnO (0 mol%  $Fe^{3+}$ ) vienīgā absorbcijas josla ir novērojama 400-420 nm rajonā, ko var attiecināt uz lādiņa pārnese procesu pusvadītāju oksīdā no valences zonas uz vadāmības zonu. Paraugos ar  $Fe^{3+}$  saturu 1.5 un 7 mol% novēroja absorbcijas joslas nobīdi garāko viļņa garuma virzienā, kas apstiprina Fe(III) oksīda klātbūtni sistēmā.  $Fe_xO_y$ -ZnO kompozītu absorbcija redzamajā gaismā ir skaidrojama ar fotoierosināto elektronu pāreju no skābekļa O 2p līmeņa uz Fe 3d līmeni [15].

Sarkanā nobīde (*red-shift*) optiskajā absorbcijā ir saistīta ar jonu saites stiprību starp metāla un skābekļa joniem. Zn, Fe un O elektronegativitātes vērtības ir attiecīgi 1.6; 1.8 un 3.4, jonu saites raksturs samazinās rindā ZnO> $Fe_2O_3$  [19]. Tāpat enerģijas līmeņu diference starp katjonu un O 2p dzelzs oksīdā ir mazāka nekā cinka oksīdā.

ZnO daļiņu emisijas spektri sastāv no divām joslām: pirmā ir eksitonu emisijas josla UV spektra daļā ar maksimumu ap 380 nm, ko izraisa eksitonu anihilācija izstarojuma veidā. Otrā josla redzamās gaismas spektra daļā ir saistīta ar elektronu rekombināciju izstarojuma veidā no vadāmības zonas ZnO daļiņu tilpumā [9]. Plata emisijas josla redzamās gaismas spektra daļā saistīta ar skābekļa vakances defektiem ZnO graudos.  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -ZnO kompozītu fotoluminiscences spektrā novēro sarkano nobīdi (pirmā josla). Zilo nobīdi var izskaidrot ar skābekļa vakances esamību uz virsmas un starpmezglu  $\text{Fe}^{3+}$  jonu ZnO struktūrā [19].

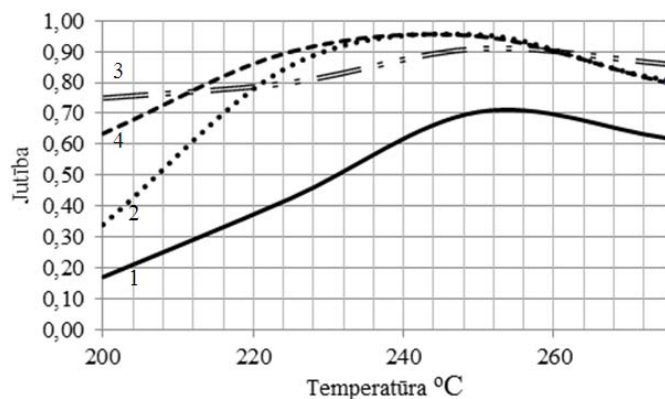


4.att.  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -ZnO kompozītu absorbcijas spektri.



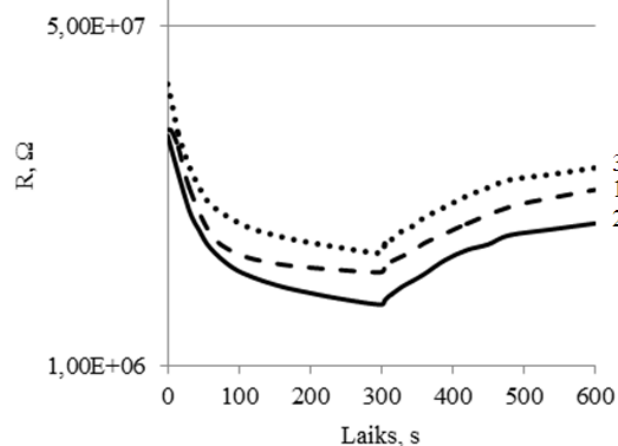
5.att.  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -ZnO kompozītu fotoluminiscences spektri.

