

# **Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie**

**Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej**

**Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii  
Środowiska**

**mgr inż. Daniel Łukasz Sibera**

**„ Technologia otrzymywania nanokrystalicznego tlenku cynku  
dotowanego tlenkami metali przejściowych”**

Rozprawa doktorska wykonana  
pod kierunkiem:

**Prof. dr hab. inż. Urszuli Narkiewicz**

Szczecin 2011

Praca doktorska współfinansowana przez:  
Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego  
w ramach projektu badawczego promotorskiego  
nr. N N209 115737.  
oraz  
Unię Europejską  
z Europejskiego Funduszu Społecznego i Budżetu Państwa  
w ramach projektu systemowego:  
*„Inwestycja w wiedzę motorem rozwoju innowacyjności w regionie”*  
realizowanego przez Wojewódzki Urząd Pracy w Szczecinie.

## Podziękowania

Promotorowi – Pani prof. dr hab. inż. **Urszuli Narkiewicz** za poświęcony czas, opiekę promotorską oraz wsparcie i motywowanie do pracy.

Dziękuję również:

dr hab. inż. **Ewie Borowiak-Paleń** prof. ZUT za wykonanie analizy TEM

dr inż. **Tadeuszowi Chudobie** za pomoc przy obsłudze i naprawach reaktora mikrofalowego

mgr inż. **Romanowi Jędrzejewskiemu** i dr inż. **Iwonię Pełech** za przeprowadzenie pomiarów XRD

dr inż. **Izabeli Kuryliszyn-Kudelskiej** i prof. dr hab. **Witoldowi Dobrowolskiemu** za cenne konsultacje i wykonanie pomiarów magnetycznych

dr inż. **Zofii Lendzion-Bieluń** za wykonanie analizy ICP

dr hab. **Witoldowi Łojkowskiemu** prof. IWC PAN za umożliwienie syntezy próbek na prototypowym reaktorze do syntez solwotermalnych

dr inż. **Dariuszowi Moszyńskiemu** za wykonanie analizy XPS

mgr inż. **Adamowi Presz** i **Janowi Mizerackiemu** za wykonanie analizy SEM, BET i pomiarów gęstości

mgr inż. **Ewelinie Wolskiej**, dr inż. **Sergiy’owi Yatsunenko** i prof. dr hab. **Markowi Godlewskiemu** za cenne konsultacje i wykonanie pomiarów luminescencyjnych

dr inż. **Grzegorzowi Żołnierkiewicz** i prof. dr hab. **Nikosowi Guskosowi** za cenne konsultacje i wykonanie pomiarów EPR i FMR

Szczególne podziękowania składam żonie **Annie** za wyrozumiałość.

## Streszczenie

Przedmiotem badań niniejszej rozprawy doktorskiej było wytworzenie nanokrystalicznego tlenku cynku dotowanego tlenkami metali takich jak:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  przy użyciu syntezy solwotermalnej i współstrącenia połączonego z kalcynacją. Wpływ zawartości domieszki na właściwości otrzymanych materiałów badano w szerokim zakresie stężeń.

W części literaturowej pracy przedstawiono właściwości fizykochemiczne tlenku cynku. Ponadto przeanalizowano aktualny stan wiedzy na temat własności magnetycznych i luminescencyjnych domieszkowanego tlenku cynku. Przedstawiono również przegląd literaturowy aktualnie wykorzystywanych metod otrzymywania czystego jak i domieszkowanego  $\text{ZnO}$ .

W części eksperymentalnej opisano zastosowane w pracy metody badawcze analityczne i instrumentalne, w tym unikalny prototypowy reaktor do syntez solwotermalnych. W tej części przedstawiono wyniki badań wstępnych na podstawie, których wybrano parametry prowadzenia syntez. Wyniki badań eksperymentalnych przedstawiono w czterech rozdziałach, w których kolejno opisano właściwości próbek domieszkowanych tlenkami żelaza, kobaltu, manganu i glinu. Stwierdzono, że domieszka tlenku metalu przejściowego tworzy, w zależności od jej stężenia, osobną fazę tlenkową lub spinel w połączeniu z  $\text{ZnO}$ .

Próbki zawierające tlenek żelaza otrzymane podczas syntezy solwotermalnej charakteryzuje wyższa powierzchnia właściwa, niższa gęstość i mniejsza aglomeracja od próbek kalcynowanych. Badania właściwości magnetycznych pokazały, że próbki kalcynowane mają charakter szkła spinowego, natomiast próbki otrzymane w mikrofalowym reaktorze do syntez solwotermalnych wykazują właściwości superparamagnetyczne. Badania elektronowym rezonansem ferromagnetycznym pokazały, że widma próbek  $\text{ZnO}$  dotowanych  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zależą od metody przygotowania próbki i koncentracji powstającej w tych próbkach fazy  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Dla próbek o zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 40\%$  metoda kalcynacji jest bardziej efektywna w formowaniu fazy spinelowej, natomiast w próbkach o zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 40\%$  względna koncentracja fazy spinelowej jest porównywalna dla obu metod syntezy.

Próbki zawierające tlenek kobaltu otrzymane podczas syntezy solwotermalnej charakteryzuje mniejsza aglomeracja od próbek kalcynowanych. Największą gęstość obserwowano w próbkach kalcynowanych w 600°C. We wszystkich próbkach obserwowano liniową zależność odwrotności podatności magnetycznej w zakresie wysokich temperatur. Taka zależność jest charakterystyczna dla tlenku cynku domieszkowanego metalami przejściowymi. Należy podkreślić, że w przypadku próbek otrzymanych metodą kalcynacji w temperaturze 300°C, w całym zakresie temperatur nie zaobserwowano pików podatności magnetycznej typowego dla antyferromagnetycznego  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Próbki zawierające tlenek manganu otrzymane podczas syntezy solwotermalnej charakteryzuje wyższa powierzchnia właściwa, niższa gęstość i mniejsza aglomeracja od próbek kalcynowanych. W próbkach otrzymanych podczas kalcynacji o zawartości MnO do 50% mas. obserwowano właściwości magnetyczne typowe dla superparamagnetyków. W próbkach o zawartości MnO powyżej 50% zaobserwowano pik dla temperatury 43K, charakterystyczny dla ferrimagnetycznego  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . W przypadku próbek otrzymanych metodą solwotermalną o zawartości MnO 5 i 10% mas. obserwuje się zachowanie podatności magnetycznej (AC) w funkcji temperatury typowe dla paramagnetyka. We wszystkich próbkach kalcynowanych zaobserwowano symetryczną i bardzo intensywną linię rezonansu magnetycznego, która zależy od zawartości tlenku manganu w próbkach.

Podobnie, jak w przypadku innych domieszek próbki zawierające tlenek glinu otrzymane podczas syntezy solwotermalnej charakteryzuje wyższa powierzchnia właściwa, niższa gęstość i mniejsza aglomeracja od próbek kalcynowanych. Próbki te wykazują interesujące właściwości luminescencyjne. Na widmach fotoluminescencji zaobserwowano dwie emisje fotonów przy długości fali 387 i około 650 nm. Intensywność pików w obszarze UV rośnie wraz ze wzrostem zawartości tlenku glinu w próbkach otrzymanych w obu metodach. Intensywność świecenia w próbkach z obu metod rośnie wraz ze wzrostem zawartości domieszki, jednak próbki otrzymane podczas syntezy solwotermalnej posiadają większą intensywność świecenia od próbek kalcynowanych.

Niezależnie od rodzaju zastosowanej domieszki stwierdzono, że nanoproszki otrzymane metodą solwotermalną wykazują mniejszy rozmiar ziaren i mniejszą aglomerację od próbek otrzymanych metodą współstrącenia i kalcynacji.

# Spis treści

STRESZCZENIE.....	4
<b>CZĘŚĆ LITERATUROWA .....</b>	<b>9</b>
<b>1. Wstęp.....</b>	<b>10</b>
<b>2. Tlenek cynku.....</b>	<b>12</b>
<b>3. Tlenek cynku domieszkowany.....</b>	<b>14</b>
<b>4. Otrzymywanie ZnO czystego i domieszkowanego.....</b>	<b>18</b>
4.1. Mechaniczna synteza i wysokoenergetyczne rozdrabnianie (HEBM). .....	19
4.2. Osadzanie z fazy gazowej. ....	20
4.3. Technika cienkich warstw. ....	20
4.4. Metody syntez zol - żelowych. ....	21
4.5. Reakcje chemiczne w fazie gazowej.....	22
4.6. Synteza solwotermalna i synteza solwotermalna z aktywacją mikrofalową. ....	22
4.7. Metoda współstrącaniowa.....	23
<b>5. Cel pracy .....</b>	<b>26</b>
<b>CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.....</b>	<b>27</b>
<b>1.Charakterystyka metod badawczych .....</b>	<b>28</b>
1.1. Prototypowy reaktor mikrofalowy do syntez solwotermalnych.....	28
1.2. Emisyjna spektrometria atomowa ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP - AES). ....	31
1.3. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD).....	32
1.4. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM).....	33
1.5. Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM).....	34
1.6. Badanie powierzchni właściwej metodą BET (Brunauer-Emmett-Teller) .....	34
1.7. Pomiar gęstości.....	35
1.8. Termogravimetria (TG).....	35
1.9. Spektrometria fotoelektronów wzbudzanych promieniami rentgenowskimi (XPS).....	36
1.10. Fotoluminescencja. ....	37
1.11. Elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR) i elektronowy rezonans ferromagnetyczny (FMR). ....	38
1.12. Podatność magnetyczna.....	39
<b>2. Wyniki.....</b>	<b>40</b>
2.1. Badania wstępne.....	40
2.2. Preparatyka próbek.....	45
<b>2.3. ZnO domieszkowane Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>47</b>
2.3.1. Charakterystyka próbek ZnO domieszkowanego Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	47
2.3.2. Podsumowanie.....	72
<b>2.4. ZnO domieszkowane Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. ....</b>	<b>74</b>
2.4.1. Charakterystyka próbek ZnO domieszkowanego Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	74
2.4.2. Podsumowanie.....	90
<b>2.5. ZnO domieszkowane MnO. ....</b>	<b>91</b>
2.5.1.Charakterystyka próbek ZnO domieszkowanego MnO. ....	91
2.5.2. Podsumowanie.....	113

<b>2.6. ZnO domieszkowane Al i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>114</b>
2.6.1. Charakterystyka próbek ZnO domieszkowanego Al.....	114
2.6.2. Podsumowanie.....	124
2.6.3. Charakterystyka próbek ZnO domieszkowanego Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	126
2.6.4. Podsumowanie.....	140
<b>WNIOSKI: .....</b>	<b>142</b>
<b>SPIS PUBLIKACJI: .....</b>	<b>143</b>



# **CZĘŚĆ LITERATUROWA**

## 1. Wstęp

Nanotechnologia jest obecnie najszybciej rozwijającą się dziedziną nauki i techniki, obejmującą wybrane obszary fizyki ciała stałego, chemii, biologii, elektroniki i materiałoznawstwa. O gwałtownym rozwoju nanotechnologii świadczy wzrastająca liczba publikacji, patentów i zastosowań nanomateriałów i nanotechnologii. Badania prowadzone są w trzech głównych kierunkach: redukcji wymiarów istniejących materiałów, wykorzystaniu nowych technologii oraz otrzymywaniu całkowicie nowych materiałów.

Zainteresowanie tlenkiem cynku (ZnO), półprzewodnikiem z grupy II-VI, znacznie wzrosło na przestrzeni ostatnich lat. Przyczyn tego zjawiska należy się doszukiwać głównie w atrakcyjnych właściwościach fizykochemicznych ZnO. Tlenek cynku jest materiałem charakteryzującym się szeroką przerwą energetyczną (3.37 eV), o specyficznych własnościach elektrycznych, fotochemicznych, optoelektronicznych pozwalających z powodzeniem na użycie w np. czujnikach gazu, kryształach fotonicznych, urządzeniach emitujących światło, piezoelektrycznych przetwornikach, fotodetektorach, fotodiodach, optycznych falowodach, przezroczystych przewodzących warstwach, ogniwach<sup>1,2,3,4,5,6</sup>. Warto również podkreślić, iż jest to materiał o niezwykle różnorodnych możliwościach zastosowania w przemyśle kosmetycznym, farmaceutycznym, czy też gumowym. Ponadto w ostatnich latach magnetyczny ZnO: TM wzbudził spore zainteresowanie jako alternatywny materiał do spintroniki. ZnO, związek o szerokiej przerwie energetycznej domieszkowany magnetycznie metalami przejściowymi (Mn, Co, Fe, V) stał się w ostatnich latach jednym z najbardziej intensywnie badanych materiałów ze względu na przewidywany teoretycznie wysokotemperaturowy ferromagnetyzm oraz wysoką polaryzację spinową<sup>7,8</sup>. Niemniej jednak intensywne badania tego materiału przyniosły często sprzeczne ze sobą wyniki prac eksperymentalnych i pokazały, że doświadczalne

---

<sup>1</sup> Z. L. Wang, *Journal of Physics: Condensed Matter* **16**, R829 (2004),

<sup>2</sup> U. Ā Ozgur, Y. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho and H. Morko, *Journal of Applied Physics* **98**, 041301 (2005).

<sup>3</sup> S. Roy and S. Basu, *Bulletin of Materials Science* **25**, 513 (2002).

<sup>4</sup> T. Minami, *MRS Bulletin* **25**, 38 (2000).

<sup>5</sup> A. Nuruddin and J. R. Abelson, *Thin Solid Films* **394**, 49 (2001).

<sup>6</sup> J. F. Wager, *Science* **300**, 1245 (2003).

<sup>7</sup> T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Fernand, *Science* **287**, 1019 (2000).

<sup>8</sup> K. R. Kittilstved, W. K. Liu and D. R. Gamelin, *Nature Materials* **5**, 29 (2006).

wartości temperatury Curie oraz namagnesowania zależą od sposobu przygotowywania próbek, użytych technik eksperymentalnych, rozkładu jonów magnetycznych w sieci półprzewodnikowej czy wreszcie wytrąceń. Ostatnio pojawiły się prace sugerujące, że ferromagnetyzm w tych związkach może być wywołany obecnością wytrąceń w postaci związków tlenkowych<sup>9</sup> lub/i nanocząstek o dużej koncentracji jonów magnetycznych<sup>10</sup>. Problem pochodzenia oddziaływań ferromagnetycznych w związkach ZnO: TM pozostaje więc nadal otwarty i potrzebne są dalsze systematyczne badania natury oddziaływań magnetycznych, które w nich zachodzą. Kluczowe wydaje się być poznanie realnej struktury badanych materiałów.

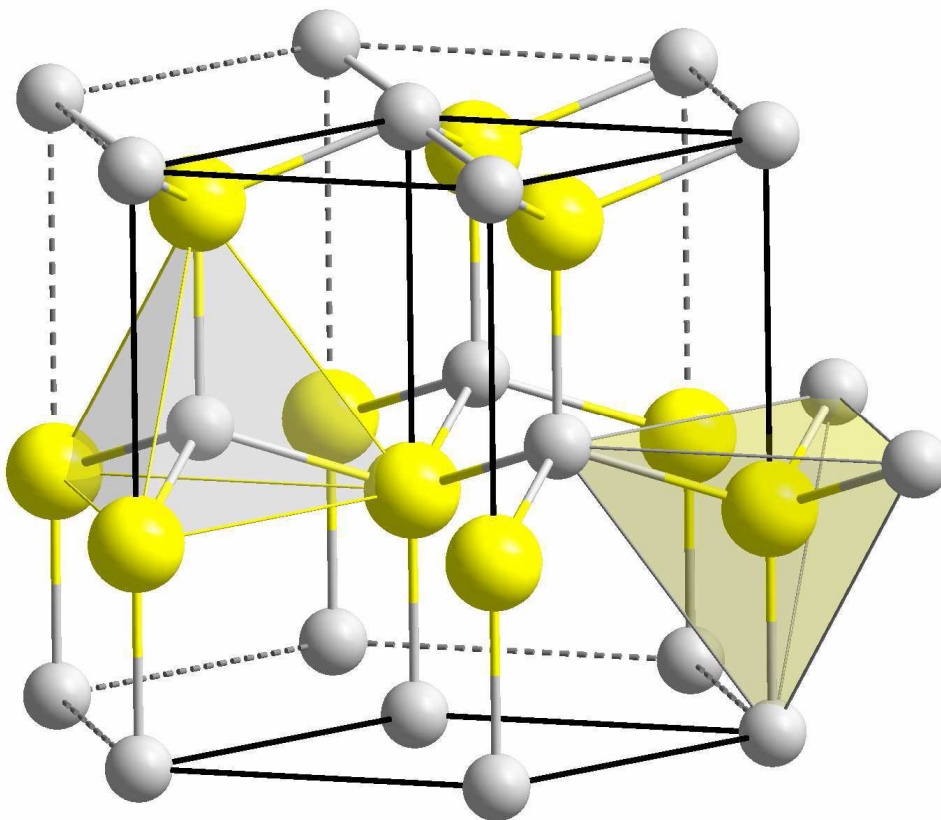
---

<sup>9</sup> C. Sudakar, J. S. Thakur, G. Lawes, R. Naik, and V. M. Naik, *Physical Review B* **75**, 054423 (2007).

<sup>10</sup> T. Dietl, *Acta Physica Polonica A* **111**, 27 (2007).

## 2. Tlenek cynku

Tlenek cynku w przyrodzie występuje jako cynkit, bardzo rzadki minerał którego głównym składnikiem jest cynk. Podczas syntez laboratoryjnych możliwe jest otrzymanie trzech struktur krystalicznych ZnO: blendy cynkowej, wurcytu i soli kuchennej. Przedmiotem badań w niniejszej pracy był tlenek cynku o strukturze wurcytu ponieważ jest ją najłatwiej otrzymać. Pozostałe struktury otrzymuje się przez epitaksję na podłożach kubicznych ( struktura blendy cynkowej )<sup>11,12,13</sup> lub w wyniku syntez w bardzo wysokim ciśnieniu ( struktura soli kuchennej )<sup>14</sup>.



**Rysunek 1.** Struktura krystalograficzna wurcytu.

Struktura typu wurcytu występuje w układzie heksagonalnym, w którym parametry komórki elementarnej spełniają warunek  $a = b \neq c$ ;  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ;  $\gamma = 120^\circ$ . Jest ona właściwa dla związków chemicznych  $AB$  i składa się z dwóch

<sup>11</sup> S. K. Kim, S. Y. Seong and C. R. Cho, *Applied Physics Letter* **82**, 562 (2003).

