

В.Н. Шевчук¹, Д.І. Попович², Ю.М. Усатенко¹, Р.Я. Серкіз¹, О.В. Цветкова¹

Парамагнітні центри в оксидних нанорозмірних порошках

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Драгоманова, 50, м. Львів, 79005, Україна
e-mail: shevchuk@electronics.wups.lviv.ua

²Інститут прикладних проблем механіки і математики імені Ярослава Підстригача НАН України,
вул. Наукова, 36, м. Львів, 79060, Україна

Нанопорошки ZnO та SiO₂-10%V₂O₅ досліджено методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) при температурі рідкого азоту. За допомогою растрового електронного мікроскопа-мікроаналізатора вивчалася морфологія поверхні зразків та їхній хімічний поелементний склад.

Зареєстровано складні спектри ЕПР. Найінтенсивніший сигнал ЕПР в обох наноматеріалах спостерігається в районі g-фактора вільного електрона. Припускається, що ці парамагнітні центри пов'язані з однозарядними вакансіями у кисневій підсистемі. Тонка структура лінії ЕПР у випадку нанокompозиту SiO₂-V₂O₅ приписується результату взаємодії неспареного електрона з ядром ізотопу V⁵¹. Два слабкоінтенсивні сигнали ЕПР в ZnO у вищих полях відносно положення основного пов'язуються з мілким донорним рівнем та неконтрольованою домішкою відповідно.

Ключові слова: нанопорошок, окис цинку, діоксид кремнію, парамагнітний центр, растрова електронна мікроскопія.

Стаття поступила до редакції 30.12.2007; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

У сучасних нанотехнологіях оксидні матеріали займають провідне місце. Діоксид кремнію SiO₂ традиційно застосовується у медичній хімії [1], наноелектроніці [2]. Його широко використовують для модифікації [3] різних властивостей інших наноматеріалів. Так, нанокompозит ZnO-високодисперсний SiO₂ володіє у 10-50 разів інтенсивнішою фотолюмінесценцією у порівнянні з нано-ZnO [4], на базі якого зокрема пропонується [5] створення люмінесцентних газових сенсорів. Введення нанорозмірного SiO₂ в полімерні композити зумовлює значні зміни їхньої надмолекулярної структури [6]. Аналогічне легування протонних провідників забезпечує високі провідні властивості [7]. Покриття поверхні магнетиту шаром SiO₂ підвищує його термічну стабільність [8].

Водночас покращення технічних характеристик SiO₂ проводиться введенням нанокластерів ванадію [9]. У цьому випадку при певних атомних співвідношеннях V/Si суттєву роль відіграє утворення мікрочастинок пентаоксиду ванадію під час синтезу.

Практична придатність наноматеріалів, як термодинамічно нерівноважних систем [10], у значній мірі залежить від дефектів у тому числі точкових. Останні визначають властивості матеріалу,

стабільність та відтворюваність його характеристик, впливають на розмірні ефекти. Інформативним методом дослідження наноматеріалів є метод електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) [11]. Цим методом при кімнатній температурі досліджувалися нанопорошки ZnO [12] під впливом високих тисків та чистий а також з домішками перехідних іонів ZrO₂ [13, 14]. У досліджуваних неактивованих нанопорошках запропоновано переважно вакансійний тип утворення дефектів структури, з якими пов'язуються сигнали ЕПР. Аналізуються [13, 14] також можливості методу ЕПР як способу контролю технологій синтезу нелегованих та з різними парамагнітними домішками наноструктурованих оксидів.

Елементарні дефекти SiO₂ вивчалися багатьма дослідниками, у тому числі і методом ЕПР (див., напр., [15-17]). Зокрема показано, що киснева вакансія в SiO₂ може захоплювати дірку [15-18] і тоді такий центр (E'-центр) стає парамагнітним. Однак, встановлення закономірностей утворення, структури та природи точкових дефектів у наноматеріалах, як і в їх об'ємних аналогах, далеке до завершення (див., напр., [11-13, 17, 18]).