Salīdzinot sensoru jutību dažādās temperatūrās (skat. 6. attēlu), novēro, ka augstākā paraugu jutība ir 250°C temperatūrā. Paaugstinot temperatūru virs 250°C, jutība samazinās, kas ir saistīts ar adsorbēto skābekļa molekulu pārveidošanos par skābekļa joniem. Tīra ZnO paraugs ir ar zemāku jutību nekā paraugi ar Fe(III) oksīda klātbūtni. Jutības paaugstināšanos veicina  $\text{Fe}^{3+}$  jonu klātbūtne sistēmā, jo pieaug skābekļa vakancu koncentrācija, kas veicina skābekļa adsorbēšanu uz daļiņu virsmas.



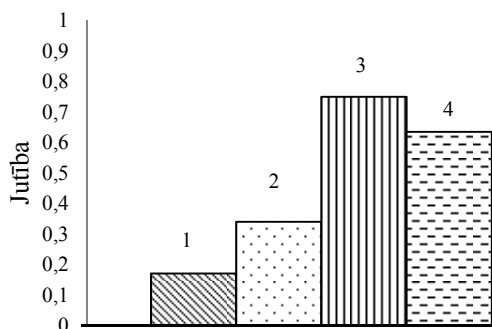
6.att. Jutības izmaiņa atkarībā no temperatūras.  $\text{Fe}^{3+}$  saturs (mol.%): 1 – (0), 2 – (1.5), 3 – (3.0), 4 – (7.0).

Pētīt paraugu jutību uz etanolu, novērota parauga pretestības samazināšanās adsorbēšanas procesa laikā un palielināšanās desorbēšanas procesa laikā (skat. 7. attēlu), kas liecina par n-tipa pusvadītāju īpašībām pētāmajiem paraugiem. Attiecībā uz n-tipa pusvadītāju oksīdiem – to raksturīgā elektrovadītspēja palielinās, paaugstinot temperatūru. Ja adsorbētās skābekļa molekulas notver brīvos elektronus no oksīda, tie pārveidojas par skābekļa joniem ( $\text{O}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ), tādējādi izraisot elektrovadītspējas samazināšanos. Tīram ZnO paraugam elektrovadītspējas izmaiņas ir mazākas nekā  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -ZnO kompozītmateriālam. Secināts, ka Fe(III) oksīdu klātbūtne uzlabo gāzu sensorās īpašības, salīdzinot ar tīru ZnO, kas saistīts ar straujāku oksidācijas procesa norisi uz sensora virsmas (skat. 8. attēlu).



7.att. Pretestības maiņa adsorbēšanas un desorbēšanas procesu norises laikā 275°C temperatūrā.  $\text{Fe}^{3+}$  saturs (mol.%): 1 – (1.5), 2 – (3.0), 3 – (7.0).

Temperatūrās, kas ir zemākas par pašvadāmības temperatūras apgabalu, pusvadītāja elektriskās īpašības nosaka piemaisījumi, un tad var runāt par piemaisījumu vadāmību. Piemaisījumi ietekmē lādiņu nesēju koncentrāciju zemās temperatūrās, kamēr pie augstām temperatūrām lādiņu nesēju koncentrāciju nosaka pats pusvadītāja materiāls. P-tipa apgabalā pamata lādiņu nesēji ir caurumi, kuru koncentrācija ir vienāda ar negatīvi lādēto jonizēto akceptoru koncentrāciju, kas nodrošina elektrisko materiāla neitralitāti. N-tipa apgabalā ir brīvie elektroni, kuru koncentrācija ir vienāda ar pozitīvi lādēto akceptoru jonizēto donoru koncentrāciju [20].



8.att. Paraugu jutība uz etanola tvaikiem 200 °C temperatūrā. Fe<sup>3+</sup> saturs (mol.%): 1 – (0), 2 – (1.5), 3 – (3.0), 4 – (7.0).

Šajā gadījumā sistēmā ievadītie Fe<sup>3+</sup> joni, kas sistēmā ir atrodami hematīta, magnetīta vai špineļa veidā, uzlabo sensorās gāzu detektēšanas īpašības, kā arī dod iespēju veidot gāzu jutīgus sensorus.