<sup>12</sup> D.C. Look, G. Renlund, R. Burgner and J.R. Sizelove, *Applied Physics Letter* **85**, 5269 (2004).

<sup>13</sup> T. Kongure and Y. Bando, *Journal of Electron Microscopy* **47**, 7903 (1993).

<sup>14</sup> C. H. Bates, W. B. White and R. Roy, *Science* **137**, 993 (1962).

jednoatomowych podsieci heksagonalnych o najgęstszym upakowaniu (hcp). W strukturze tej każdy anion jest otoczony przez 4 kationy znajdujące się w narożnikach tetraedru i odwrotnie, jeden kation otoczony jest przez cztery aniony umieszczone w narożnikach tetraedru. Cechą charakterystyczną idealnej struktury heksagonalnej o najgęstszym upakowaniu kul jest wartość stosunku stałych sieci  $c/a = 1.633$ . Jednakże w przypadku kryształów rzeczywistych występują odstępstwa od tej wartości. Wartości stałych sieci oraz stosunek  $c/a$  mogą się zmieniać i przyjmują odpowiednie wartości<sup>2,15</sup>:  $a =$  od 3.2475 Å do 3.2501 Å,  $b =$  od 5.2042 Å do 5.207 Å,  $c/a = 1.593$  do 1.6035<sup>16</sup>. Tetraedralny układ węzłów sieci jest typowy dla kowalencyjnego wiązania z hybrydyzacją  $sp^3$ . W przypadku ZnO typ wiązania ma tylko częściowo charakter kowalencyjny, w wyniku występowania silnego wkładu wiązania jonowego. Tlenek cynku ze względu na występowanie luk tlenowych oraz międzywęzłowych jonów Zn, które zachowują się jak płytkie donory w sieci, wykazuje silne przewodnictwo typu  $n$ <sup>17</sup>. W widmie fotoluminescencji (PL) emisja związana z tymi defektami występuje w obszarze zielonym (ok. 510 nm) i czerwonym (ok. 650 nm) widma. Ponadto obserwuje się emisję UV w okolicach 380 nm<sup>18,19,20,21</sup>. Intensywność tej ostatniej jest silnie uzależniona od metod i warunków tworzenia ZnO. Ponadto tlenek cynku jest również półprzewodnikiem o dużej stabilności chemicznej i termicznej:

- Energia wiązania -  $E_b = (60 \pm 1)$  meV
- Współczynnik piezoelektryczny -  $e_{33} = 1.2$  C/m<sup>2</sup> - jest to najwyższa wartość wśród półprzewodników
- Przewodność cieplna -  $K = 0.54$  Wcm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> (dla porównania dla GaAs  $K = 0.5$  Wcm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>)

Tlenek cynku jest materiałem piezoelektrycznym i elektrooptycznym oraz może być łatwo osadzany w formie cienkich warstw, dlatego może być wykorzystany w urządzeniach elektronicznych, takich jak czujniki gazu, sensory, diody, tranzystory, a

<sup>15</sup> E. Kisi and M.M. Elcombe, *Acta Crystallographica* **45**, 1867 (1989).

<sup>16</sup> J. E. Jaffe and A. C. Hess, *Physical Review B* **48**, 7903 (1993).

<sup>17</sup> S.B. Zhang, S.H. Wei and A. Zunger, *Physical Review B* **63**, 075205 (2001).

<sup>18</sup> D. W. Bahnemann, C. Kormann and M. R. Hoffmann, *Journal of Physical Chemistry* **91**, 3789 (1987).

<sup>19</sup> V. A. Fonoberov, K. A. Alim, and A. A. Balandin, *Physical Review B* **73**, 165317 (2006).

<sup>20</sup> K. Vanheusden, W.L. Warren, C.H. Seager, D.R. Tallant, J.A. Voigt and B.E. Gnade, *Journal of Applied Physics* **79**, 7983 (1996).

<sup>21</sup> S. Monticone, R. Tufeu and A.V. Kanaev, *Journal of Physical Chemistry B* **102**, 2854 (1998).

także w urządzeniach optycznych: jako źródło nadfioletu laserów i detektor nadfioletu<sup>22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32,33</sup>. Znalazł on też masowe zastosowania w przemyśle chemicznym (farby), samochodowym (przy produkcji opon), kosmetycznym (filtr przeciwsłoneczny w kremach pielęgnacyjnych) i spożywczym (składnik pasz dla zwierząt). Nanoproszki ZnO posiadają właściwości dzięki którym mogą być wykorzystane jako markery luminescencji do zastosowań w medycynie i biologii<sup>34</sup>, na przykład do wizualizacji zmian chorobowych w organizmie ludzkim, a docelowo także do terapii.

### 3. Tlenek cynku domieszkowany

Badania nad tlenkiem cynku obejmują wiele dekad, a zaczęto poświęcać mu większą uwagę od roku 1935. Półprzewodnik ten był już badany pod wieloma względami: parametrów sieci<sup>35</sup>, własności optycznych<sup>36</sup>, charakterystyki za pomocą rozpraszania Ramanowskiego<sup>37</sup> czy otrzymywania za pomocą CVT (chemical vapour transport)<sup>38</sup>. Obecny powrót do badań tlenku cynku jest spowodowany opanowaniem nowych metod syntezy oraz udoskonaleniem metod analizy pozwalających na badanie cienkich warstw oraz różnego typu nanostruktur ZnO. Pojawiające się możliwości nowych zastosowań głównie tlenku cynku domieszkowanego również przyczyniły się do zwiększenia zainteresowania tym materiałem. Tlenek cynku, ze względu na silne

---

<sup>22</sup> A. G. Whittaker and D. M. P. Minos, *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy* **29**, 195 (1994).

<sup>23</sup> M. Purica, E. Budianu and E. Rusu, *Thin Solid Films* **383**, 284 (2001).

<sup>24</sup> T. Aoki, Y. Hatannaka and D.C. Look, *Applied Physics Letter* **76**, 3257 (2000).

<sup>25</sup> C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback and H. Shen, *Journal of Applied Physics* **85**, 2595 (1999).

<sup>26</sup> S.H. Jo, J.Y. Lao, and Z.F. Ren, *Applied Physics Letter* **83**, 4821 (2003).

<sup>27</sup> M. S. Arnold, P. Avouris, Z. W. Pan, and Z. L. Wang, *Journal of Physical Chemistry B* **107**, 659 (2003).

<sup>28</sup> H.Q. Yan, R.R. He, J. Johnson, M. Law, R.J. Saykally and P.D. Yang, *Journal of the American Chemical Society* **125**, 4728 (2003).

<sup>29</sup> N. Senoussaoui, M. Krause, J. Müller, E. Bunte, T. Brammer and H. Stiebig, *Thin Solid Films* **397**, 451 (2004).

<sup>30</sup> S. Liang, H. Sheng, Y. Liu, Z. Hio, Y. Lu and H. Chen, *Journal of Crystal Growth* **225**, 110 (2001).

<sup>31</sup> Y. Lin, Z. Zhang, Z. Tang, F. Yuan and J. Li, *Advanced Materials for Optics and Electronics* **9**, 205 (1999).

<sup>32</sup> A. Mitra, A. P. Chatterjee and H. S. Maiti, *Materials Letters* **35**, 33 (1998).

<sup>33</sup> J. Y. Lee, Y. S. Choi, J. H. Kim, O. M. Park and S. Im, *Thin Solid Films* **403**, 533 (2002).

<sup>34</sup> E. Wolska, B.S. Witkowski, M. Godlewski, *Acta Physica Polonica A* **119**, 333 (2011).

<sup>35</sup> C. W. Bunn, *Proceedings of the Physical Society* **47**, 835 (1935).

<sup>36</sup> E. Mollwo and Z. Angew, *Phys.* **6**, 257 (1954).

<sup>37</sup> T. C. Damen, S. P. S. Porto, and B. Tell, *Physical Review* **142**, 570 (1966).

<sup>38</sup> C. Galli and J.E. Cooker, *Applied Physics Letter* **16**, 439, (1970).

przewodnictwo typu n i możliwości wzrostu w niskich temperaturach, jest świetnym materiałem do układów pamięci z zastosowaniem złącz hybrydowych tj. ZnO/organika. Jednak największe zainteresowanie wzbudziło potencjalne zastosowanie dotowanego tlenku cynku metalami z grupy przejściowej (TM) takimi jak Fe, Mn, Co w spintronice<sup>7</sup>. W tym przypadku najciekawsze jest połączenie właściwości półprzewodnika z właściwościami ferromagnetyka. Dzięki połączeniu tych właściwości przewiduje się stworzenie urządzeń do kontroli stanu spinowego bazujących na takim materiale. Z powodu połączenia tych właściwości taki materiał może być wykorzystany również jako półprzewodnik półmagnetyczny (diluted magnetic semiconductor – DMS)<sup>39</sup>. Podczas syntezy tlenku cynku domieszkowanego metalami, oprócz wprowadzenia domieszki w strukturę ZnO, mogą powstać nowe związki złożone z ZnO i domieszki, które przeważnie posiadają strukturę spinelową. Właściwości dotowanego tlenku cynku w głównej mierze zależą od rodzaju powstałego materiału. W ZnO domieszkowanym Fe i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obserwowano ferromagnetyzm<sup>40,41</sup>, paramagnetyzm<sup>42,43</sup>, superparamagnetyzm<sup>44,45</sup>. Właściwości magnetyczne próbek domieszkowanych żelazem mogą być zmienione przez wytrącenia w tych próbkach dodatkowej fazy ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. W takich próbkach również obserwowano ferromagnetyzm<sup>46</sup>.

Zainteresowanie ZnO dotowanym manganem gwałtownie wzrosło po ukazaniu się pracy Tomasza Dietla *et al.*<sup>7</sup>, w której przedstawiono ZnO domieszkowane Mn, jako materiał ferromagnetyczny z temperaturą Curie powyżej temperatury pokojowej. Według tej pracy, Zn(Mn)O powinno wykazywać wysokotemperaturowy ferromagnetyzm, gdy koncentracja Mn będzie wynosiła co najmniej 5% w ZnO typu p. W takim materiale, zgodnie z teorią opisaną w pracy T. Dietla, wysokotemperaturowe oddziaływania ferromagnetyczne wynikają z oddziaływania

---

<sup>39</sup> J. K. Furdyna, *Journal of Applied Physics* **64**, 29 (1988).

<sup>40</sup> G. Y. Ahn, S. Park and C. S. Kim, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **303**, 329 (2006).

<sup>41</sup> H. Zhang, Z. Wei, Z. Li and G. Dong, *Materials Letters* **61**, 3605 (2007).

<sup>42</sup> I. Soumahoro, R. Moubah, G. Schmerber, S. Colis, M. Ait Aouaj, M. Abd-lefdil, N. Hassanain, A. Berrada and A. Dinia, *Thin Solid Films* **518**, 4593 (2010).

<sup>43</sup> C. Wang, Z. Chen, Y. He, L. Li and D. Zhang, *Applied Surface Science* **255**, 6881 (2009).

<sup>44</sup> J. Wang, J. Wan and K. Chen, *Materials Letters* **64**, 2373 (2010).

<sup>45</sup> Z. Sofer, D. Sedmidubsky, S. Huber, J. Hejtmanek, M. Marysko, K. Jurek, M. Mikulics, *Journal of Crystal Growth* **314**, 123 (2011).

<sup>46</sup> J.H. Shim, T. Hwang, S. Lee, J.H. Park, S.J. Han and Y.H. Jeong, *Applied Physics Letter* **86**, 082503 (2005).

superwymiennego pomiędzy jonami magnetycznymi za pomocą nośników (dziur). W ZnO typu n również obserwowano ferromagnetyzm<sup>47,48</sup>. Ponadto w ZnO domieszkowanym manganem obserwowano paramagnetyzm<sup>49</sup>. Zmiany właściwości magnetycznych ZnO domieszkowanego MnO również są możliwe przez wytrącenia dodatkowych faz w takich próbkach. Tlenki manganu takie jak MnO, MnO<sub>2</sub> i Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> posiadają charakter antyferromagnetyczny<sup>50</sup> natomiast Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> jest ferromagnetykiem<sup>51,52</sup>. Związki, które mogą powstać z tlenku cynku i tlenków manganu, takie jak ZnMnO<sub>3</sub> oraz ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, podczas syntezy mogą posiadać charakter ferromagnetyczny<sup>53</sup>, superparamagnetyczny<sup>54</sup>, paramagnetyczny<sup>55</sup>. Również zawartość domieszki ma wpływ na charakter właściwości magnetycznych ZnO. Jing *et al.*<sup>56</sup> w swojej pracy obserwowali ferromagnetyzm w temperaturze pokojowej w próbkach o zawartości 5% MnO. Próbki o zawartości 20 i 40% Mn, gdzie obserwowano wytrącenia ZnMnO<sub>3</sub>, miały właściwości paramagnetyczne.

W tlenku cynku domieszkowanym kobaltem również obserwowano różne właściwości magnetyczne. Uporządkowanie ferromagnetyczne powyżej temperatury pokojowej w ZnO domieszkowanym Co było obserwowane przez: Lee *et al.*<sup>57</sup>, Wang *et al.*<sup>58</sup>, Ueda *et al.*<sup>59</sup>. W przypadku domieszkowania ZnO kobaltem mogą powstawać dodatkowe związki takie jak antyferromagnetyczny Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, które również będą wpływać na właściwości magnetyczne próbek. Jednakże w tych związkach jest

---

<sup>47</sup> N.A. Theodoropoulou, A.F. Hebard, D.P. Norton, J.D. Budai, L.A. Boatner, J.S. Lee, Z.G. Khim, Y.D. Park, M.E. Overberg, S.J. Pearton and R.G. Wilson, *Solid-State Electronics* **47**, 2231 (2003).

<sup>48</sup> Y. W. Heo, M. P. Ivill, K. Ip, D. P. Norton, S. J. Pearton, J. G. Kelly, R. Rairigh, A. F. Hebard, and T. Steiner, *Applied Physics Letter* **84**, 2292 (2004).

<sup>49</sup> J. Blasco, F. Bartolome, L.M. Garcia and J. Garcia, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **316**, e177 (2007).

<sup>50</sup> S.W. Jung, S. -J. An, G.-C. Yi, C.U. Jung, S. -I. Lee, and S.Cho, *Applied Physics Letter* **80**, 4561 (2002).

<sup>51</sup> C. Liu, F. Yun, and H. Mokoc, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **16**, 555 (2005).

<sup>52</sup> L. Yang, Y. Zhu, H. Tong, W. Wang, G. Cheng, *Journal of Solid State Chemistry* **179**, 1225 (2006).

<sup>53</sup> J.H. Li, D.Z. Shen, J.Y. Zhang, D.X. Zhao, B.S. Li, Y.M. Lu, Y.C. Liu, X.W. Fan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **302**, 118 (2006).

<sup>54</sup> J. Jaćimović, Z. Micković, R. Gaál, R. Smajda, C. Vâju, A. Sienkiewicz, L. Forró and A. Magrez, *Solid State Communications* **151**, 487 (2011).

<sup>55</sup> V.K. Sharma, G.D. Varma, *Journal of Alloys and Compounds* **458**, 523 (2008).

<sup>56</sup> C. Jing, Y. Jiang, W. Bai, J. Chu, A. Liu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **322**, 2395 (2010).

<sup>57</sup> H.J. Lee, S.Y. Jeong, C.R. Cho and C.H. Park, *Applied Physics Letter* **81**, 4020 (2002).

<sup>58</sup> Y. Wang, L. Sun, L. Kong, J. Kang, X. Zhang and R. Han, *Journal of Alloys and Compounds* **423**, 256 (2006).

<sup>59</sup> K. Ueda, H. Tabata and T. Kawai, *Applied Physics Letter* **79**, 988 (2001).



również możliwe obserwowanie uporządkowania ferromagnetycznego, paramagnetycznego<sup>60,61</sup>.

Kolejnym ważnym aspektem jest możliwość wykorzystania ZnO domieszkowanego Al., Ga i In jako alternatywnego materiału dla Sn:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>62</sup>. ZnO dotowane Al wykazuje właściwości bioobojętne i może być wykorzystany jako markery luminescencyjne do zastosowań w medycynie i biologii. ZnO domieszkowany Al pod względem właściwości luminescencyjnych był już badany chociażby przez Wanga *et al.*, Piticescu *et al.*, Aimable *et al.* czy Stachowskiego *et al.*<sup>63,64,65,66</sup>. W tych pracach zaobserwowano różnego rodzaju zjawiska takie jak dwu, trzy krotny wzrost luminescencji przy długości fali 380 nm w zależności od użytej metody preparatyki. Wzrost oraz spadek intensywności luminescencji obserwowano w obszarze czerwonym w zależności od koncentracji glinu w próbkach, metody preparatyki czy późniejszej temperatury wygrzewania.

Jak wynika z przeglądu literaturowego, właściwości magnetyczne i luminescencyjne w dużej mierze zależą od sposobu przygotowywania próbek, użytych technik eksperymentalnych, rozkładu jonów magnetycznych w sieci półprzewodnikowej czy wreszcie wytrażeń dodatkowych związków tlenkowych podczas preparatyki próbek. Problem pochodzenia oddziaływań ferromagnetycznych w związkach ZnO: TM pozostaje więc nadal otwarty i potrzebne są dalsze systematyczne badania natury oddziaływań magnetycznych w tych związkach. Wyniki badań właściwości optycznych są również w znacznym stopniu niejednoznaczne. Najbardziej prawdopodobną przyczyną niejednoznaczności własności magnetycznych i optycznych tych związków jest brak pełnej charakteryzacji otrzymanych materiałów.

---

<sup>60</sup> H. J. Kim, I. C. Song, J. H. Sim, H. Kim, D. Kim, Y. E. Ihm and W. K. Choo, *Physica Status Solidi B* **241**, 1553 (2004).

<sup>61</sup> J. Pal and P. Chauhan, *Materials Characterization* **61**, 575 (2010).

<sup>62</sup> Z.-C. Jin, I. Hamberg, and C. G. Granqvist, *Journal of Applied Physics* **64**, 5117 (1988).