У даній роботі методом ЕПР досліджувалися нанопорошки ZnO та композиту SiO₂-V₂O₅. Хімічний мікроаналіз та вивчення морфології поверхні ущільнених тиском зразків проводилися з допомогою електронного мікроскопа.

I. Методика досліджень

Нанопорошки ZnO та нанокompозиту SiO₂-10%V₂O₅ були отримані золь-гель методом, який забезпечував середні розміри первинних наночастинок у межах 30-40 нм. Для дослідження рельєфу поверхні ущільнених тиском 15 МПа зразків-таблеток (діаметр 6,0 мм, товщина 1,5 мм, перед пресуванням вихідні порошки перетирали) і проведення рентгенівського енергодисперсного мікроаналізу поелементного складу використовувався растровий електронний мікроскоп-мікроаналізатор PEMMA-102-02 (виробництво підприємства ОАО SELMI, Україна [19]). Зображення отримані в режимі пружно відбитих (СОМРО) електронів. Спектри ЕПР досліджувалися на радіоспектрометрах Radioran (Польща) та PE-1306 (Росія) X-діапазону робочих довжин хвиль. Сигнал ЕПР реєструвався при температурі рідкого азоту з використанням спеціального криостата, виготовленого з очищеного плавленого кварцу.

II. Результати експерименту та обговорення

Типова електронна мікрофотографія зразка SiO₂-V₂O₅ та результати енергодисперсного рентгенівського мікроаналізу елементного складу дослідженого нанокompозиту подані на рис. 1,2 відповідно. Проведений мікроаналіз показав сліди неконтрольованих домішок, зокрема: Gd, Fe, Al, Ga, Mg, K. Особливості характеристичного рентгенівського випромінювання [20] дають у нашому випадку можливість реєструвати основні елементи нанокompозиту (рис. 2). Однак, ідентифікація ванадію утруднена, оскільки характеристичні піки кисню та ванадію енергетично близькі.

Морфологію поверхні зразка нанокompозиту SiO₂-V₂O₅ ілюструє рис. 1. З врахуванням застережень, висловлених авторами до застосування

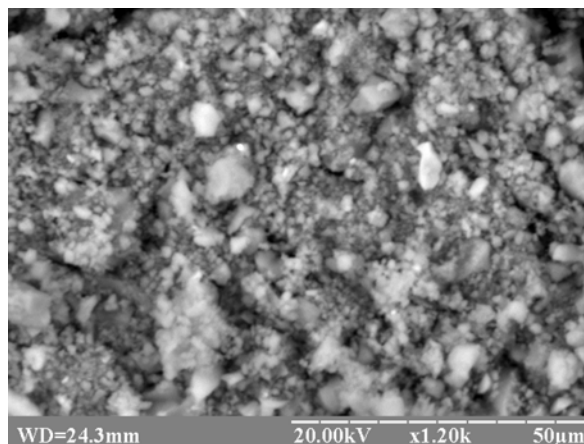


Рис. 1. Мікроструктура пресованого нанокompозиту SiO₂-10% V₂O₅, отриманого з допомогою растрового електронного мікроскопа.

растрової електронної мікроскопії у таких випадках [19,21], нами оцінено розміри структурних елементів. Спостерігаємо полідисперсну систему переважно майже сферичної форми мікрооб'єктів, очевидно утворених “злипанням” окремих вихідних наночастинок. Більші вторинні угруповання розділені порами з середнім поперечником у межах близько 400-2000 нм. За умов спостереження реєструються найменші окремі зерна-агрегати, які мають у діаметрі близько 360-400 нм. Домінують відносно щільні надагрегати з діаметром у межах 600-800 нм. Останні формують угруповання з широким набором лінійних розмірів. Враховуючи експериментальні дані, особливості організації твердого тіла на нанорівні та теоретичні розрахунки в рамках концепції дискретності нанокластерів [11,22], можемо зауважити, що лінійні розміри агрегатів мікрочастинок є кратними мінімальним розмірам первинних наночастинок (30-40 нм).