#### IV. SECINĀJUMI

Izmantojot nogulsnešanās metodi, iegūtas Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-ZnO kompozītu nanodaļiņas ar dažādu Zn<sup>2+</sup>:Fe<sup>3+</sup> attiecību. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZnO kompozītu iegūšanai noteikta optimālā izejvielu attiecība un sintēzes apstākļi: pH = 10; Zn<sup>2+</sup>:Fe<sup>3+</sup> = 1,7:1.

Rentgenstaru difrakcijas pētījumi parādīja, ka, paaugstinot Fe<sup>3+</sup> jonu koncentrāciju kompozītā virs optimālās, pētāmajos paraugos pakāpeniski veidojas cinka ferīta un hematīta kristāliskās fāzes un samazinās cinka oksīda kristāliskās fāzes daudzums. Kristālitu izmēri ir no 18 līdz 30 nm. FT-IR spektri uzrāda raksturīgās Zn-O un Fe-O saišu svārstības attiecīgi 447 un 393 cm<sup>-1</sup> apgabalā.

Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-ZnO kompozītu daļiņu izmēri ir robežās no 130-320 nm. Palielinot kompozītā Fe<sup>3+</sup> koncentrāciju, pieaug daļiņu izmēri, kas ir saistīts ar aglomerācijas procesu Van der Valsa spēku un daļiņu magnētiskās mijiedarbības ietekmē.

Konstatēts, ka optimālā sensora darba temperatūra ir 250°C. Sensora jutība ir atkarīga no Fe<sup>3+</sup> un Zn<sup>2+</sup> jonu daudzuma attiecības. Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-ZnO kompozītmateriāliem jutība ir augstāka nekā tīram ZnO. Visaugstākā jutība ir novērojama paraugiem ar 3 mol% Fe<sup>3+</sup> saturu. Sensorā jutību uz 500 ppm koncentrācijas etanolu parādīja, ka sintezētiem kompozītiem piemīt n-tipa pusvadītāju īpašības.

Darbs izstrādāts projekta

Nr.2010/0221/2DP/2.1.1.1.0/10/APIA/VIAA/145

„Nanostruktūru un barjeru struktūras ieguves sola-gēla un lāzera tehnoloģijas” ietvaros.

#### LITERĀTŪRAS SARAKSTS

- [1] **Henrique, P., Camargo, C., Satyanarayana K., Wypych, F.** Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities. *Materials Research*, 2009, vol. 12, p. 1-39. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392009000100002>
- [2] **Gleiter, H.** Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta Materialia*, 2000, vol. 48, p. 1-29. [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00285-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00285-2)