<sup>63</sup> M. Wang, K. Lee, S. Hahn, E. Kim, S. Kim, J. Chung, E. Shin and C. Park, *Materials Letters* **61**, 1118 (2007).

<sup>64</sup> R. R. Piticescu, R. M. Piticescu and C. J. Monty, *Journal of the European Ceramic Society* **26**, 2979 (2006).

<sup>65</sup> A. Aimable, T. Strachowski, E. Wolska, W. Łojkowski and P. Bowen, *Processing and Application of Ceramics* **4**, 107 (2010).

<sup>66</sup> T. Strachowski, E. Grzanka, W. Łojkowski, A. Presz, M. Godlewski, S. Yatsunenko, H. Matysiak, R. R. Piticescu and C. J. Monty, *Journal of Applied Physics* **102**, 073513 (2007).

## 4. Otrzymywanie ZnO czystego i domieszkowanego

Mikro i nano tlenek cynku, zarówno czysty jak i domieszkowany, na skalę laboratoryjną otrzymuje się w postaci proszków, cienkich warstw lub izolowanych nanometrycznych cząstek z wykorzystaniem zarówno metod fizycznych, mechanicznych jak i chemicznych. Najczęściej stosowanymi metodami wytwarzania są:

- mechaniczna synteza i wysokoenergetyczne rozdrabnianie oraz przeciskanie, ściskanie, skręcanie, walcowanie lub napromieniowywanie cząstkami o dużej energii<sup>67,68</sup>;
- osadzanie atomów lub cząstek technikami PVD i CVD<sup>69,70,71</sup>;
- współstrącanie z późniejszą kalcynacją<sup>72,73</sup>;
- syntezy zol - żelowe<sup>74,75</sup>;
- synteza solwotermalna<sup>76, 77, 78</sup>;
- procesy pozwalające otrzymać nanometryczne, izolowane cząstki: osadzanie z fazy gazowej, rozkład związków chemicznych lub wydzielanie z roztworów<sup>79,80</sup>;

---

<sup>67</sup> A. Dodd, A. McKinley, T. Tsuzuki and M. Saunders, *Journal of the European Ceramic Society* **29**, 139 (2009).

<sup>68</sup> A. Moballeghe, H. R. Shahverdi, R. Aghababazadeh and A. R. Mirhabibi, *Surface Science* **601**, 2850 (2007).

<sup>69</sup> K. Haga, M. Kamidaira, Y. Kashiwaba, T. Sekiguchi and H. Watanabe, *Journal of Crystal Growth* **214**, 77 (2000).

<sup>70</sup> L. Jianguo, Y. Zhizhen, H. Jingyun, W. Lei and Z. Binghui, *Applied Surface Science* **207**, 295 (2003).

<sup>71</sup> Y. Yan, Y. Zhang, G. Meng and L. Zhang, *Journal of Crystal Growth* **294**, 184 (2006).

<sup>72</sup> C. Chen, P. Liu and C. Lu, *Chemical Engineering Journal* **144**, 509 (2008).

<sup>73</sup> R. Song, Y. Liu, L. He, *Solid State Sci.* **10**, 1563 (2008).

<sup>74</sup> K. Hayat, M.A. Gondal, M. M. Khaled, S. Ahmed and A. M. Shemsi, *Applied Catalysis A* **393**, 122 (2011).

<sup>75</sup> M. Ristic, S. Music, M. Ivanda and S. Popovic, *Journal of Alloys and Compounds* **397**, L1 (2005).

<sup>76</sup> W. L. Suchanek, *J. Cryst. Growth* **312**, 100 (2009).

<sup>77</sup> S. Ohara, T. Mousavand, T. Sasaki, M. Umetsu, T. Naka and T. Adschiri, *Journal of Materials Science* **43**, 2393 (2008).

<sup>78</sup> T. Strachowski, E. Grzanka, B. Pałosz, A. Presz, L. Ślusarski and W. Lojkowski, *Solid State Phenomena* **94**, 189 (2003).

<sup>79</sup> E. Guziewicz, M. Godlewski, N. Huby, M. Kutrzeba, G. Tallarida, T. Krajewski, Ł. Wachnicki, K. Kopalko, G. Łuka, J. Domagała, W. Paszkowicz, B.J. Kowalski, B. Witkowski and E. Przeździecka, *Physica Status Solidi B* **247**, 1611 (2010).

<sup>80</sup> R. M. Nyffenegger, B. Craft, M. Shaaban, S. Gorer, G. Erley, and R. M. Penner, *Chemistry of Materials* **10**, 1120 (1998).

- krystalizacja z metastabilnych lub niestabilnych faz skondensowanych następującymi metodami: krystalizacja z cieczy przechłodzonych przez szybkie chłodzenie, krystalizacja materiałów amorficznych lub wydzielanie z przesyconych roztworów stałych <sup>81</sup>.

#### **4.1. Mechaniczna synteza i wysokoenergetyczne rozdrabnianie (HEBM)**<sup>82</sup>.

Mechaniczna synteza (MA) metodą otrzymywania stopów polegającą na mieleniu proszków w wysokoenergetycznych młynach. Podczas mielenia składników stopu powstają przesycone roztwory stałe, z których po wyżarzeniu wydzielają się nowe fazy. Proces polega na rozdrobieniu mikrostruktury materiału polikrystalicznego i generowaniu dużej ilości defektów. Cechą odróżniającą mechaniczną syntezę od innych procesów mielenia kulowego jest obecność zarówno procesu kruszenia jak i stapiania. W czasie tego procesu otrzymuje się stopy amorficzne, silnie przesycone roztwory stałe lub stopy metali o różnych temperaturach topnienia składników wchodzących w ich skład. Takich materiałów nie można uzyskać innymi sposobami. Mechaniczna synteza jest procesem pięcioetapowym prowadzonym w kulowych młynach rotacyjnych:

- początkowy – rozwój cienkich warstw, powstawanie cząstek proszku większych i mniejszych od początkowych;
- łączenie cząstek – wzrost ilości grubszych frakcji proszku o strukturze warstwowej równoległej do powierzchni kul;
- tworzenie się cząstek równoosiowych – spadek plastyczności powoduje dalsze rozkruszenie cząstek swobodnych;
- przypadkowa orientacja łączenia cząstek – łączenie się równoosiowych cząstek, wzrost twardości, zmniejszenie liczby dużych cząstek w wyniku rozkruszania;
- końcowy – osiągnięcie nasycenia twardości i stałego rozkładu wielkości cząstek.

<sup>81</sup> M. Jurczyk „Nanomateriały”, WPP, Poznań 2002.

<sup>82</sup> M. Jurczyk „Mechaniczna synteza”, WPP, Poznań 2002.

Właściwości fizykochemiczne oraz wytrzymałościowe produktów syntezy mechanicznej zależą od: rodzaju młynka, temperatury i atmosfery mielenia. W procesie wysokoenergetycznego rozdrabniania (HEBM) materiałem wyjściowym jest wstępnie sproszkowany stop ( $<100\mu\text{m}$ ) o określonym składzie chemicznym oraz strukturze krystalograficznej.

#### **4.2. Osadzanie z fazy gazowej<sup>81</sup>.**

Proces osadzania z fazy gazowej polega na kondensacji par w gazie szlachetnym. W komorze próżniowej następuje odparowanie materiału, z którego zamierza się otrzymać nanokryształy. Przy zderzeniach atomów metalu z atomami gazu następuje kondensacja atomów metalu w postaci drobnych cząstek, które gromadzą się podczas chłodzenia ciekłym azotem na ściankach zimnego tygla. Tak otrzymany proszek jest prasowany na zimno i spiekany.

#### **4.3. Technika cienkich warstw<sup>81</sup>.**

Są dwie metody otrzymywania cienkich warstw: fizyczne osadzanie z fazy gazowej (PVD) oraz chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD).

Metoda PVD pozwala na otrzymanie warstw o grubości nanometrycznej w procesie składającym się z następujących 3 etapów:

- otrzymywanie par nanoszonego materiału;
- transport par na drodze źródło-podłoże;
- wzrost warstwy z zaadsorbowanych cząstek.

Aby uzyskać prawidłowy przebieg procesu temperatura podłoża powinna być niższa od temperatury źródła par, a parowanie powinno spełniać warunki parowania swobodnego.

Ze względu na sposób i lokalizację strefy otrzymywania i jonizowania par nanoszonego materiału oraz na sposób krystalizacji tych par powstało wiele nowych odmian techniki PVD, do których zalicza się magnetronowe rozpylanie jonowe i katodowe rozpylanie jonowe. Magnetronowe rozpylanie jonowe polega na rozpylaniu elektronów w polu magnetycznym, natomiast katodowe rozpylanie jonowe prowadzi

do wybijania cząstek osadzonego materiału w wyniku bombardowania jonami z katody.

Metoda CVD jest techniką, która służy do wytwarzania warstw nanokrystalicznych. W wyniku zachodzących na powierzchni podłoża lub w jego sąsiedztwie reakcji chemicznych dwóch lub więcej gazowych substratów wyjściowych powstają stałe produkty użytkowe oraz uboczne produkty lotne. Konwencjonalny proces CVD jest prowadzony przy ciśnieniu atmosferycznym lub obniżonym.

#### **4.4. Metody syntezy zol - żelowych<sup>83</sup>.**

Metody syntezy zol – żelowych umożliwiają wytwarzanie materiałów o rozmiarach ziaren krystalicznych rzędu pojedynczych nanometrów oraz w postaci cienkich warstw; a także porowatych szkieł monolitycznych oraz materiałów kompozytowych. Techniki zol - żelowe można podzielić na metody polikondensacji zhydrolizowanych alkoholanów i techniki oparte na metodzie Pechiniego.

Są dwie metody polikondensacji alkoholanów, które służą do otrzymywania nanokompozytów:

- pierwsza – polega na domieszkowaniu zolu utworzonego przez hydrolizę alkoholanów rozpuszczalnymi związkami metali i tworzeniu nanowytrąceń krystalicznych tych metali przez wygrzewanie uzyskanych żeli w wysokiej temperaturze (z reguły powyżej 1000°C).
- druga – opiera się na wykorzystywaniu przygotowanych wcześniej nanokrystalicznych proszków o niskim stopniu agregacji ziaren i unieruchomieniu ich w procesie żelowania w porowatej matrycy. Metoda ta składa się z czterech etapów: hydrolizy prekursora, czyli otrzymania zolu; żelowania; suszenia i densyfikacji. Ostateczna struktura materiałów zol – żelowych zależy prawie w równym stopniu od sposobu i warunków przeprowadzenia każdego z tych etapów.

---

<sup>83</sup> D. Hreniak, W. Stręk, Polskie Towarzystwo Chemiczne, „Nanomateriały”, Wrocław 2004.

Metoda Pechiniego łączy dwie techniki: zol - żelową i rozkładu termicznego polegającego na krystalizacji związków w procesie gwałtownej reakcji spalania. Synteza polega na chelatowaniu jonów metali kwasami  $\alpha$  - hydroksykarboksylowymi, a następnie powstawaniu żywic podczas reakcji tak otrzymanych soli z polihydroksyalkoholem. Wynikiem zachodzącego w temperaturze około 700°C rozkładu termicznego powstałego żelu są nanoproszki krystaliczne skomplikowanych układów tlenkowych.

Nanomateriały otrzymane technikami zol - żelowymi cechuje duża jednorodność i czystość.

#### **4.5. Reakcje chemiczne w fazie gazowej<sup>81</sup>.**

Proszki o wielkości krystalitów 2÷50 nm mogą być wytwarzane metodą reakcji chemicznych w fazie gazowej. Proces polega na wykorzystaniu wybranych reakcji chemicznych typu gaz - gaz pod wpływem temperatury. Wyróżnia się następujące sposoby ogrzewania lotnych reagentów:

- oporowy (wewnątrz rurowego pieca oporowego) – w wyniku zachodzących reakcji powstaje proszek lub warstwa;
- indukcyjny – otrzymuje się cienkie warstwy;
- laserowy – wytwarza się drobnych kuliste nanoproszki o określonych rozmiarach.

#### **4.6. Synteza solwotermalna i synteza solwotermalna z aktywacją mikrofalową<sup>84</sup>.**

Metoda solwotermalna polega na tym, że procesy syntezy zachodzą w obecności rozpuszczalnika w temperaturze zwykle przekraczającej jego temperaturę wrzenia. Ogólny mechanizm przemian solwotermalnych obejmuje:

- rozrywanie wiązań na powierzchni ciał stałych, solwatacje i/lub rozpuszczanie substratu;
- dyfuzję solwatowanych cząstek;

---

<sup>84</sup> M. Zawadzki, Polskie Towarzystwo Chemiczne „Nanomateriały”, Wrocław 2004.

- łączenie się cząstek w nowe układy lub struktury.

Reakcje solwotermalne są zwykle prowadzone w stalowym autoklawie, często z teflonową wkładką. Materiały otrzymane w wyniku takiej syntezy mają postać amorficznych lub krystalicznych osadów bądź zoli.

Przykładem zastosowania metody solwotermalnej do preparatyki nanoproszków używanych dla celów katalitycznych i ceramicznych jest metoda RTDS – szybkiego termicznego rozkładu prekursorów w roztworze. Dzięki niej uzyskuje się duże ilości nanokrystalicznych materiałów o rozwiniętej powierzchni, dużej reaktywności, bardzo dużej aktywności katalitycznej.

Metoda solwotermalna połączona z aktywacją mikrofalową jest szybsza, bardziej ekonomiczna i pozwala uzyskać bardziej czyste produkty niż klasyczna reakcja solwotermalna.

#### **4.7. Metoda współstrącaniowa<sup>85</sup>.**

Współstrącanie (koprecypitacja) jest procesem nieodłącznie związanym ze strącaniem osadu polegającym na jednoczesnym wytrącaniu z roztworu związku rozpuszczalnego w danych warunkach wraz z trudno rozpuszczalnym osadem makroskładnika. Na skutek tego procesu następuje zanieczyszczenie strącanego osadu substancjami, które w warunkach wytrącania są rozpuszczalne w roztworze. Aby temu zapobiec, podczas wytrącania osadu należy unikać dużego nadmiaru czynnika strącającego i dodawać go stopniowo do energicznie mieszanych rozcieńczonych roztworów.

Współstrącanie zachodzi w wyniku:

- adsorpcji powierzchniowej jonów polegającej na zagęszczaniu się substancji na powierzchni międzyfazowej fazy skondensowanej i płynnej na skutek działania sił powierzchniowych;
- okluzji polegającej na mechanicznym zatrzymywaniu obcych jonów z roztworu macierzystego przez szybko rosnący kryształ;

---

<sup>85</sup> A. Cygański „Chemiczne metody analizy ilościowej”, Wydawnictwa Naukowo – techniczne, Warszawa, 1999.

- tworzenia kryształów mieszanych powstających na skutek zamiany liczby elementów budowy kryształów, głównie przez związki izomorficzne;
- tworzenia określonych związków między osadami a współstrącającymi się jonami;
- wytrącania następczego (postrącania) polegającego na wytrącaniu na powierzchni osadu innej substancji, przeważnie o wspólnym jonie z osadem, zachodzącym w czasie powstawania osadu w kontakcie z roztworem macierzystym.

Po procesie koprecypitacji w celu oddzielenia osadu od roztworu macierzystego osad należy odsączyć i przemyć. Sączenie odbywa się za pomocą warstw porowatych (sączki filtracyjne, spieki porowate), które zatrzymują cząstki osadu, a przepuszczają roztwór. Są dwa sposoby sączenia osadów: przez sączki bezpopiołowe z bibuły i przez szklane tygle z dnem porowatym pod zmniejszonym ciśnieniem. Przemywanie polega na działaniu na oddzielone osady cieczą przemywającą (najczęściej wodą destylowaną) lub roztworem, ma ono na celu oczyszczenie wytrąconego i odsączonego osadu z zanieczyszczeń o charakterze powierzchniowym. Stosuje się dwa sposoby przemywania osadu: przemywanie na sączku i przez dekantację.

Po odsączeniu i przemyciu osadu następuje jego suszenie i/lub prażenie, które mają na celu otrzymanie osadu o ściśle określonym składzie. Zachodzi przy tym utrata wody nie związanej, czasami krystalizacyjnej lub konstytucyjnej. Zdarza się, że podczas prażenia czy kalcynacji następuje zasadnicza zmiana osadu, na przykład wodorotlenki lub siarczki metali przechodzą w tlenki metali. Suszenie i prażenie (kalcynacja) zachodzi w ściśle określonej temperaturze zależnej od właściwości osadu. Suszenie osadów przeprowadza się w suszarkach elektrycznych z termoregulacją, natomiast prażenie osadów przeprowadza się za pomocą palników gazowych lub pieców elektrycznych z termoregulacją.

W niniejszej pracy wykorzystano dwie metody otrzymywania domieszkowanego ZnO: metodę współstrącania i późniejszej kalcynacji oraz mikrofalowej syntezy solwotermalnej. W obu metodach pierwszym etapem jest wytrącenie wodorotlenków metali z roztworów wodnych odpowiednich soli.



Kolejnym etapem w pierwszej metodzie jest kalcynacja wodorotlenków i uzyskanie odpowiednich tlenków metali. Natomiast w drugiej metodzie kolejnym etapem jest mikrofalowa synteza solwotermalna w wyniku, której otrzymujemy odpowiednie tlenki metali. Zaletami proponowanych metod otrzymywania produktu są niskie koszty, niskie temperatury, tanie odczynniki. Opisywane sposoby są proste w realizacji i umożliwiają uzyskiwanie dużych ilości produktu.

## **5. Cel pracy**

Celem pracy było porównanie właściwości nanokrystalicznego tlenku cynku dotowanego tlenkami żelaza, kobaltu, manganu i glinu otrzymanego metodą solwotermalną i współstrącenia połączonego z kalcynacją.

Postawiono hipotezę, że próbki otrzymane metodą solwotermalną będą miały bardziej jednorodną strukturę, mniejszy rozmiar ziaren i mniejszą aglomerację.

Praca miała również na celu zbadanie wpływu rodzaju i stężenia domieszki na strukturę, właściwości magnetyczne i luminescencyjne otrzymanych materiałów.