Вимірювання спектрів ЕПР проведені при температурі рідкого азоту на частоті 9,156 ГГц як на порошках, так і на таблетках. В обох випадках сигнали ЕПР практично не відрізнялися. На рис. 3 показано типові лінії ЕПР досліджених

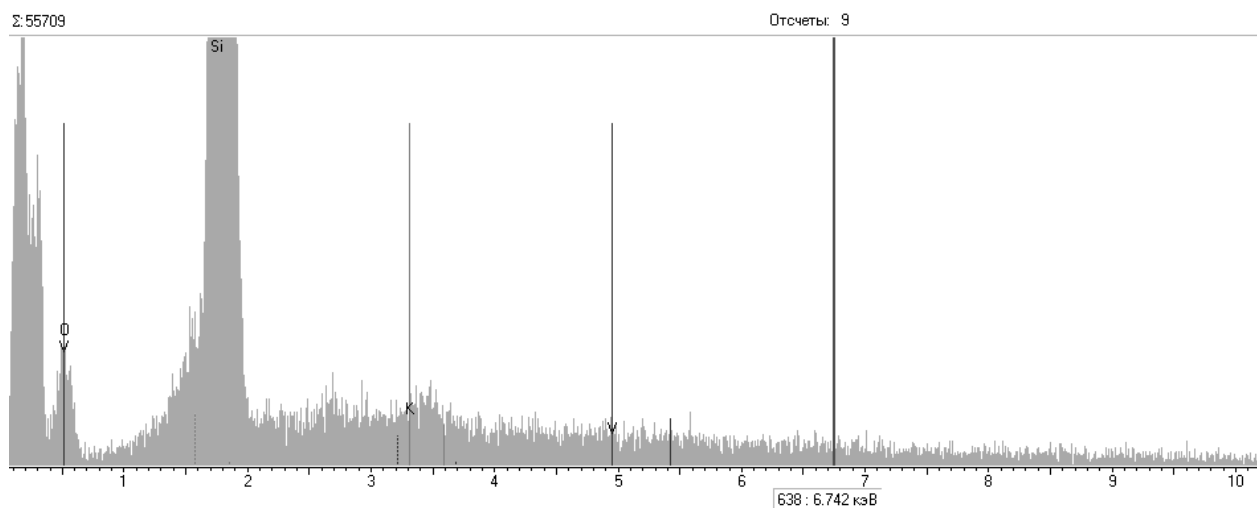


Рис. 2. Результат енергодисперсного аналізу елементного складу нанокompозиту SiO₂-10%V₂O₅.

нанопорошків. Деякі параметри основних експериментально спостережуваних ліній ЕПР подано у таблиці. Інформацію про величину ефективного магнітного моменту дає фактор спектроскопічного розщеплення (g-фактор), залежний від напрямку. У нашому випадку за припущенням маємо ізотропний фактор спектроскопічного розщеплення (g^* -фактор). Його значення в рамках загального формалізму методу ЕПР [23] для одного неспареного електрона у сильному магнітному полі з індукцією B в наближенні одиночної лінії оцінено за умови резонансного переходу між двома зєєманівськими рівнями на частоті:

$$f_0 = g^* \beta B_0 / h.$$

Тут β – магнетон Бора, B_0 – зовнішнє резонансне магнітне поле, h – стала Планка. Значення констант β та h брали за новим переліком [24] фундаментальних фізичних величин.

Сигнали ЕПР спостерігаються в районі g-фактора вільного електрона ($g \approx 2,0023$), тобто електрона, що не володіє кутовим орбітальним моментом. Такий випадок реалізується для електрона, що перебуває на сильно делокалізованій молекулярній орбіталі. Порівняно невеликі значення ширини лінії ΔB (таблиця) можуть характеризувати ЕПР-сигнал у випадку слабкої спин-фононної взаємодії та швидкої релаксації електрона з відповідно малою заселеністю енергетично вищого рівня.