- [3] **Hua, M., Zhang, S., Pan, B., et. al.** Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, vol. 211, p. 31-317.
- [4] **Fan, Z., Lu, J.G.** Zinc oxide nanostructures: synthesis and properties. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2005, vol. 5, p. 1561-1573. <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2005.182>
- [5] **Firdaus, C., Rizam, M., Rusop, M., Hidayah, S.** Characterization of ZnO and ZnO: TiO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by Sol-Gel Spray-Spin Coating Technique. *Procedia Engineering*, 2012, vol. 41, p. 1367-1373. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.323>
- [6] **Valenzuela, M., Bosch, P., Jiménez-becerrill, J., et. al.** Preparation, characterization and photocatalytic activity of ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, vol. 148, p. 177-182. [http://dx.doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00040-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00040-0)
- [7] **Yan, W., Fan, H., Yang, C.** Ultra-fast synthesis and enhanced photocatalytic properties of alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO core-shell structure. *Materials Letters*, 2011, vol. 65, p. 1595-1597. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2011.03.026>
- [8] **Sorescu, M., Diamandescu, L., Wood, J.** Synthesis and characterization of the xZnO-(1-x)α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles system, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007, vol. 68, p. 426-430.
- [9] **Leal, F.** γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / ZnO composite particles prepared by a two step chemical soft method. *Revista Mexicana de Fisica*, 2011, vol. 57, p. 236-240.
- [10] **Wu, P., Du, N., Zhang, H., et. al.** Functionalization of ZnO nanorods with γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles: Layer-by-layer synthesis, optical and magnetic properties. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, vol. 124, p. 908-911. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.08.009>
- [11] **Fu, R., Wang, W., Han, R., Chen, K.** Preparation and characterization of γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO composite particles. *Materials Letters*, 2008, vol. 62, p. 4066-4068. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2008.05.006>
- [12] **Chirita, M., Grozescu, I.** Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanoparticles, Physical Properties and Their Photochemical And Photoelectrochemical Applications. *Chemical Bulletin of "POLITEHNICA" University of Timisoara*, 2009, vol. 54, p. 1-8.
- [13] **Si, S., Li, C., Wang, C., et. al.** Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO core-shell nanorods for gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2006, vol. 119, p. 52-56. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2005.11.050>
- [14] **Zhu, C., Chen, Y., Wang, R., et. al.** Synthesis and enhanced ethanol sensing properties of α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO heteronanostructures. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, vol. 140, p. 185-189. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2009.04.011>
- [15] **Sun, S., Yang, X., Zhang, Y., et. al.** Enhanced photocatalytic activity of sponge-like ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized by solution combustion method. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2012, vol. 22, p. 639-643. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pnsc.2012.11.008>
- [16] **Baikousi, M., Kostoula, O., Panagiotopoulos, I., et. al.** Magnetic/SiO<sub>2</sub> nanocomposite thin films prepared by sol-gel dip coating modified method. *Thin Solid Films*, 2011, vol. 520, p. 159-165. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2011.06.110>
- [17] **Teja, A., Koh, P.** Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2009, vol. 55, p. 22-45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2008.08.003>
- [18] **Hernández, A., Maya, L., Sánchez-Mora, E., Sánchez, E.** Sol-gel synthesis, characterization and photocatalytic activity of mixed oxide ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2007, vol. 42, p. 71-78. <http://dx.doi.org/10.1007/s10971-006-1521-7>
- [19] **Abdullah Mirzaie, R., Kamrani, F., Anaraki Firooz, A., Khodadadi, A.** Effect of α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on the morphological, optical and decolorization properties of ZnO nanostructures. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, vol. 133, p. 311-316. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.01.029>
- [20] **Pawar, N., Kajale, D., Patil, G., et. al.** Gas Sensing Characteristics of Pure and ZnO-Modified Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thick Films. *New in Developments and Applications in Sensing Technology*, 2011, vol. 83, p. 123-132. [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-17943-3\\_6](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-17943-3_6)

**Alona Gabrene** 2012 - Mg.sc.ing., PhD student at Riga Technical University. Work experience – since 2007- Riga Technical University, Institute of Silicate Materials – research scientist, lecturer. Co-author of 7 scientific publications; supervisor of bachelor students. [alona.gabrene@rtu.lv](mailto:alona.gabrene@rtu.lv)

**Anzelms Zukuls** 2013 – B.sc.ing., Riga Technical University.  
A.Zukuls is 1st year student of Master programme "Nanotechnologies of Materials" at Faculty of Material Science and Applied Chemistry, RTU. His scientific interest is connected with nanoscale materials and nanotechnologies.  
zukis9@inbox.lv

**Inna Juhneva** 2003 - Dr.sc.ing., Riga Technical University .  
Work experience – since 1998 - Riga Technical University, Institute of Silicate Materials – senior research scientist, associate professor.  
Author of 23 scientific publications; supervisor of bachelor, master, doctoral students.  
innaju@ktf.rtu.lv

**Janina Setina** 1977 - Dr.sc.ing., Riga Politechnical Institute (since 1992 Riga Technical University).

Work experience – since 1972 - Riga Technical University, Institute of Silicate Materials – senior research scientist, docent; since 1999 – Head of the Testing laboratory of Silicate Materials.