## **CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA**

## **1.Charakterystyka metod badawczych**

### **1.1. Prototypowy reaktor mikrofalowy do syntez solwotermalnych.**

Do syntez solwotermalnych użyto w pracy prototypowego reaktora skonstruowanego w Instytucie Wysokich Ciśnień Polskiej Akademii Nauk w Warszawie przy współudziale firmy ERTEC Poland i Instytutu Technologii Eksploatacji – Państwowego Instytutu Badawczego w Radomiu. Jest to reaktor z emisją mikrofal przeznaczony do prowadzenia syntez nieorganicznych i organicznych z ograniczeniem ciśnień roboczych do poziomu 3,9 MPa i temperatury do 350°C. Przepływ cieczy reakcyjnej wynosi 2 l/godz.

Urządzenie składa się z rury reakcyjnej wraz z urządzeniami napełniającymi, i kontroli przepływów reagentów, rezonatora mikrofalowego z podwójnym rodzajem pola TM01 pobudzonym za pomocą generatora mikrofal, wyposażonego w głowice magnetronową oraz z zasilacza ( rysunek 2 ).

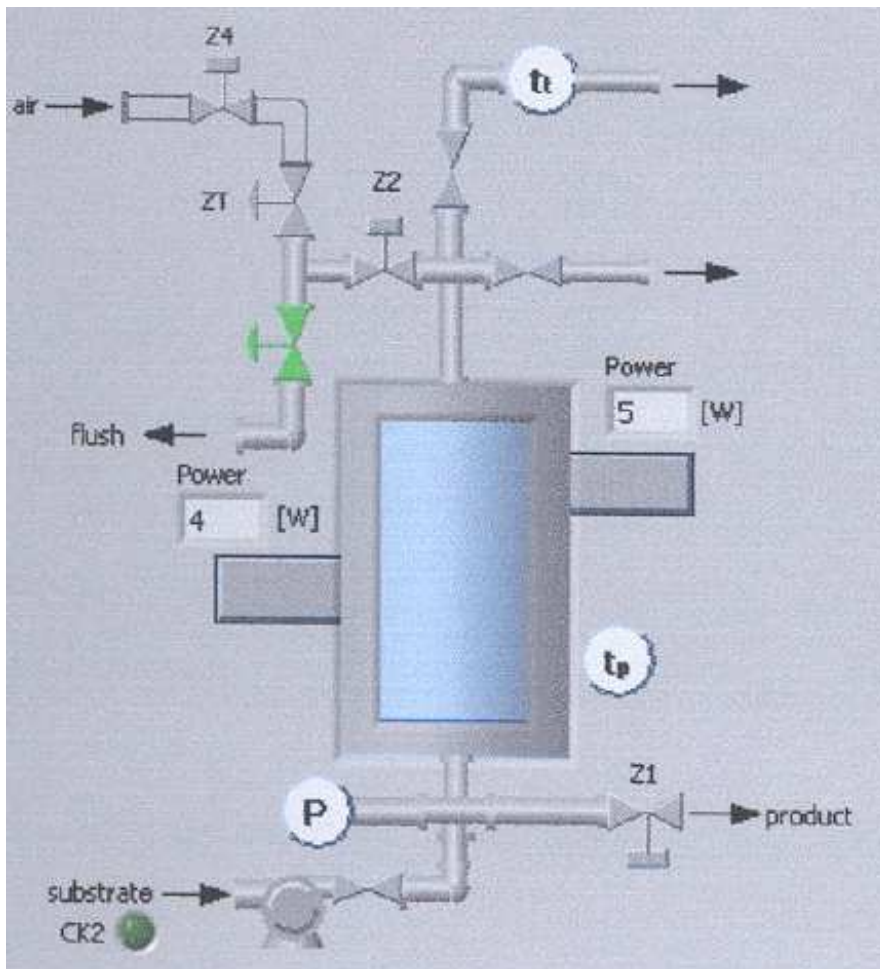
Reaktor sterowany jest przy pomocy programu komputerowego REAKTOR. Program ten jest częścią systemu sterowania tego urządzenia. Zainstalowany jest na komputerze PC, współpracującym ze sterownikiem programowalnym PLC z wykorzystaniem technologii OPC (OLE for Process Control). Sterownik PLC wykonuje wszystkie funkcje systemu sterowania. Program sterujący wywołuje te funkcje i obrazuje stany urządzenia przekazywane przez sterownik.

Funkcje sterowania reaktorem realizowane są przy pomocy programu sterującego w trzech trybach pracy:

- sterowanie ręczne
- sterowanie fazowe
- sterowanie recepturalne.

Sterowanie ręczne służy do diagnozowania stanu poszczególnych jednostek sprzętowych urządzenia. Przeznaczony jest on głównie do prac serwisowych oraz sprawdzania toru mikrofalowego. Sterowanie fazowe służy do ręcznego wykonywania poszczególnych faz procesu takich jak: płukanie reaktora, napełnianie reaktora do pełna, włączenie promieniowania mikrofalowego, grawitacyjne opróżnianie reaktora a także opróżnianie reaktora z wykorzystaniem sprężonego powietrza. Sterowanie recepturalne pozwala na ciągłe prowadzenie procesu.

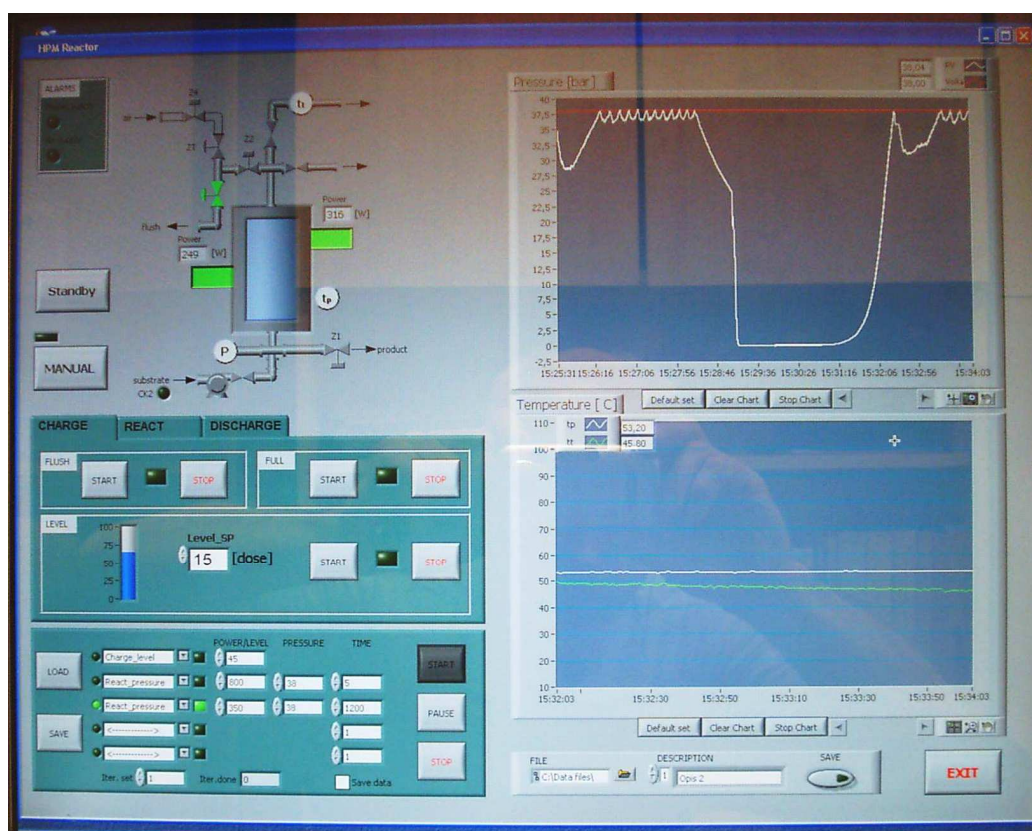
Pojedynczy cykl procesu wykonywany jest w pięciu krokach. Dla każdego kroku można wybrać zadaną fazę procesu taką jak przy sterowaniu fazowym. Na rysunku 3 przedstawiono reaktor z emisją mikrofal, natomiast na rysunku 4 przedstawiono widok z monitora podczas pracy reaktora.



**Rysunek 2.** Schemat reaktora



Rysunek 3. Reaktor z emisją mikrofal do syntez solwotermalnych.



Rysunek 4. Widok monitora podczas pracy reaktora.

## 1.2. Emisyjna spektrometria atomowa ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP - AES).

W tej metodzie spektrometr emisyjny jest połączony z palnikiem ze wzbudzeniem (generator częstotliwości radiowej RF), za pomocą którego wytwarza się plazmę z użyciem gazu obojętnego, zwykle argonu. Plazma gazowa jest źródłem wzbudzenia o bardzo wysokiej temperaturze od 4000 K do 10000 K, dzięki czemu można w krótkim czasie przeprowadzić oznaczenie dużej liczby pierwiastków.

Spektrometr plazmowy składa się z następujących elementów:

- źródło wzbudzenia, generator, który dostarcza energię do plazmy,
- system wprowadzania próbki do plazmy: nebulizer, komora mgielna i palnik,
- układ optyczny analizujący widmo emitowane przez plazmę,
- system obróbki sygnału, który analizuje jakościowo i ilościowo emitowane promieniowanie.

Analizowana próbka w postaci roztworu jest pompowana do nebulizatora i powstały aerozol jest transportowany przez centralną rurę palnika i rdzeń plazmy. Próbka, która jest przenoszona przez gaz nośny – argon, rozbijana jest na atomy w gorącej plazmie, które ulegają wzbudzeniu i emitują pochłoniętą energię w postaci promieniowania elektromagnetycznego charakterystycznego dla danego pierwiastka. Wyemitowane promieniowanie jest kierowane do spektrometru, zostaje skupione na monochromatorze, gdzie ulega rozszczepieniu i rozdzieleniu na poszczególne linie, które trafiają do fotopowielaczy, których zadaniem jest zamiana sygnału optycznego na elektryczny. Po przetworzeniu sygnału elektrycznego na cyfrowy zostaje on zaprezentowany w komputerze jako widmo ICP – AES<sup>86,87</sup>.

Metoda ICP – AES daje możliwość jednoczesnego oznaczenia wielu pierwiastków w jednej próbce w krótkim czasie, z granicą wykrywalności kilku  $\mu\text{g/l}$ . Na przykład przy stężeniach rzędu 1 – 10 ppb techniką tą można oznaczyć 30 pierwiastków, zaś technikami AES i AAS jedynie ok. 10.

---

<sup>86</sup> D.Kealey, P.J. Haines, z języka angielskiego tłumaczyła M. Galus „Chemia analityczna, Krótkie wykłady”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2005.

<sup>87</sup> A. Cygański „Metody spektroskopowe w chemii analitycznej”, Wydawnictwo Naukowo – Techniczne, Warszawa 1993, 2002.

Metoda ICP – AES znalazła zastosowanie w przemyśle metalurgicznym do analizy koncentratów, rud, czy kontroli wytopów. Służy do badania próbek geologicznych (minerały, skały), środowiskowych (wody naturalne i technologiczne, ścieki, gleby, pyły, szlamy) i biologicznych (kości, krew, mocz, nerki, mózg), a także produktów żywnościowych i przemysłowych.

Rzeczywisty skład otrzymanych proszków zbadano metodą ICP – AES na sprzęcie Optima 5300 DV.

### **1.3. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD).**

Promieniowanie rentgenowskie wytwarza się najczęściej w lampach próżniowych, w których zastosowano różne materiały anody (Cu, Co, Fe, Ag). Rozszczepienie promieni rentgenowskich dokonuje się na płaszczyznach krystalograficznych materiału, który jest analizowany. Zjawisko to ma miejsce tylko wtedy, gdy na kryształ będzie padać promieniowanie o długości fali mniejszej lub równej parametrom sieci kryształu. Rejestracja dyfrakcji promieni X odbywa się za pomocą licznika Geigera - Müllera albo scyntylicyjnego. Poszczególne refleksy otrzymuje się w postaci pików na dyfraktogramie. Położenie tych pików umożliwia identyfikację substancji, a ich natężenie określa zawartość danego składnika.

Metoda XRD służy przede wszystkim do identyfikacji substancji krystalicznych. Daje możliwość określenia składu mieszanin kilku substancji lub składu fazowego związków tego samego pierwiastka (tlenków żelaza).

Oprócz zastosowania do analizy chemicznej, szczególnie identyfikacji związków, metoda ta jest stosowana do identyfikacji struktury substancji krystalicznych. A także do badania przemian fazowych, uporządkowania struktury, wyznaczenia stopnia krystaliczności polimerów, czy pomiaru wielkości ziaren krystalicznych<sup>88</sup>.

Stosując metodę Scherrera<sup>89</sup> określono wielkość kryształitów na podstawie wzoru:

---

<sup>88</sup> Z. Bojarski, E. Łągiewka, *Rentgenowska analiza strukturalna*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 1995.

<sup>89</sup> P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **2**, 96 (1918).



$$d = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos \theta_{\max}}$$

$$\beta = B - b$$

$$b = 0,0006 \cdot 2\theta_{\max} + 0,0808$$

gdzie:

d – średnia wielkość cząstki krystalicznej [Å]

$\lambda$  – długość fali promieniowania rentgenowskiego [Å],  $\lambda = 1,54056$  Å

$2\theta_{\max}$  - kąt odbłyску Bragga [°]

b – poprawka aparaturowa [°].

Do analizy próbek metodą dyfrakcji rentgenowskiej zastosowano dyfraktometr rentgenowski X Pert (Philips). Do badań wykorzystano promieniowanie  $\text{CuK}\alpha$ .

#### 1.4. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM).

Metoda elektronowej mikroskopii skaningowej polega na wykorzystaniu zjawisk zachodzących pod wpływem oddziaływania wysokoenergetycznej wiązki elektronów z próbką. Do tworzenia obrazu skaningowego wykorzystuje się sygnały, (niskoenergetyczne elektrony wtórne, wysokoenergetyczne elektrony wstecznie rozproszone, elektrony przechodzące, elektrony zaabsorbowane, promieniowanie rentgenowskie) powstające w wyniku tego oddziaływania. Najczęściej wykorzystywanym sygnałem w mikroskopie skaningowym są elektrony wtórne, emitowane z zewnętrznych powłok atomowych i pasma przewodnictwa. Obraz powierzchni powstaje na ekranie monitora poprzez rejestrację sygnałów pochodzących z kolejno skanowanych punktów próbki.

Elektronowy mikroskop skaningowy składa się z takich elementów jak:

- kolumny elektronowej, której zadaniem jest wytworzenie i uformowanie wiązki elektronowej, w jej skład wchodzi: działo elektronowe, soczewki elektromagnetyczne i układ skanowania;
- stolika i komory próbek, która jest przedłużeniem kolumny elektronowej;
- systemów detekcji sygnałów generowanych w próbce, od typu zastosowanych detektorów zależą możliwości analityczne danego mikroskopu;
- układu próżniowego.

Dzięki wysokiej zdolności rozdzielczej i dużej głębi ostrości elektronowy mikroskop skaningowy jest przyrządem wykorzystywanym do badania mikrostruktury ciał stałych. Możliwa jest bezpośrednia obserwacja rozwiniętych powierzchni w zakresie powiększeń od 20 x do 100 000 x <sup>90</sup>.

Technikę SEM stosuje się do określenia kształtu i wielkości krystalitów (lub aglomeratów cząstek).

Zdjęcia wykonano skaningowym mikroskopem LEO 1530 i Zeiss Supra.

### **1.5. Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM).**

Metoda analizy TEM polega na przepuszczeniu wiązki elektronów przez próbkę w postaci cienkiej płytki bądź warstwy o grubości mniejszej niż 0,1 mikrometra. Obraz jest tworzony przez rejestrację przechodzących elektronów przez próbkę. Aby obserwować przedmiot przy użyciu mikroskopu należy zastosować wiązkę elektronów o długości fali mniejszej niż rozmiar obserwowanego obiektu. Długość fali wiązki elektronów zależy od napięcia przyspieszającego (im wyższe napięcie tym długość fali mniejsza). Elektrony przebywają całą drogę od źródła elektronowego do ekranu w atmosferze wysokiej próżni. Rozpędzona wiązka elektronów padająca na preparat w części przechodzi przez próbkę, a w części zostaje odbita. Elektrony, które przenikają przez próbkę są skupiane przez obiektyw, tworząc obraz dyfrakcyjny. Następnie następuje interferencja wiązki elektronów i tworzy się powiększony obraz próbki, który dzięki soczewkom magnetycznym jest rzutowany na ekran fluorescencyjny.

Zdjęcia wykonano transmisyjnym mikroskopem FEI Tecnai F20.

### **1.6. Badanie powierzchni właściwej metodą BET (Brunauer-Emmett-Teller).**

Metodę BET<sup>91</sup> stosuje się do oznaczania całkowitej (zewnątrznej i wewnętrznej), powierzchni właściwej proszkowych lub porowatych ciał stałych na zasadzie pomiaru ilości zaadsorbowanego gazu.

---

<sup>90</sup> T. Wasąg, B. Derecka „Laboratorium analizy ilościowej, część I, metody chemiczne”, Szczecin 1994.

<sup>91</sup> S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* **60**, 309 (1938).

Polega na oznaczeniu ilości fizycznie zaadsorbowanego gazu potrzebnego do pokrycia powierzchni zewnętrznej i dostępnej powierzchni wewnętrznej porów ciała stałego. Najbardziej odpowiednim gazem pomiarowym jest azot, ale można zastosować każdy gaz, który jest fizycznie adsorbowany i desorbowany po obniżeniu ciśnienia w tej samej temperaturze <sup>92</sup>.

Otrzymane produkty zostały poddane analizie BET przy użyciu przyrządu Gemini 2360 firmy Micromeritics.

### 1.7. Pomiar gęstości.

Gęstość rzeczywista helowa to gęstość materiału litego nie zawierającego porów wyznaczona na podstawie pomiaru jego objętości przy użyciu gazowego helu w piknometrze gazowym. Funkcjonowanie piknometrów helowych oparte jest na wykorzystaniu do pomiarów objętości mierzonej próbki ciała stałego prawa Boyle'a-Mariotta, które mówi, że w stałej temperaturze iloczyn ciśnienia i objętości jest stały. Pomiar gęstości przeprowadzono za pomocą helowego piknometrów (AccuPyc 1330 Micromeritics). Ta metoda pozwala na pomiar gęstości nanoproszków z dokładnością 0,1 g/cm<sup>3</sup> <sup>93, 94</sup>.