У зразках $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ (рис. 3,а-б) зафіксовано лінію ЕПР, яка має частково розділену структуру. Компоненти спектру (рис. 3,б) у межах точності вимірювання у першому наближенні є практично еквідистантними. Їх очевидно можна приписати результату розщеплення внаслідок взаємодії неспареного електрона з ядром ізотопа V^{51} (природний вміст 99,75 %, спин ядра $I = 7/2$ [15]). За відстанню між компонентами надтонкої структури

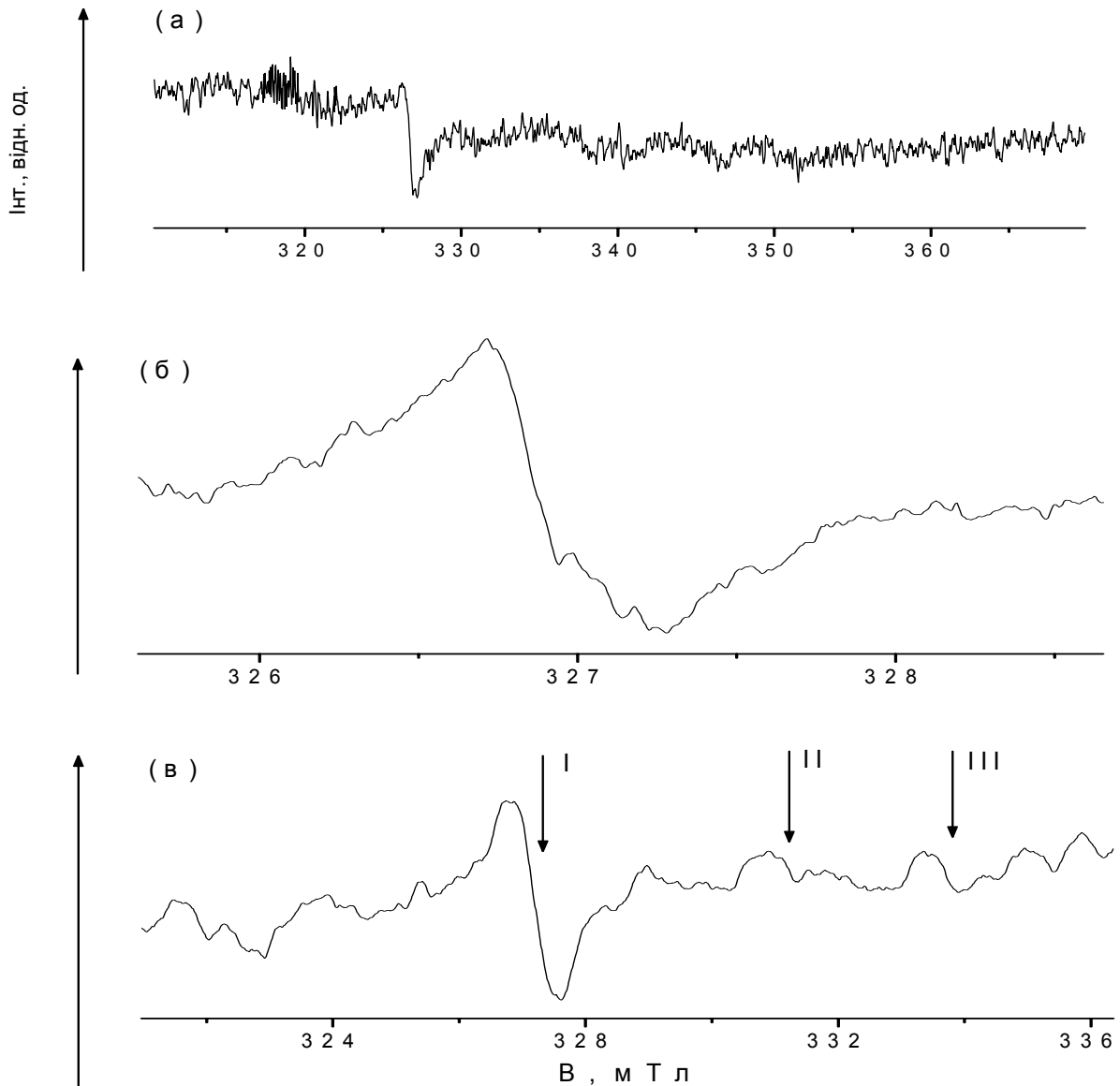


Рис. 3. Сигнали ЕПР наносистем $\text{SiO}_2\text{-10\%V}_2\text{O}_5$ (а, б) та ZnO (в) при температурі рідкого азоту. Крива (а) – оглядовий спектр, (б) – основний спостережуваний сигнал, (I-III) на кривій (в) – виділені зареєстровані сигнали.

встановлено, що константа надтонкого розщеплення становить $\alpha_0 = 0,093$ мТл. При взаємодії з одним ядром V^{51} за розрахунком слід очікувати $2I + 1 = 8$ компонент надтонкої структури.

Таблиця

Параметри (g^* -фактор та відстань між крайніми піками лінії ΔB) основних спостережуваних сигналів ЕПР в оксидних нанопорошках. (I-III) – номери сигналів згідно рис. 3в.

N п/п	матеріал	g^* -фактор	ΔB , мТл
1	SiO ₂ - 10%V ₂ O ₅	2,0011 ± 0,0005	0,60 ± 0,09
2	ZnO	(I) 1,9976±0,0005 (II) 1,9752±0,0005 (III) 1,9603±0,0005	0,90 ± 0,09

В умовах експерименту внаслідок неповного розділення спектру з боку вищих полів можна виділити 5 компонент надтонкої структури. Інші компоненти зафіксувати важко у зв'язку з можливим неоднорідним уширенням ліній надтонкої структури та з особливостями їх розподілу