Author of 133 scientific publications; supervisor of bachelor, master, doctoral students.

janina@ktf.rtu.lv

### **Alona Gabrene, Anzelms Zukuls, Inna Juhneva, Janina Setina. Preparation and Characterization of $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{ZnO}$ Composite Nanoparticles**

$\text{Fe}_x\text{O}_y$ -ZnO composite nanoparticles were obtained using the co-precipitation method by various ratios of  $\text{Zn}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ .  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  water solutions were used as precursors, but  $\text{NH}_4\text{OH}$  as a precipitant. The optimal ratio of raw materials and synthesis conditions was determined to obtain  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -ZnO composites. X-ray diffraction analysis has shown that an increase in the  $\text{Fe}^{3+}$  ion concentration above optimal values leads to the formation of zinc ferrite and hematite, meanwhile the number of zinc oxide crystalline phases declines. Crystallite size determined by the Scherrer equation was in the range of 30 nm. Representative absorption bands of the Zn-O and Fe-O at 447 and 393  $\text{cm}^{-1}$  in FT-IR spectra were observed.

The optimal operating temperature for gas sensor was determined - 250 °C.  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  ion ratio in gas sensor materials affects the sensitivity of sensor. The sensitivity of  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -ZnO composites was higher than that of pure ZnO material. Studying the sensitivity of the samples to ethanol (concentration 500 ppm) it was observed that resistance decreased during the adsorption process and increased during the desorption process, which indicated to n-type semiconductors.

Visible absorption spectrum shows that samples containing Fe(III) exhibit a redshift of spectral response as compared to pure ZnO, which is explained in terms of the ionic bond strength between the metal ions and oxygen ions. The emission spectrum of ZnO particle consists of two emission bands: the first one in 380 nm, caused by radiative annihilation of excitons, and the second one due the radiative recombination of an electron. Photoluminescence spectrum of  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -ZnO composites is shown as a blue shift, related to surface oxygen vacancies and interstitial  $\text{Fe}^{3+}$  ions in ZnO structures during the growth course.

Particle sizes of the samples measured by Brookhaven instruments are in the range of 130-320 nm. It has been observed that an increase in the  $\text{Fe}^{3+}$  ion concentration leads to an increase in particle size, attributed to the agglomeration process due the Van der Waals forces and magnetic interaction between particles.

### **Алёна Габрене, Анзелмс Зукулс, Инна Юхневича, Янина Сетиня. Синтез и характеристика наночастиц композитов $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{ZnO}$**

Наночастицы композитов  $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{ZnO}$  с различным соотношением  $\text{Zn}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$  получены методом осаждения. В качестве прекурсоров использованы водные растворы  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , а  $\text{NH}_4\text{OH}$  – в качестве осадителя. Определено оптимальное соотношение исходных материалов и условий синтеза для получения композитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -ZnO. Рентгенофазовый анализ показал, что увеличение концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  выше оптимальной ведет к формированию феррита цинка и гематита, тем временем количество кристаллической фазы оксида цинка снижается. Размер кристаллитов, определенный по уравнению Шеррера находится в диапазоне до 30 нм. Характерные полосы поглощения Zn-O и Fe-O в ИК спектрах наблюдаются в районе 447  $\text{cm}^{-1}$  и 393  $\text{cm}^{-1}$ .

Определена оптимальная температура для работы газовых датчиков - 250°C. Соотношение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  в материалах газовых датчиков влияет на их чувствительность. Чувствительность  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -ZnO композитов выше, чем чувствительность чистого ZnO. При изучении чувствительности образцов к этанолу (концентрация 500 ppm) наблюдается уменьшение сопротивления в процессе адсорбции и увеличение сопротивления во время процесса десорбции, что указывает на свойства полупроводников n-типа.

Адсорбционный спектр поглощения показывает, что образцы, содержащие Fe (III) демонстрируют красное смещение спектральных линий по сравнению с чистым ZnO, что объясняется силой ионной связи между ионами металла и ионами кислорода. Эмиссионный спектр частиц ZnO состоит из двух полос излучения: первая (380 нм) вызвана радиационной аннигиляцией экситонов, а вторая - радиационной рекомбинацией электрона. Спектр фотолюминесценции композитов  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -ZnO показал синее смещение, связанное с вакансией кислорода на поверхности и внедрением ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в структуру ZnO.

Размеры частиц образцов определены на установке „Brookhaven” и находятся в диапазоне 130-320 нм. Наблюдается увеличение размеров частиц с повышением концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в системе, что обусловлено процессом агломерации, вызванным силами Ван дер Ваальса и магнитным взаимодействием между частицами.