### 1.8. Termogravimetria (TG).

Główną zasadą w tej metodzie jest pomiar zmiany masy próbki podczas jej ogrzewania. Zmiany te są związane z reakcjami rozkładu czy utratą substancji lotnych. Wyniki analizy uzyskuje się w postaci krzywych zależności masy próbki od temperatury lub czasu. Z krzywej oblicza się wielkość ubytku masy.

Aparatura do analizy termicznej składa się z następujących elementów:

- pieca, sterowanego komputerem i z czujnikiem temperatury; często stosuje się piec elektryczny, a pomiar temperatury odbywa się za pomocą termopary lub czujnika oporowego;
- pojemnika na próbkę, którym jest najczęściej obojętny tygiel, np. z platyny, tlenku glinu;

---

<sup>92</sup> W. Miśta, Polskie Towarzystwo Chemiczne, „Nanomateriały”, Wrocław 2004.

<sup>93</sup> W. Łojkowski, A. Gedanken, E. Grzanka, A. Opalińska, T. Strachowski, R. Pielaszek, A. Tomaszewska-Grzęda, S. Yatsunenko, M. Godlewski, H. Matysiak and K. J. Kurzydłowski, *Journal of Nanoparticle Research* **11**, 1991 (2009).

<sup>94</sup> A. Opalińska, C. Leonelli, W. Łojkowski, R. Pielaszek, E. Grzanka, T. Chudoba, H. Matysiak, T. Wejrzanowski and K.J. Kurzydłowski, *Journal of Nanomaterials* **1**, 1 (2006).

- czujników do pomiaru temperatury i właściwości próbki;
- komputera i urządzeń do gromadzenia, przetwarzania i prezentacji wyników.

Do pomiaru masy służy czuła waga, zwana termowagą, wystarczająco oddalona od pieca by uniknąć wpływu temperatury i gazów wydzielających się z próbki.

Metodą tą można badać każdą zmianę fizyczną i chemiczną dotyczącą masy. Można za jej pomocą analizować zjawiska utleniania i redukcji, określić ilość wody krystalizacyjnej, kierunek rozkładu termicznego (soli nieorganicznych a także próbek organicznych i polimerowych), kinetykę reakcji, czystość materiału i stechiometrii.

### **1.9. Spektrometria fotoelektronów wzbudzanych promieniami rentgenowskimi (XPS).**

Badania XPS wykonano przy wykorzystaniu spektrometru elektronowego formy Prevac, wyposażonego w analizator energii elektronów SES 2002 firmy Scienta, pracujący w trybie stałej energii przejścia. Podczas badań wykorzystywano dwie nastawy energii przejścia: dla widm przeglądowych wynosiła ona 100 eV, natomiast dla widm pojedynczych stanów elektronowych – 50 eV. Wszystkie badane próbki były wzbudzane promieniowaniem rentgenowskim generowanym przez lampę rentgenowską z katodą magnezową, tak że energia wzbudzenia wynosiła  $h\nu = 1253,7$  eV. Źródło promieniowania rentgenowskiego pracowało przy napięciu przyspieszającym 15 kV i prądzie anodowym wynoszącym 20 mA.

Spektrometr wykalibrowano wykorzystując następujące linie fotoelektronów (w odniesieniu do energii poziomu Fermiego):  $E_{B\text{ Cu } 2p_{3/2}} = 932,8$  eV,  $E_{B\text{ Ag } 3d_{5/2}} = 368,3$  eV oraz  $E_{B\text{ Au } 4f_{7/2}} = 84,0$  eV. Rozdzielczość aparaturowa, określona szerokością połówkową linii Ag 3d<sub>5/2</sub>, wynosiła 0,9 eV. Efekty ładowania zostały skorygowane numerycznie względem linii C 1s, przyjmując, że leży ona przy energii wiązania  $E_B = 284,6$  eV. Powtarzalność położenia linii spektralnych otrzymana tą metodą oszacowana została na  $\pm 0,1$  eV.

Próbki w postaci proszków były zasypywane swobodnie w nośniku próbek. Podczas analizy ciśnienie w komorze próżniowej było niższe niż  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar. Widma były rejestrowane w temperaturze otoczenia.

Wszystkie widma elektronów były rejestrowane elektronicznie na komputerze, korzystając z oprogramowania SES firmy Scienta. Niezbędne opracowanie danych doświadczalnych prowadzono za pomocą oprogramowania CasaXPS i obejmowało ono odejmowanie tła typu liniowego lub profilu typu Shirley oraz procedurę dopasowania pików (przy założeniu mieszanego gaussowsko-lorencjańskiego charakteru krzywych) metodą najmniejszych kwadratów.

Skład ilościowy powierzchni badanych próbek został obliczony według procedury zaimplementowanej w programie CasaXPS. Do obliczeń brane były pola powierzchni odpowiednich linii spektralnych pierwiastków zidentyfikowanych na powierzchni próbki. Obliczenia zakładają homogeniczny rozkład atomów w warstwie powierzchniowej. Przyjmując, że węgiel obecny na powierzchni próbek jest warstwą zanieczyszczeń, a nie pochodzi od związków chemicznych budujących próbkę, wykluczono ten pierwiastek z obliczeń składu chemicznego.

#### **1.10. Fotoluminescencja.**

Do badania fotoluminescencji próbek umieszczonych w pracy używano spektrofluorymetru SOLAR CM 2203. Podstawowymi elementami tego urządzenia są: blok ekscytacji, monochromator pobudzenia, komora pomiarowa, monochromator detekcji oraz licznik fotonów. Spektrofluorymetr służy do badania widma fluorescencji materiałów w funkcji długości fali światła wzbudzającego. Umożliwia on pomiary widm próbek w zakresie od ultrafioletu do bliskiej podczerwieni. Zasada działania spektrofluorymetru jest bardzo prosta. Oświetlenie próbki powoduje absorpcję. Atom lub cząsteczka, która początkowo znajdowała się w stanie podstawowym po zaabsorbowaniu promieniowania elektromagnetycznego przeskakuje do stanu wzbudzonego. Gdy ze stanu wzbudzonego poprzez emisję promieniowania elektromagnetycznego wraca do stanu podstawowego, mamy do czynienia z fluorescencją. Na ekranie monitora komputera, który jest niezbędnym elementem pracy ze spektrofluorymetrem (poprzez program CM 2203), istnieje możliwość obserwacji widma fotoluminescencji [PL] oraz widma wzbudzenia fotoluminescencji [PLE]. Program CM 2203 nie tylko przetwarza sygnał ze

spektrofluorymetru, ale również umożliwia określenia długości fali padającej czy szerokości szczelin.

### **1.11. Elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR) i elektronowy rezonans ferromagnetyczny (FMR).**

Do badania właściwości magnetycznych wybranych próbek zastosowano FMR i EPR. Pomimo iż rezonans ferromagnetyczny opiera się na nieco innym zjawisku fizycznym niż rezonans paramagnetyczny to do wykonania eksperymentów używana jest taka sama aparatura i pomiar jest wykonywany w identyczny sposób. Różnica dotyczy właściwości badanych próbek, EPR dotyczy paramagnetyków natomiast FMR dotyczy ferromagnetyków. Mechanizm elektronowego rezonansu magnetycznego polega na absorpcji fotonu o wysokiej częstotliwości (z zakresu promieniowania mikrofalowego), który wywołuje zmianę orientacji spinu elektronowego w zewnętrznym polu magnetycznym. Pomiar polega na zarejestrowaniu absorpcji mikrofal w polu rezonansowym, tzn. przy takiej wartości pola magnetycznego, przy której zachodzi pochłanianie promieniowania mikrofalowego. Na rejestratorze uzyskujemy linię rezonansową EPR lub FMR w postaci pochodnej. Kształt linii absorpcji może być opisany przez funkcję Lorentza lub Gaussa. Funkcja Lorentza różni się głównie tym od funkcji Gaussa, że ma długie „skrzydła” boczne i dlatego przy analizie widma EPR lub FMR należy ostrożnie dobierać funkcję dopasowania. Z analizy krzywej różniczkowej absorpcji rezonansowej wyznacza się dwa charakterystyczne parametry linii:

- Wartość pola rezonansowego – pozwala na określenie wartości współczynnika zeemanowskiego rozszczepienia  $g$  (przy znajomości częstotliwości pracy spektrometru)
- Szerokość linii rezonansowej – pozwala na dokładniejszą analizę kształtu sygnału EPR.

Pomiary widma rezonansu magnetycznego były przeprowadzone przy użyciu konwencjonalnego spektrometru X-band ( $\nu = 9,4$  GHz) Bruker E 500 z modulacją pola 100 kHz. Próbki zawierały około 5 mg proszku umieszczonego w kwarcowych rurkach o średnicy 4 mm. Pomiary były przeprowadzone w temperaturze pokojowej.

## 1.12. Podatność magnetyczna.

Pomiary podatności magnetycznej i namagnesowania zostały przeprowadzone LakeShore Magnetometr/Susceptometer model 7229 z magnesem nadprzewodzącym o polach do 9 T. Magnetometr ten pozwala na dokonywanie pomiarów AC i DC w jednej konfiguracji aparaturowej, dzięki temu możliwe jest dokonanie pomiaru podatności magnetycznej i namagnesowania w takim samym położeniu próbki i dla takich samych warunków. Zmienne pole magnetyczne jest wytwarzane przez cewkę pierwotną. Cewka ta jest połączona ze źródłem prądu AC pozwalającym na ustawienie zmiennej amplitudy i częstości. W układzie może być także wytwarzane stałe pole magnetyczne przez podłączenie stałego prądu do cewki pierwotnej. Dwie identyczne cewki wtórne są umieszczone symetrycznie w środku cewki pierwotnej w kole pomiarowym. Cewki wtórne są połączone w przeciwnym kierunku żeby zniwelować prądy indukowane przez pole AC w nich lub przez niepożądane źródła zewnętrzne. Dzięki perfekcyjnie nawiniętym zwojom cewek wtórnych i ich doskonałej symetrii w układzie bez próbki wzmacniaczem fazowym nie wykrywa się żadnych napięć. Kiedy umieścimy próbkę wewnątrz jednej z cewek wtórnych równowaga napięcia jest załamywana. Mierzone napięcie będzie proporcjonalne do podatności próbki, ale będzie także zależało od innych parametrów pomiarowych według następującej relacji:

$$v = \frac{1}{\alpha} V f H \chi,$$

gdzie:

$v$  – mierzone napięcie RMS

$\alpha$  – stała kalibracji

$V$  – objętość próbki

$f$  – częstotliwość pola

$H$  – pole magnetyczne RMS

$\chi$  – objętościowa podatność próbki

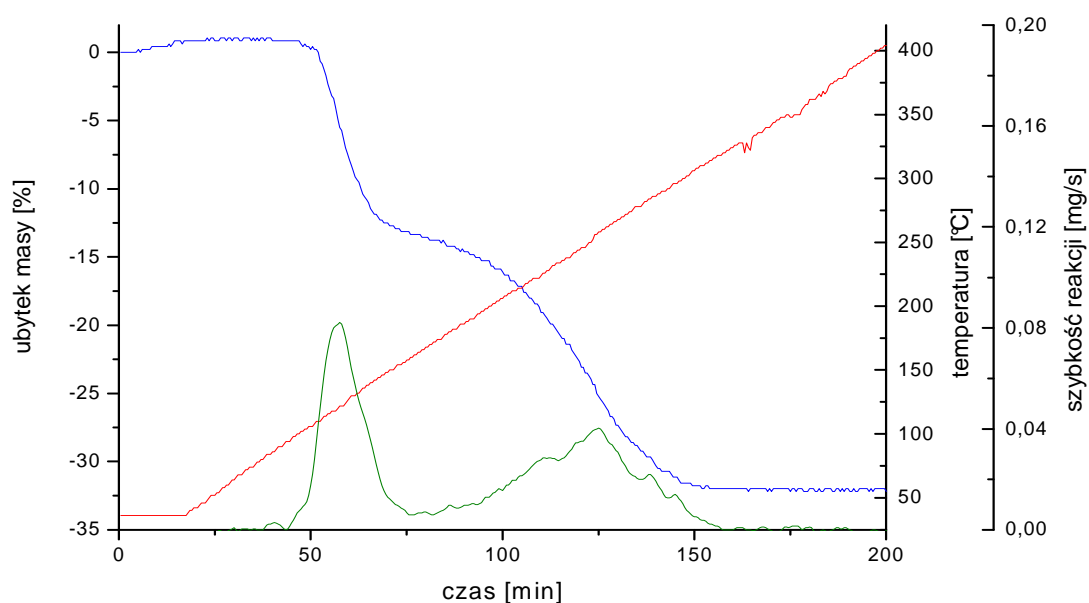
Stać kalibracji jest zależna od geometrii próbki i cewek. Przekształcając powyższe równanie otrzymujemy równanie na wyznaczenie podatności z danych eksperymentalnych:

$$\chi = \frac{\alpha v}{V f H}$$

## 2. Wyniki

### 2.1. Badania wstępne

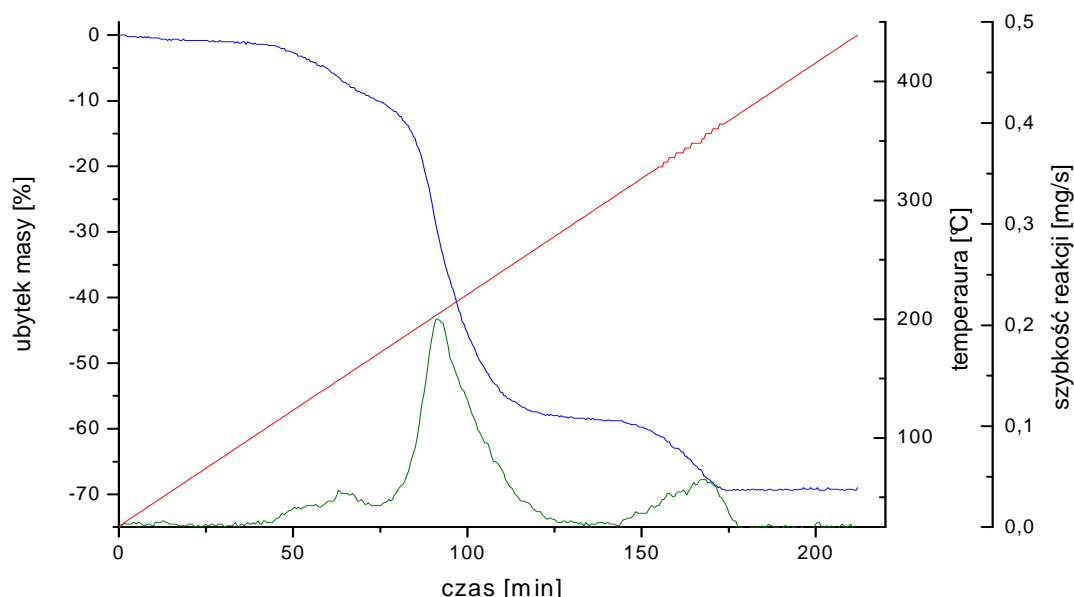
W przypadku próbek otrzymywanych metodą współstrącania po wytrąceniu wodorotlenków konieczna jest ich dalsza obróbka termiczna, niezbędna, żeby otrzymać tlenki. W celu wyboru odpowiedniej temperatury kalcynacji próbek, przeprowadzono wygrzewanie politermiczne proszków:  $\text{Zn(OH)}_2$  i  $\text{Fe(OH)}_3$  w wodorze, o przepływie gazu  $20 \text{ dm}^3/\text{h}$  w zakresie temperatur  $26^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$  z szybkością grzania  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ . Przepływ gazu mierzono za pomocą rotametu, pozwalającego na ustalenie i utrzymanie stałej prędkości przepływającego gazu ( $20 \text{ dm}^3/\text{h}$ ). Osady prasowano i przesiewano przez sita tak, aby oddzielić frakcje  $1,2\text{mm}$ . Przygotowane w ten sposób próbki odważono po około  $0,5\text{g}$  i umieszczano kolejno w platynowym koszyczku znajdującym się w reaktorze różniczkowym w postaci kwarcowej rury. Na rysunkach nr 5 i 6 przedstawiono ich wykresy TG i DTG.



**Rysunek 5.** Przebieg wygrzewania politermicznego próbki  $\text{Zn(OH)}_2$



Na rysunku 5 przedstawiono przebieg wygrzewania politermicznego nieskalcynowanego proszku  $Zn(OH)_2$  w atmosferze wodoru. Z przebiegu krzywej TG można zaobserwować dwa punkty przegięcia, które świadczą o tym, że proces jest dwuetapowy. Pierwszy etap wygrzewania przebiegający w temperaturach rzędu  $100^\circ C - 164^\circ C$  wiąże się z ubytkiem wody równym 13,3%. W drugim etapie, w temperaturach z zakresu  $164^\circ C - 300^\circ C$  następuje ubytek masy rzędu 18,7% w wyniku przejścia wodorotlenku cynku w tlenek cynku. Z przebiegu krzywej DTG wiadomo, że reakcja ta przebiega najszybciej w  $258^\circ C$ . W temperaturach wyższych (od  $300^\circ C$  do  $500^\circ C$ ) masa próbki nie ulega zmianie.



**Rysunek 6.** Przebieg wygrzewania politermicznego próbki  $Fe(OH)_3$

Na rysunku 6 przedstawiono przebieg wygrzewania politermicznego nieskalcynowanego proszku  $Fe(OH)_3$  w atmosferze wodoru. Na krzywej TG można zauważyć trzy punkty przegięcia świadczące o procesie trójetapowym. W pierwszym etapie wygrzewania, w temperaturach z zakresu  $100^\circ C - 172^\circ C$  następuje ubytek wody równy 10%. W drugim etapie, w temperaturach  $172^\circ C - 299^\circ C$  zachodzi ubytek masy rzędu 48,4% w wyniku przejścia wodorotlenku żelaza (III) w tlenek żelaza. Z przebiegu krzywej DTG wiadomo, że w  $204^\circ C$  jest największa szybkość tej reakcji. W około  $300^\circ C$  masa próbki ulega stabilizacji. Natomiast w trzecim etapie

wygrzewania, w temperaturach 304°C - 376°C następuje ubytek masy równy 10,8% związany z redukcją tlenku żelaza do metalicznego żelaza. W temperaturach wyższych (do 500°C) masa próbki nie ulega zmianie.