за інтенсивністю [25]. При малій анізотропії g -фактора у системі хаотично орієнтованих центрів інтенсивності ліній якраз повинні характеризуватися [15] неоднорідним розподілом (інтенсивність крайніх ліній відносно центральної обернено пропорційна відстані між ними у степені 1/2). Подібні закономірності надтонкої структури недавно вивчали автори [26] на прикладі каталітичної системи TiCl₄ + Al(i-C₄H₉)₃.

Таким чином парамагнітний центр в SiO₂-V₂O₅ формується у близькій координаційній сфері іона V. Ванадій, перебуваючи у п'ятивалентному стані, ЕПР-сигналу не дає. Зареєстрований парамагнітний центр ймовірно пов'язаний з кисневою вакансією, в полі дії якої знаходиться один електрон. При побудові кінцевої моделі парамагнітного центра в SiO₂-V₂O₅ слід врахувати також схильність іонів V до зміни свого зарядового стану.

На рис. 3в показано отриманий спектр ЕПР нанопорошку ZnO. Спостерігається складний спектр, у якому можна виділити декілька ліній (I-III). Інтенсивність центральної лінії ЕПР-сигналу у дві-три рази більша від інтенсивностей інших, слабких, які фіксуються як зі сторони нижчих, так і вищих полів. Близькі за виглядом та значеннями g -фактора ЕПР-сигнали спостерігали при кімнатній температурі у нанопорошку ZnO з вільною поверхнею 3,6 м²/г (р.а. Kemika, Zagreb) у залежності від зовнішнього тиску до 8 ГПа [12]. Разом з тим у таких вихідних порошках ZnO до пресування ЕПР-сигнали при кімнатній температурі не спостерігались. У дисперсному ZnO за інших умов, як повідомляють ті ж автори [12], парамагнітні центри мають місце.

У пресованих зразках ZnO згідно з аналізом ЕПР-даних та з їх зіставленням з кристалічними аналогами зауважили [12], що g -фактор у межах значень близько 2,02-1,96 зменшується для парамагнітних центрів у ряду: асоціат “вакансія

Zn+міжвузельний Zn” → “вакансія Zn” → “бівакансія Zn” → “вакансія O” → “мілкий донорний центр” → “неконтрольована домішка”. Очевидно, що тут йдеться про центри з неспареним електроном. Інтенсивності ліній, відповідних до шести названих центрів, нелінійно залежать від тиску та температури відпалу. Домінує лінія ЕПР-сигналу, пов'язаного з комплексами – бівакансіями Zn, загальна кількість яких зростає при зростанні тиску (інтенсивність відповідної лінії ЕПР збільшується, а віднесеної до поодиноких вакансій Zn – зменшується).

Наші вимірювання дають основний (I) ЕПР-сигнал, який найімовірніше може бути пов'язаний з однозарядною кисневою вакансією ($g^* = 1,9976$, див. табл.; близькі значення g -фактора $g_{\perp} = 1,9965 \pm 0,0008$ та $g_{\parallel} = 1,9950 \pm 0,0008$ отримано авторами [12] у випадку такої ж вакансії). Інтенсивності решти спостережуваних ліній (рис. 3,в) є малі.

Необхідно зауважити, що центр ЕПР з вказаними значеннями g -фактора, як це обговорюється в [27], може бути приписаний як вакансії кисню, так і міжвузельному кисню. Ми надаємо перевагу першому припущенню, оскільки міжвузельний кисень може мати місце у спеціально обробленому ZnO [27]. Автори [28] методом ЕПР також спостерігали кисневу вакансію з неспареним електроном, що взаємодіяв з ізотопом Zn⁶⁷ (вміст у природній суміші ізотопів 4,11 %, $I = 5/2$, зафіксовано віднодну кількість компонент надтонкої структури). У праці [29] методом ЕПР встановлено, що донорно-акцепторні центри в порошку ZnO виникають внаслідок присутності одновалентних домішок лужних металів, або ж власних дефектів, пов'язаних з нестехіометрією.

Отже, основний зареєстрований сигнал ЕПР у дослідженому ZnO можемо розглядати як такий, що пов'язаний з вакансією кисню. ЕПР-сигнали зі сторони вищих полів по відношенню до основного швидше за все пов'язані, як і в статтях [12,29], з мілким донорним рівнем (II) та неконтрольованою домішкою (III) відповідно. Внаслідок низької інтенсивності (співвідношення сигнал/шум мало відрізняється від 1) ЕПР-сигналів зі сторони нижчих полів їх однозначно ідентифікувати важко.

Як бачимо з проведених експериментів та з аналізу літературних даних [12-14,27-30], встановлення природи парамагнітних центрів, зважаючи на складний характер дефектної структури нанодисперсних систем, взаємодію окремих сортів дефектів, схильності до комплексоутворення, як у нанопорошку ZnO так і у наноккомпозиті SiO₂-V₂O₅, вимагає додаткових досліджень.

Шевчук В.Н. – кандидат фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник;

Попович Д.І. – кандидат фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник;

Усатенко Ю.М. – науковий співробітник;

Серкіз Р.Я. – науковий співробітник;

Цветков О.В. – науковий співробітник.