Na podstawie przebiegu krzywych TG stwierdzono, że optymalną temperaturą kalcynacji współstrąconych wodorotlenków cynku i żelaza (III) jest 300°C.

Przed uzyskaniem właściwych dotowanych nanocząstek ZnO przeprowadzono również badania nad wpływem rozpuszczalnika i stężenia roztworu azotanu cynku i azotanu cynku z azotanem żelaza na wielkość krystalitów ZnO i ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powstał jako dodatkowa faza w próbkach domieszkowanych 50% mas. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ). Jako środowisko reakcji zastosowano trzy ciecze: wodę destylowaną, glikol etylenowy i metanol, natomiast jako czynnik strącający zastosowano wodę amoniakalną, którą dodawano z różną szybkością. Preparatyka próbek wyglądała następująco: odważono odpowiednie ilości soli Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O i rozpuszczono je w określonych rozpuszczalnikach. Uzyskano w ten sposób X% roztwory, które dokładnie wymieszano. Do roztworów powoli poprzez wkraplacz (wyjątek stanowi próbka WSz - szybko, ściśle określoną ilość wody amoniakalnej dodano w całości do wodnego roztworu azotanu cynku) dodawano czynnik strącający - 25% NH<sub>4</sub>OH, kontrolując ich pH. Wytrącanie Zn(OH)<sub>2</sub> zakończono przy pH = 8, zgodnie z danymi przedstawionymi w pracy Zhanga i Muhammeda<sup>95</sup>. Otrzymane osady wodorotlenków w wodzie destylowanej (WW, WSz i W 5) odsączono na średnich sączkach i przemywano je trzykrotnie wodą destylowaną. Natomiast uzyskane wodorotlenków w glikolu etylenowym (G 20 oraz G 15) sączono pod zmniejszonym ciśnieniem i przemywano je wiele razy dużą ilością wody destylowanej w celu usunięcia glikolu z osadów. Procesy wytrącania i sączenia przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Następnie wszystkie osady wysuszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 70°C przez kilka godzin i kalcynowano przez 1 godzinę w temperaturze 300°C w atmosferze powietrza w piecu firmy Nabertherm. W wyniku kalcynacji otrzymano ZnO.

---

<sup>95</sup> Y. Zhang, M. Muhammed, *Hydrometallurgy* **60**, 215 (2001).

**Tabela 1.** Wpływ rozpuszczalników i stężenia roztworu na średnią wielkość krystalitów ZnO

Nazwa próbki	x % roztwór	Rozpuszczalnik	Średnia wielkość krystalitów ZnO[nm]
W 42	42	woda destylowana	120
WSz	20	woda destylowana	104
WW	20	woda destylowana	93
W 5	5	woda destylowana	150
G 20	20	glikol etylenowy (1,11kg/dm <sup>3</sup> )	60
G 15	15	glikol etylenowy (1,11kg/dm <sup>3</sup> )	65
M 20	20	metanol (0,79kg/dm <sup>3</sup> )	65

W analogiczny sposób przygotowano próbki zawierające 50% masowych Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Jednakże w tym przypadku zastosowano już tylko 20 % wodny roztwór azotanów cynku i żelaza.

**Tabela 2.** Wpływ rozpuszczalników na średnią wielkość krystalitów ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Nazwa próbki	Rozpuszczalnik	Średnia wielkość krystalitów ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [nm]
AW (50 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 50 ZnO) (teoretyczna zawartość [%mas])	woda destylowana	9
AM (50 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 50ZnO) (teoretyczna zawartość [%mas])	metanol (0,79kg/dm <sup>3</sup> )	14
AG (50 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 50ZnO) (teoretyczna zawartość [%mas])	glikol etylenowy (1,11kg/dm <sup>3</sup> )	22

W obu przypadkach potwierdziło się, że optymalne stężenie roztworu azotanów to 20%. Jak widać z wyników zamieszczonych w tabeli wolne dodawanie czynnika strącającego jest również bardziej korzystne. Do dalszych badań jako rozpuszczalnik zastosowano wodę destylowaną. Wybór ten podyktowany był względami

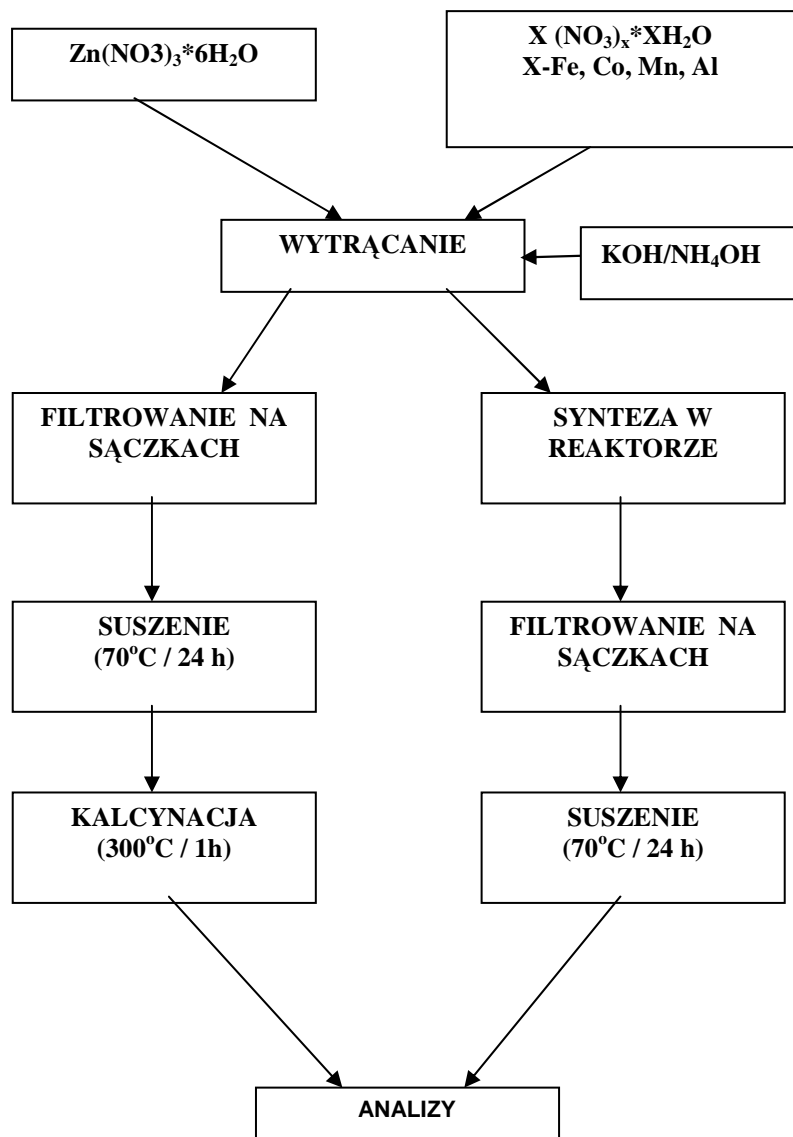
bezpieczeństwa, ponieważ glikol etylenowy niską temperaturę samozapłonu równą 110°C. Przy zastosowaniu glikolu etylenowego jako rozpuszczalnika roztwór bardzo wolno przesącza się, a uzyskany osad trzeba wielokrotnie przepłukać wodą destylowaną w celu całkowitego wymycia glikolu z osadu ze względu na możliwość jego spalania podczas kalcynacji w 300°C. Dobrym rozpuszczalnikiem mógłby być metanol jednak przy jego zastosowaniu uzyskano najniższe wydajności procesu.

W celu dobrania odpowiednich parametrów syntezy solwotermalnej otrzymywania ZnO dotowanego tlenkami metali, przeprowadzono szereg eksperymentów zmieniając czas i ciśnienie syntezy. Stężenie roztworu do wytrącania wodorotlenków zastosowano takie same jak wcześniej 20%. Jako środowisko syntezy również zastosowano wodę destylowaną. Przy wytrącaniu wodorotlenków do syntez solwotermalnych zastosowano natomiast wodorotlenek potasu o stężeniu 2M. Wybór ten został podyktowany względami bezpieczeństwa (możliwość powstawania azotanów amoniaku w przypadku użycia wody amoniakalnej). Również obecność jonów potasowych w roztworze znacząco przyspieszenia narost ciśnienia do zadanego podczas syntezy. Podczas prób syntezy nanokrystalicznego ZnO zastosowano chlorek cynku i azotan cynku. Ponieważ przy użyciu chlorku cynku jako substratu wyjściowego w około 80% syntez powstawał simonkolleit  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ , do dalszych prac zastosowano azotan cynku. Czysty nanokrystaliczny tlenek cynku otrzymano już przy ciśnieniu 2 MPa i po czasie 15 minut. Ponieważ celem było otrzymanie ZnO dotowanego tlenkami metali do syntez właściwych zastosowano ciśnienie 3,8 MPa i czas 15 minut. Piętnastominutowy czas syntezy okazał się niewystarczający przy otrzymywaniu ZnO dotowanego  $Al_2O_3$ . Przy tym czasie oprócz ZnO,  $ZnAl_2O_4$  powstawał  $AlOOH$  i  $Al(OH)_3$ . Po wydłużeniu czasu do 30 minut w produkcji obserwowano już tylko ZnO i  $ZnAl_2O_4$ . Zastosowane parametry (ciśnienie - 3,8 MPa, czas - 15 i 30 minut) umożliwiły uzyskanie próbek ZnO dotowanego tlenkami metali.

## 2.2. Preparatyka próbek

W celu sporządzenia 20% roztworów odważono odpowiednie ilości soli azotanu żelaza (III), azotanu kobaltu (III), azotanu manganu (II), azotanu glinu lub azotanu cynku i rozpuszczono je w wodzie destylowanej. Mieszanki zostały dokładnie wymieszane za pomocą mieszadła magnetycznego. Procesy współstrącania przeprowadzono za pomocą 25% wody amoniakalnej, kontrolując jednocześnie pH roztworów za pomocą pehametru CP – 411 firmy Elmetron. Wodę amoniakalną dodawano aż do uzyskania pH roztworu równego około 8. Otrzymane osady sączone na średnich sączkach i przemywano trzykrotnie wodą destylowaną. Wytrącanie i odsączenie osadów przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Następnie suszono je w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 70°C przez 24 godziny, po czym kalcynowano przez 1 godzinę w temperaturze 300°C w atmosferze powietrza w piecu firmy Nabertherm (model R40/500/12-C40 Lilienthal, Germany) (Rysunek 7). W wyniku kalcynacji otrzymano ZnO dotowany tlenkami żelaza, kobaltu, manganu i glinu.

Roztwory do syntezy solwotermalnej przygotowywano analogicznie, z tym że przy wytrącaniu zamiast wody amoniakalnej zastosowano 2M roztwór wodorotlenku potasu. Wybór wodorotlenku potasu był podyktowany względami bezpieczeństwa, ponieważ powstający azotan amonu (przy zastosowaniu wody amoniakalnej do wytrącania wodorotlenków) rozkłada się gwałtownie w wyższych temperaturach. Ponadto stwierdzono, że dodatek jonów sodu lub potasu do roztworu wodorotlenków przyspiesza proces krystalizacji oraz dochodzenie ciśnienia do zadanego podczas syntezy. Uzyskaną w ten sposób zawiesinę wodorotlenków przeniesiono do reaktora i przeprowadzono syntezę w ciągu 15 oraz 30 minut (przy zastosowaniu tlenku glinu jako domieszki) i przy ciśnieniu 3,8 MPa. Produkt po syntezie trzykrotnie płukano wodą destylowaną na sączkach i na końcu suszono w suszarce przez 24 godziny w temperaturze 70°C.

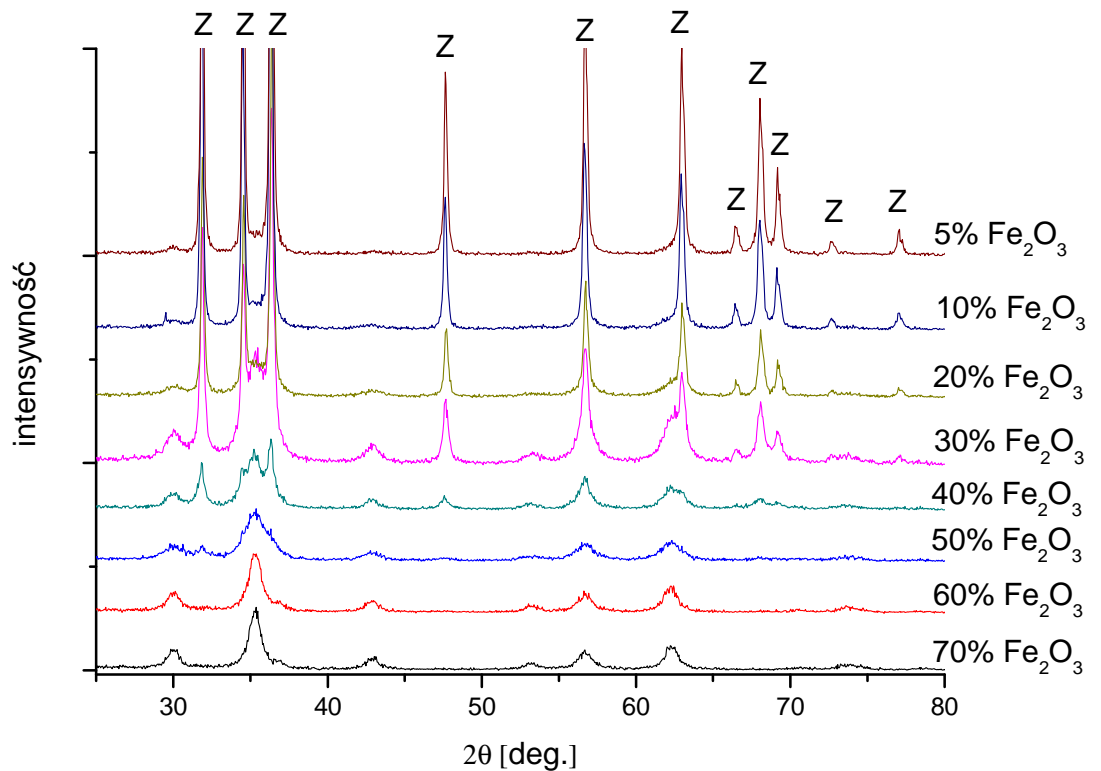


**Rysunek 7.** Schemat blokowy otrzymywania próbek.

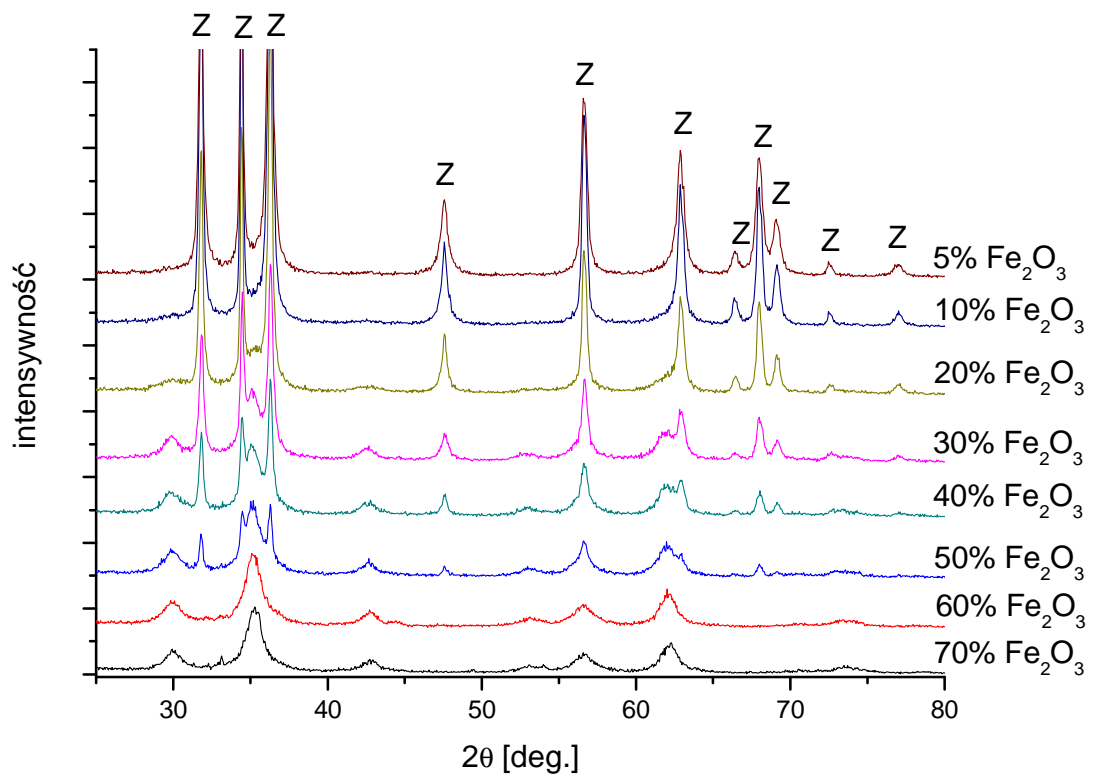
## 2.3. ZnO domieszkowane Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 2.3.1. Charakterystyka próbek ZnO domieszkowanego Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Próbki po syntezie poddano analizie XRD w celu określenia składu fazowego. Pomiar wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim X Pert (Philips). Do badania próbek wykorzystano promieniowanie Cu<sub>Kα</sub>. Poszczególne próbki do badań dokładnie utarto w moździerzu do postaci jednorodnego proszku. Do identyfikacji faz na otrzymanych dyfraktogramach użyto programu Xpert. Rysunki 8 i 9 przedstawiają dyfraktogramy otrzymanych próbek.



**Rysunek 8.** Dyfraktogramy próbek otrzymanych w procesie kalcynacji. Piki należące do ZnO zaznaczono na wykresie jako „Z”. Niezaznaczone piki należą do ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



**Rysunek 9.** Dyfraktogramy próbek otrzymanych w procesie mikrofalowej syntezy solwotermalnej. Piki należące do ZnO zaznaczono na wykresie jako „Z”. Niezaznaczone piki należą do ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

W próbkach otrzymanych w obu metodach występują takie same fazy: ZnO i ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, przy czym intensywność pików spinelu żelazowo-cynkowego rośnie wraz ze wzrostem zawartości Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w próbkach. Obecność fazy spinelowej na widmach dyfrakcyjnych sugeruje, że Fe nie wbudowało się w strukturę krystalograficzną ZnO.