- [1] *Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния*: Под ред. А.А. Чуйко. Наукова думка, К. 416 с. (2003).
- [2] А.Л.Асеев. Наноматериалы и нанотехнологии для современной полупроводниковой электроники // *Российские нанотехнологии*, **1**(1-2), сс. 97-110 (2006).
- [3] В.М. Гунько, І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, Р.В. Ільницький, В.О. Коцюбинський, Т.В. Гергель, Р. Лобода, Я. Скубішвська-Земба. Структурні і адсорбційні властивості пірогенних оксидів TiO₂, TiO₂/SiO₂ та TiO₂/Al₂O₃ // *Фізика і хімія твердого тіла*, **8**(2), сс. 321-326 (2007).
- [4] С.М. Мо, Y.H. Li, Y. Zhang, I.D. Zhang. Enhancement effect of photoluminescence in assemblies of nano-ZnO particles/silica aerogels // *Journal of Applied Physics*, **83**(8), pp. 4389-4391 (1998).
- [5] Б.К. Котлярчук, І.Ф. Миронюк, Д.І. Попович, А.С. Середницький. Одержання нанопорошкових окисних матеріалів та дослідження їх люмінесцентних властивостей // *Фізика і хімія твердого тіла*, **7**(3), сс. 490-494 (2006).
- [6] P.P. Gorbyk, V.V. Levandovs'kyi, R.V. Mazurenko, S.M. Makhno, O.V. Kondratenko, O.O. Chujko. Effect of highly disperse silicon dioxide on properties of polymeric composites polychlorotrifluoroethylene – silver iodide // *Physics and Chemistry of Solid State*, **7**(3), pp. 551-554 (2006).
- [7] V.G. Ponomareva, G.V. Lavrova, L.G. Simonova. Effect of SiO₂ morphology and pores size on the proton nanocomposite electrolytes properties // *Solid State Ionics*, **119**(1-4), pp. 295-299 (1999).
- [8] Л.С. Семко, П.П. Горбик, Л.П. Сторожук, І.В. Дубровін, О.О. Чуйко, О.І. Оранська, О.І. Скрипка. Синтез та властивості нанокомпозитів на основі магнетиту, модифікованого оксидом кремнію // *Доповіді НАН України*, (3), сс. 153-1160 (2007).
- [9] В.А. Жажигалов, С.Б. Гриненко, Ю.П. Зайцев, Е. Стох, Е. Подобински, А. Коваль // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **2**(4), сс. 1215-1222 (2004).
- [10] Р.А. Андриевский. Современные проблемы наноструктурного материаловедения // *Наноструктурное материаловедение*, (1), сс. 5-13 (2005).
- [11] И.П. Суздальев. *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. Серия: «Синергетика: от прошлого к будущему»*. КомКнига, М. 592 с. (2006).
- [12] M.G. Kakazey, G.N. Kakazey, J.G. Gonzales-Rodriguez. Mechanochemical effects on the defects structure in ZnO powders subjected to hydrostatic pressure // *Crystal research and technology*, **36**(4-5), pp. 429-439 (2001).
- [13] А.Б. Брик, М.Д. Глинчук, И.П. Быков, В.В. Бевз, Т.Е. Константинова. Влияние отжига на характеристики объемных и поверхностных парамагнитных центров в наноразмерных частицах ZrO₂ // *Наноструктурное материаловедение*, (1), сс. 91-99 (2005).
- [14] А.Б. Брик, М.Д. Глинчук, И.П. Быков, В.В. Бевз, Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, А.М. Калиниченко. Влияние иттрия на радиоспектроскопические характеристики наноразмерных порошков ZrO₂ с примесью хрома // *Наноструктурное материаловедение*, (1), сс. 67-76 (2006).
- [15] Я.Г. Клява. *ЭПР-спектроскопия неупорядоченных твердых тел*. Зинатне, Рига. 320 с. (1988).
- [16] А.Е. Патраков, В.А. Гриценко, Г.М. Жидомиров. Взаимодействие с носителями заряда и спектр оптического поглощения ассоциата элементарных дефектов в SiO₂: вакансии кислорода/силиленовый центр // *Физика твердого тела*, **46**(11), сс. 1955-1959 (2004).
- [17] В.А. Гриценко, Ю.Н. Новиков, А.В. Шапошников, Ю.Н. Мороков. Численное моделирование собственных дефектов в SiO₂ и Si₃N₂ // *Физика твердого тела*, **35**(9), сс. 1041-1049 (2001).
- [18] А.В. Шапошников, В.А. Гриценко, Г.М. Жидомиров, М. Роджер. Захват дырок на двухкоординированный атом кремния в SiO₂ // *Физика твердого тела*, **44**(6), сс. 985-987 (2002).
- [19] А.В. Асадуллаева, С.В. Базылев, В.М. Горяной, А.Ф. Дербенев, В.К. Иванюк, И.С. Лялько, Л.М. Морозова, А.В. Падусенко, В.Н. Рыбак, О.А. Сидора, А.А. Сорока, Н.И. Стародуб, С.Г. Хмиловец, Л.А. Шевченко, Ю.В. Шестаков, В.С. Купко. Новые средства измерения в области электронной микроскопии и масс-спектрологии // *Український метрологічний журнал*, (1), сс. 53-56 (2007).
- [20] *Количественный электронно-зондовый микроанализ*. Под ред. В.Скотта, Г. Лава. Мир, М. 352 с. (1986).
- [21] Ю.Д. Ягодкин, С.В. Добаткин. Применение электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа для определения размеров структурных элементов в нанокристаллических материалах (Обзор) // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, **73**(1), сс. 38-49 (2007).
- [22] Н.П. Юшкин, В.И. Павлишин, А.М. Асхабов. Ультрадисперсное состояние минерального вещества и проблемы наноминералогии // *Мінералогічний журнал*, **25**(4), сс. 7-31 (2003).
- [23] Дж. Вертц, Дж. Болтон. *Теория и практические применения метода ЭПР*. Мир, М. 546 с. (1974).
- [24] *Фундаментальные физические постоянные (1998)*. Перевод с англ. А.А. Радциг. *Успехи физических наук*, **173**(3), сс. 339-344 (2003).
- [25] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*. Наука, М. 672 с. (1972).
- [26] Н. Махиянов, В.В. Биктагиров. Сверхтонкая структура спектров ЭПР каталитической системы TiCl₄+Al(i-C₄H₉)₃ // *Журнал прикладной спектроскопии*. **74**(2), сс. 174-177 (2007).

- [27] В.А. Никитенко. Люминесценция и ЭПР оксида цинка (обзор) // *Журнал прикладной спектроскопии*, **57**(5-6), сс. 367-385 (1992).
- [28] J.M. Smith, W.E. Vehse. ESR of electron irradiated ZnO confirmation of the F^+ center // *Physics Letters*, **31A**(3), pp. 147-147 (1970).
- [29] P.H. Kasai. Electron spin resonance studies of donors and acceptors in ZnO // *Physical Review*, **130**(3), pp. 989-995 (1963).
- [30] A.B. Brik. Anomalous signal registered by EPR spectrometer in nano-scale particles of organic and mineral components of biominerals // *Mineralogical Journal*, **24**(5/6), сс. 29-39 (2002).

V.N.Shevchuk¹, D.I.Popovych², Yu.N.Usatenko¹, R.Ya.Serkiz¹, O.V.Tsvetkova¹

Paramagnetic Centers in Nanoscale Oxide Powders

¹*Lviv Ivan Franko National University, 50 Dragomanov Str., Lviv, 79005, Ukraine*

e-mail: shevchuk@electronics.wups.lviv.ua

²*Yaroslav Pidstryhach Institute of Applied Problems of Mechanics and Mathematics NASU, 3b Naukova Str., Lviv 79060, Ukraine*

Nanopowders ZnO and SiO₂-10%V₂O₅ were investigated by electron paramagnetic resonance (EPR) method at temperature of liquid nitrogen. Using raster electron microscope-microanalyzer were studied surface morphology and chemical elementwise composition of samples.

The complex EPR spectra were registered. In both nanomaterials most intense signal about g-factor of free electron is detected. These paramagnetic centers are hypothetically associated with singly-charge vacancies in oxygen sublattice. In case of nanocomposite SiO₂-V₂O₅ fine structure of EPR line is described to the result of unpaired electron and isotope nucleus V⁵¹ interaction. Two lowintense EPR signals in case ZnO in higher magnetic fields are described as shallow donor state and uncontrolled impurity respectively.