Wykorzystując dyfrakcję promieni rentgenowskich zbadano średnią wielkość krystalitów we wszystkich otrzymanych próbkach. Do pomiaru wykorzystano refleksy w zakresie kąta 2θ od 42° do 49°. Średnią wielkość krystalitów obliczono korzystając z następujących wzorów:

$$d = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos_{\max}}$$

$$\beta = B - b$$

$$b = 0,0006 \cdot 2\theta_{\max} + 0,0808$$

$$\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$$



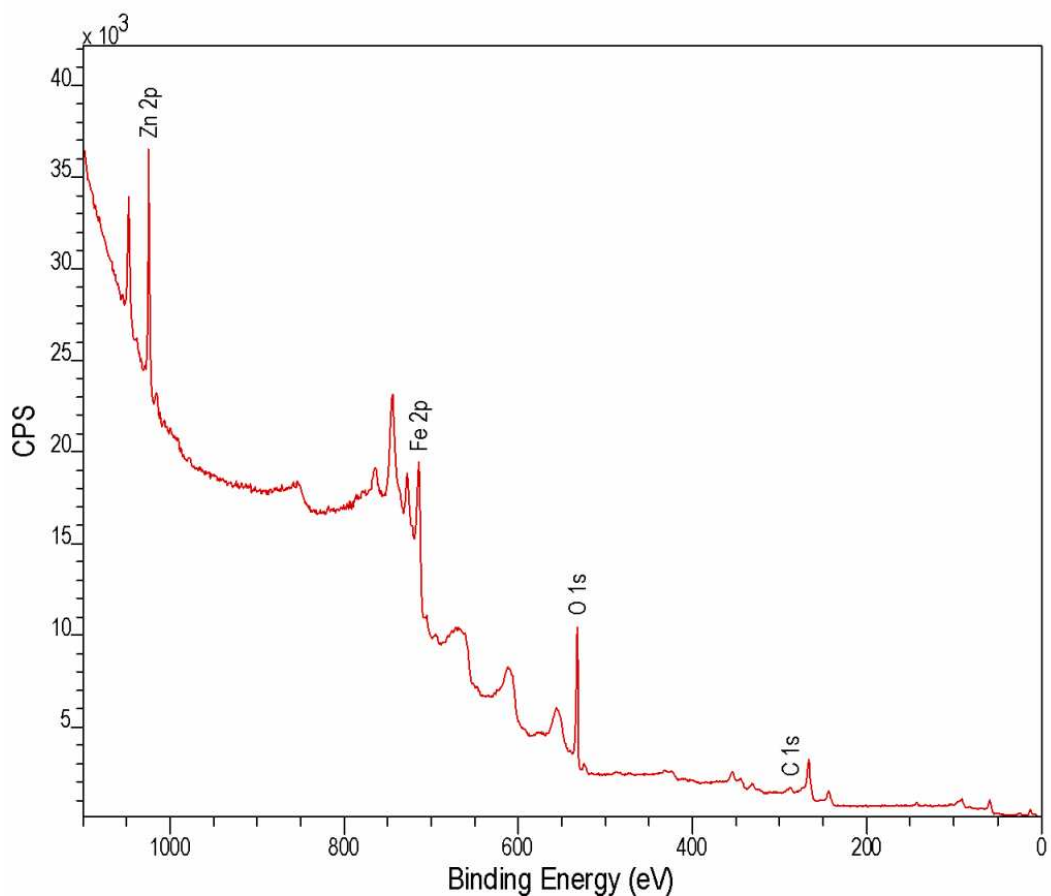
Po wykonaniu obliczeń okazało się, że średnia wielkość krystalitów spinelu zawiera się w przedziale 8 - 12 nm w obu metodach, natomiast średnia wielkość krystalitów ZnO została przedstawiona w tabeli 4.

**Tabela 4.** Zależność średniej wielkości krystalitów ZnO od zawartości Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w próbkach.

Zawartość Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [% mas.]	Średnia wielkość krystalitów ZnO [nm] - kalcynacja	Średnia wielkość krystalitów ZnO [nm] - synteza solwotermalna
5	119	100
10	84	73
20	69	69
30	30	34
40	17	17

Średnia wielkość krystalitów ZnO otrzymanego w obu metodach jest bardzo podobna i zawiera się w przedziale od 17 do 119 nm. Zaobserwować można również spadek wartości średniej wielkości krystalitów wraz ze wzrostem koncentracji Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w próbkach. Może być to spowodowane powstawaniem coraz większej ilości fazy spinelowej, która osiada na powierzchni krystalitów ZnO i zapobiega nadmiernej aglomeracji.

Badania składu powierzchni próbek zawierających żelazo przeprowadzono metodą spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS). Na rysunku 10 przedstawiono jedno z widm przeglądowych, które wykorzystano do określenia składu pierwiastkowego powierzchni próbki oraz jej składu ilościowego.

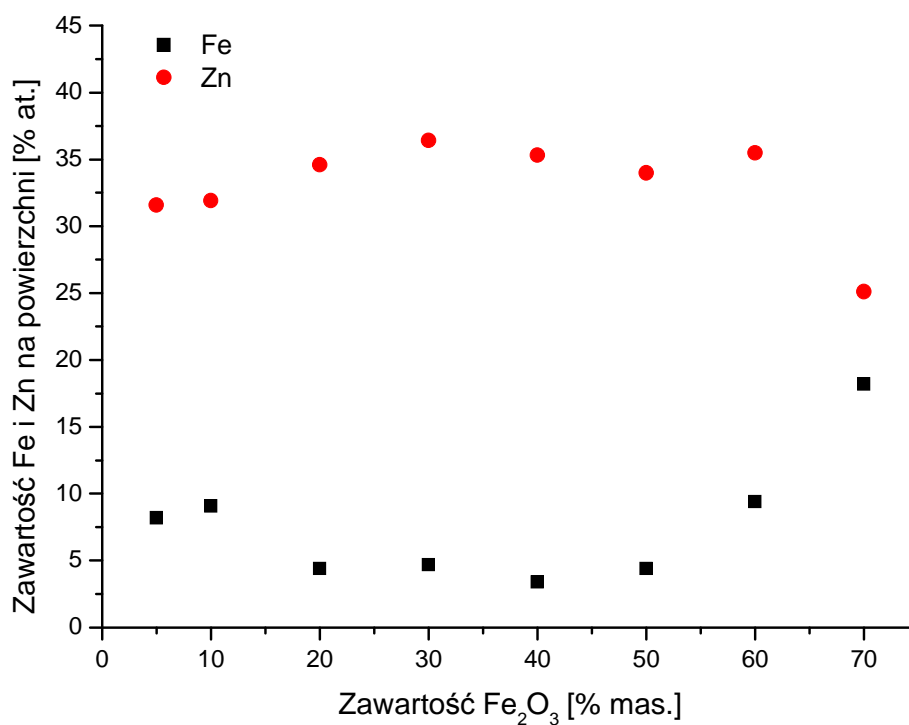


**Rysunek 10.** Przeglądowe widmo XPS próbki ZnO-70%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kalcynowanej.

Analiza widma XPS z rysunku 10 wskazuje na obecność na powierzchni analizowanej próbki tylko czterech pierwiastków: cynku, żelaza, tlenu oraz węgla. Na rysunku 10 dla zachowania przejrzystości zaznaczono tylko najważniejsze przejścia elektronowe tych pierwiastków, a mianowicie: Zn 2p ( $E_B = 1021$  eV), Fe 2p ( $E_B = 710$  eV), O 1s ( $E_B = 530$  eV) oraz C 1s ( $E_B = 285$  eV). Węgiel obecny na powierzchni pochodzi od zanieczyszczeń typowo występujących w próbkach analizowanych tą metodą i najprawdopodobniej nie wchodzi w skład związków będących przedmiotem niniejszej pracy. Analogiczne widma przeglądowe uzyskano dla wszystkich analizowanych próbek zawierających żelazo. Różniły się one tylko intensywnością linii widmowych odpowiadających poszczególnym pierwiastkom. W poniższej tabeli 4 przedstawiono składy ilościowe powierzchni poszczególnych próbek, wyrażone w procentach atomowych. W analizie pominięto węgiel.

Stosunek powierzchniowych stężeń atomów żelaza do cynku dla próbek otrzymanych metodą solwotermalną jest bardzo zbliżony do oczekiwanego na podstawie analizy chemicznej. Natomiast dla próbek kalcynowanych skład chemiczny

powierzchni do zawartości około 50%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zmienia się bardzo nieznacznie (patrz rysunek 11). Dopiero po przekroczeniu tego stężenia  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  następuje przyrost liczby atomów żelaza na powierzchni obserwowany metodą XPS. W tym zakresie stężenie atomów Zn na powierzchni jest zbliżone do oczekiwanego. Taka zależność składu powierzchni od składu chemicznego próbek wskazuje na istnienie w zakresie stężeń do 50%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  struktury typu „skorupka – jądro”, przy czym skorupka złożona jest z ZnO.



**Rysunek 11.** Zależność zawartości Fe i Zn na powierzchni od zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [% mas.] w próbkach otrzymanych w procesie kalcynacji.

**Tabela 5.** Zawartość Fe i Zn na powierzchni próbek.

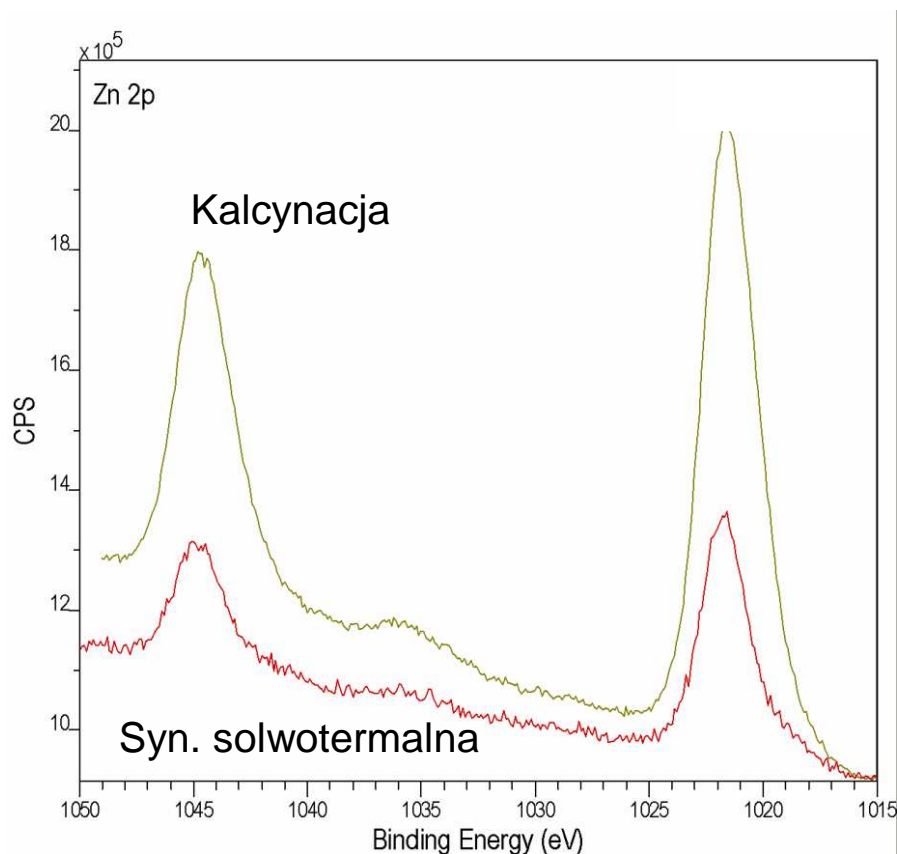
Zawartość Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> w próbkach [% mas.]	stężenie Fe [% at.]	stężenie Zn [% at.]	stężenie O [% at.]	stosunek Fe/Zn
5% - syn. solwotermalna	-	41,1	58,9	-
20% - syn. solwotermalna	5,3	33,4	61,3	0,16
50% - syn. solwotermalna	11,2	22,9	64,9	0,49
70% - syn. solwotermalna	16,1	11,0	72,9	1,49
5% - kalcynacja	8,2	31,6	60,2	0,26
10% - kalcynacja	9,1	31,9	59,0	0,28
20% - kalcynacja	4,4	34,6	61,0	0,13
30% - kalcynacja	4,7	36,4	58,9	0,13
40% - kalcynacja	3,4	35,3	61,3	0,10
50% - kalcynacja	4,4	34,0	61,6	0,13
60% - kalcynacja	9,4	35,5	55,1	0,26
70% - kalcynacja	18,2	25,1	56,7	0,72

Analiza stanów elektronowych atomów cynku oraz żelaza pozwala na określenie ich walencyjności w badanych materiałach. Na rysunku 12 przedstawiono dwa widma XPS stanu Zn 2p dla próbek zawierających 70% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i przygotowanych różnymi metodami. Dla obu próbek główne maksimum leży przy E<sub>B</sub> = 1021,4 eV i odpowiada stanowi Zn 2p<sub>3/2</sub>, natomiast w położeniu E<sub>B</sub> = 1044,4 eV znajduje się linia odpowiadająca stanowi Zn 2p<sub>1/2</sub>. Takie położenie linii XPS Zn 2p wskazuje, że na powierzchni analizowanej próbki występują jony Zn<sup>2+</sup>. Jednoznaczne określenie związku chemicznego w jakim występują nie jest proste, ze względu na stosunkowo nieduże przesunięcia chemiczne pomiędzy położeniami linii Zn 2p dla różnych związków cynku. W literaturze znaleźć można, że linia XPS Zn 2p<sub>3/2</sub> dla ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, powinna leżeć przy E<sub>B</sub> = 1021,4 eV<sup>96</sup>, czyli dokładnie w miejscu obserwowanym w tych badaniach. Można zatem przyjąć, że analiza linii XPS Zn 2p wskazuje na obecność tego związku na powierzchni analizowanych próbek, niezależnie od metody preparatyki.

Na rysunku 13 przedstawiono dwa widma XPS stanu Fe 2p dla próbek zawierających 70% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i przygotowanych różnymi metodami. Dla obu próbek główne maksimum leży przy około E<sub>B</sub> = 711,2 eV i odpowiada stanowi Fe 2p<sub>3/2</sub>, natomiast w położeniu E<sub>B</sub> = 725,1 eV znajduje się linia odpowiadająca stanowi Fe

<sup>96</sup> S. Bera, A. A. M. Prince, S. Velmurugan, P. S. Raghavan, R. Gopalan, G. Panneerselvam, and S. V. Narasimhan, *Journal of Materials Science* **36**, 5379 (2001).

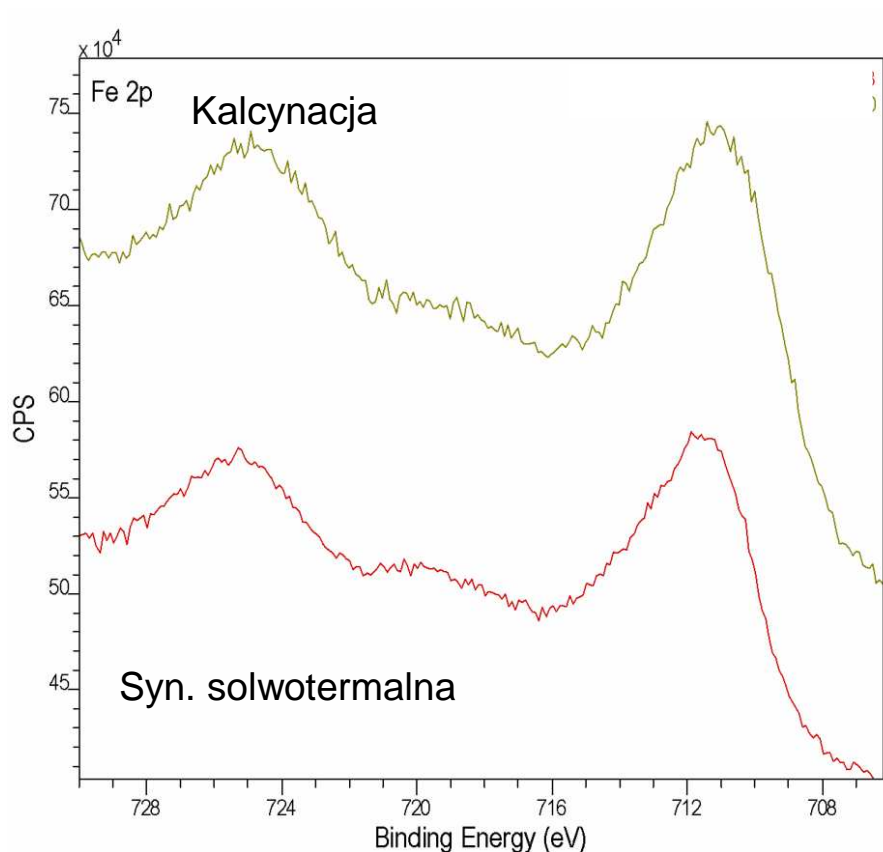
$2p_{1/2}$ . Pomiedzy tymi liniami widoczne jest dodatkowe maksimum leżące w przybliżeniu przy  $E_B = 719,5$  eV, odpowiadające przejściu satelitarnemu. Położenie linii XPS Fe  $2p_{3/2}$  odpowiada obecności na powierzchni próbek jonów  $Fe^{3+}$ <sup>97</sup>, co dodatkowo potwierdza obecność linii satelitarnej charakterystycznej właśnie dla atomów  $Fe^{3+}$ <sup>98</sup>.



**Rysunek 11.** Widmo XPS Zn 2p, dla próbek zawierających 70%  $Fe_2O_3$ , wytworzonych dwoma różnymi metodami.

<sup>97</sup> T. Droubay and S.A. Chambers, *Physical Review B* **64**, 205414 (2001).

<sup>98</sup> J.F. Moulder, W.E. Stickle, P.E. Sobol, and K.E. Bomben, (Eds.), *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer, Eden Prairie (Minnesota), 1992.



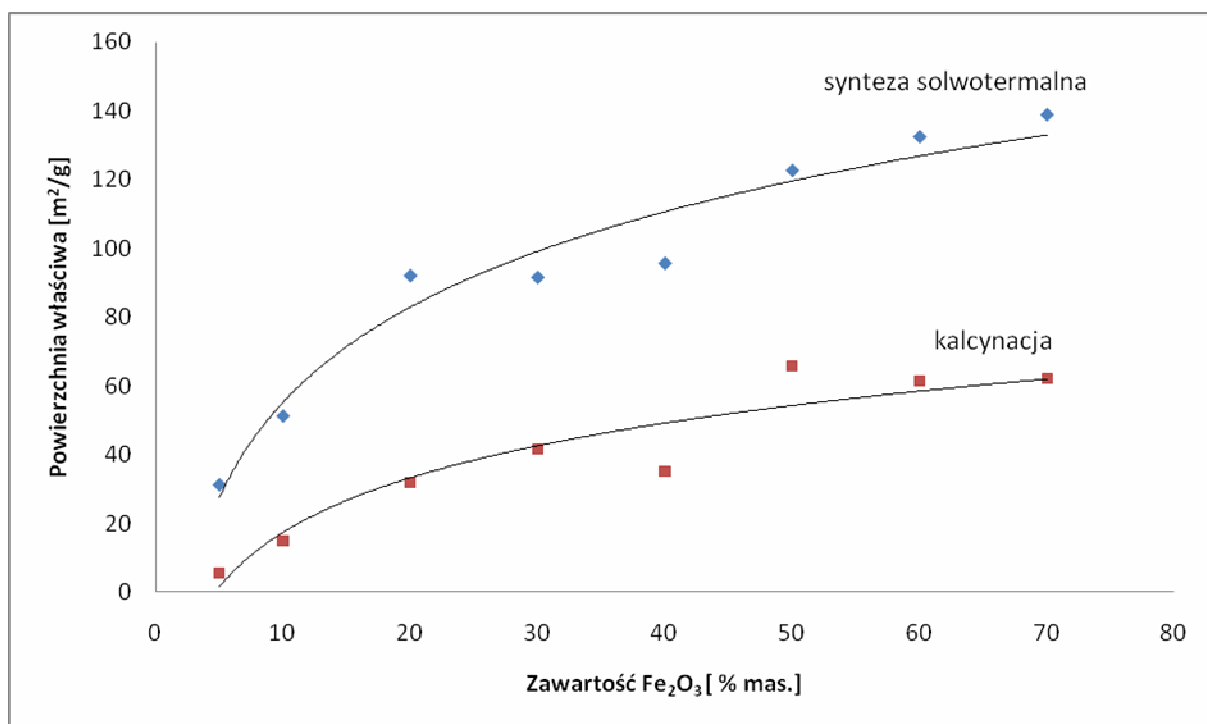
**Rysunek 12.** Widmo XPS Fe 2p, dla próbek zawierających 70% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wytworzonych dwoma różnymi metodami.

Bardzo ważnym parametrem charakteryzującym jakość nanomateriałów jest gęstość i powierzchnia właściwa. Wyniki tych pomiarów zamieszczono w tabeli 6 i na rysunkach 14 i 15. Powierzchnię właściwą otrzymanych proszków wyznaczono metodą BET za pomocą aparatu Gemini 2360 firmy Micromeritics. Jako substancji adsorbowanej na powierzchni użyto azotu. Do pomiaru gęstości proszków wykorzystano piknometr helowy AccuPyc 1330 firmy Micromeritics.

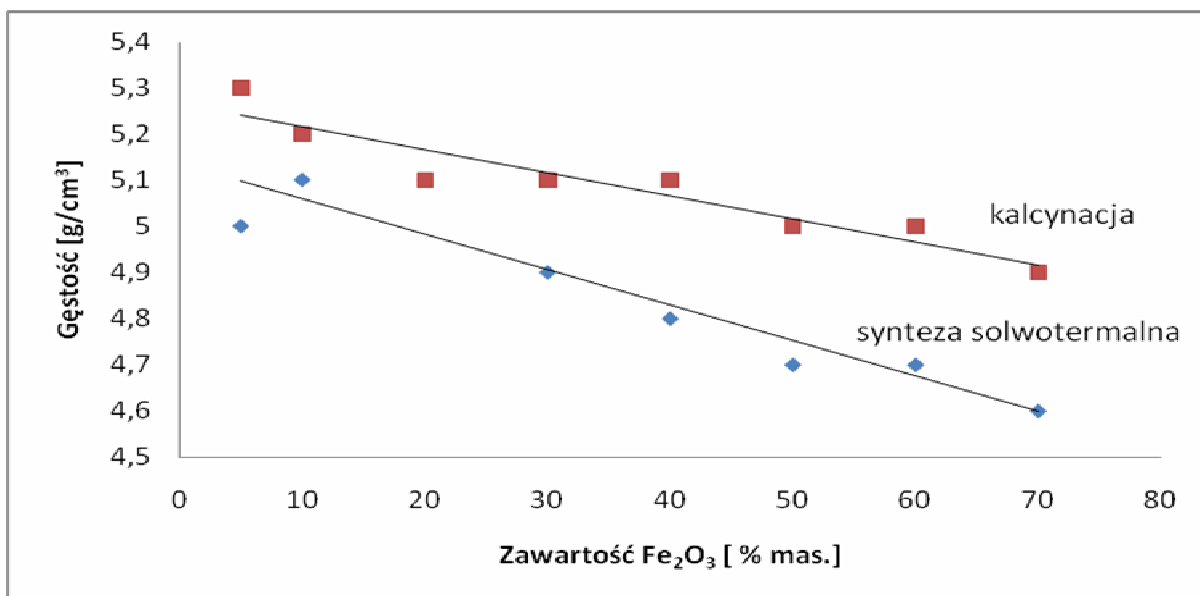
- Gęstość ZnO podawana w literaturze = 5,6g/cm<sup>3</sup>
- Gęstość Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podawana w literaturze = 5,24g/cm<sup>3</sup>

**Tabela 6.** Zmiany powierzchni właściwej i gęstości w zależności od koncentracji  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Zawartość $\text{Fe}_2\text{O}_3$ [% masowy]	Powierzchnia właściwa [ $\text{m}^2/\text{g}$ ] - mikrofalowa synteza solwotermalna	Powierzchnia właściwa [ $\text{m}^2/\text{g}$ ] - proces kalcynacji	Gęstość [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] - mikrofalowa synteza solwotermalna	Gęstość [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] - proces kalcynacji
5	31	6	5,0	5,3
10	51	15	5,1	5,2
20	91	32	5,1	5,1
30	92	42	4,9	5,1
40	96	35	4,8	5,1
50	123	66	4,7	5,0
60	132	62	4,7	5,0
70	139	62	4,6	4,9



**Rysunek 14.** Wykres zależności powierzchni właściwej próbek od zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [% mas.].



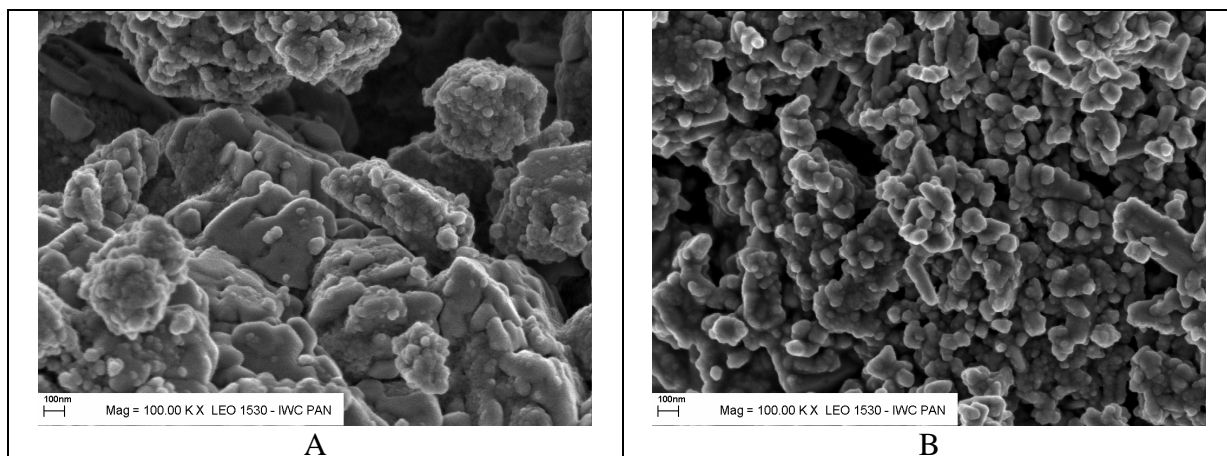
**Rysunek 15.** Wykres zależności gęstości próbek od zawartości Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [% mas.].

Na podstawie wyników można zaobserwować pewną zależność w próbkach otrzymanych w obu metodach, wraz ze wzrostem powierzchni właściwej maleje gęstość. Związane jest to ze wzrostem zawartości żelazianu cynku powstającego w próbkach. Ma on mniejszą średnią wielkość krystalitów od tlenku cynku i dlatego wraz ze wzrostem zawartości tlenku żelaza w próbkach rośnie wielkość powierzchni właściwej. Ten sam mechanizm tłumaczy spadek gęstości próbek wraz ze wzrostem zawartości żelazianu cynku w próbkach. Najwyższe wartości gęstości zmierzono dla próbek z najmniejszą procentową zawartością Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Obserwujemy również różnice w wartościach gęstości i powierzchni właściwej w zależności od metody otrzymywania. Proszki otrzymane podczas kalcynacji mają znacznie większą gęstość i mniejszą powierzchnię właściwą od proszków otrzymanych podczas mikrofalowej syntezy solwotermalnej. Ponieważ średnia wielkość krystalitów dla próbek z obu metod jest zbliżona to różnice w wartościach powierzchni właściwej mogą wynikać z innej aglomeracji próbek podczas syntezy. Natomiast różnice w gęstości proszków z obu metod mogą wynikać z różnic w metodach otrzymywania. W mikrofalowej syntezie solwotermalnej cały proces syntezy prowadzony jest w środowisku wodnym. Dopiero po syntezie materiał jest płukany i suszony, co może powodować osadzanie się na

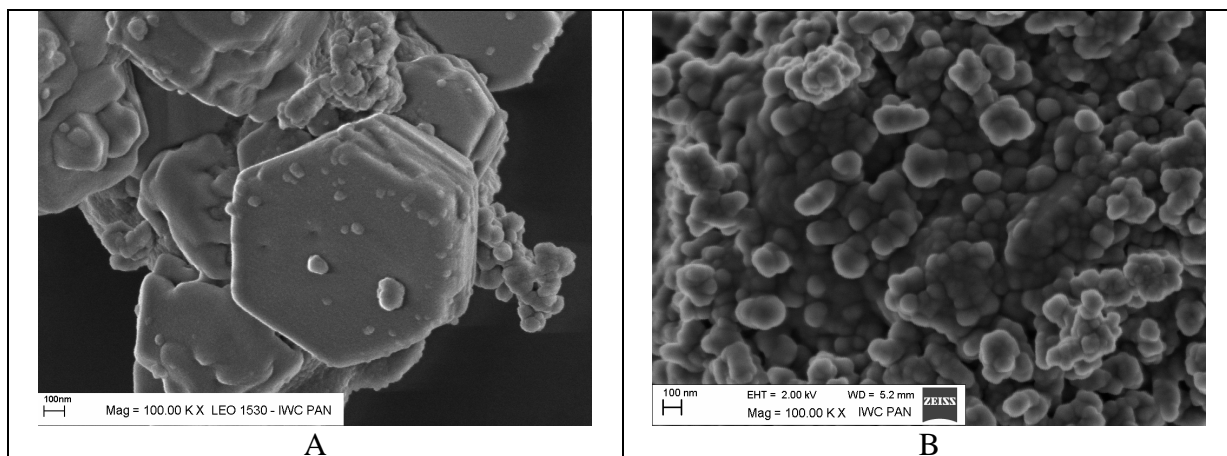


powierzchni krystalitów warstwy OH, która może obniżać wartości gęstości dla tych proszków<sup>99</sup>.

Morfologię proszków zbadano za pomocą skaningowej (LEO 1530 i Zeiss Supra) i transmisyjnej mikroskopii elektronowej (FEI Tecnai F20). Poniżej przedstawiono obrazy wybranych próbek:

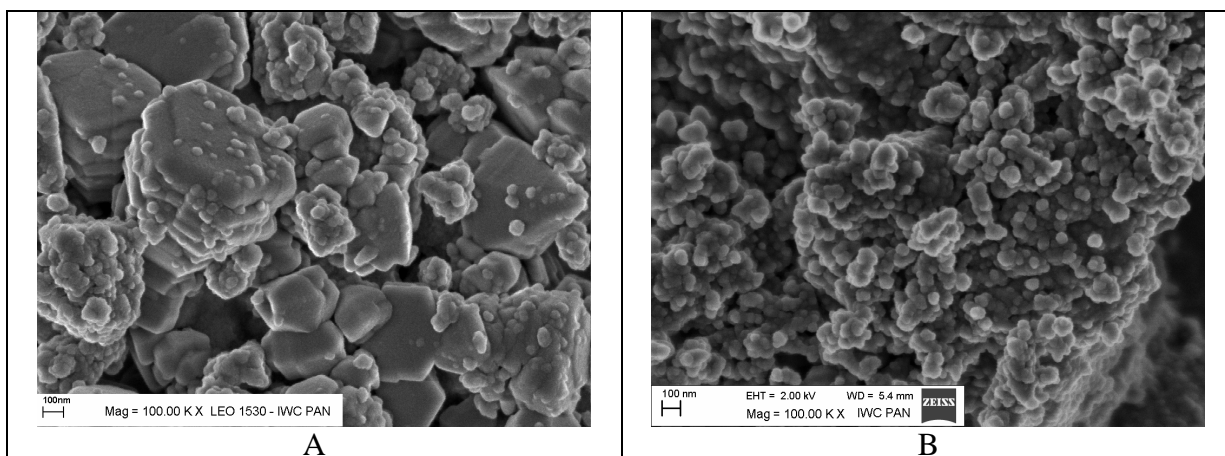


**Rysunek 16.** Obrazy SEM dla próbek o zawartości 10%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : A - kalcynacja, B - mikrofalowa synteza solwotermalna.

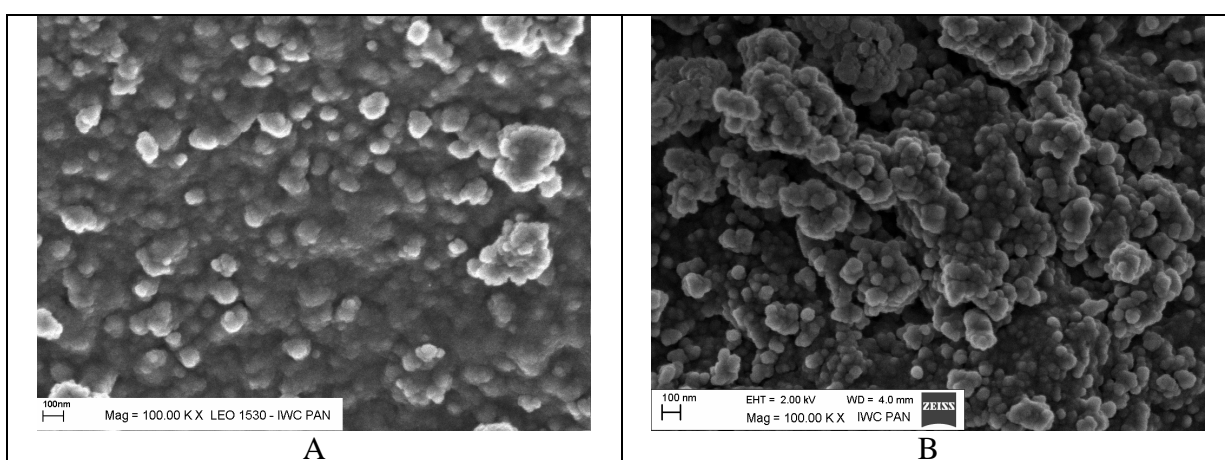


**Rysunek 17.** Obrazy SEM dla próbek o zawartości 20%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : A - kalcynacja, B - mikrofalowa synteza solwotermalna.

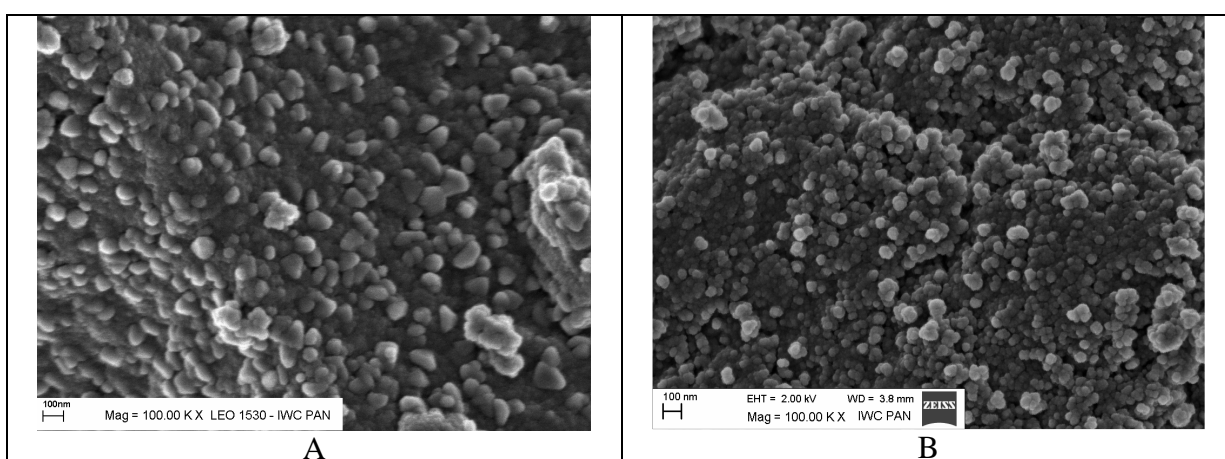
<sup>99</sup> A. Tomaszewska-Grzęda, A. Opalińska, E. Grzanka, W. Łojkowski, A. Gedanken, M. Godlewski, S. Yatsunenko, V. Osinniy, and T. Story, *Applied Physics Letters* **89**, 242102 (2006).



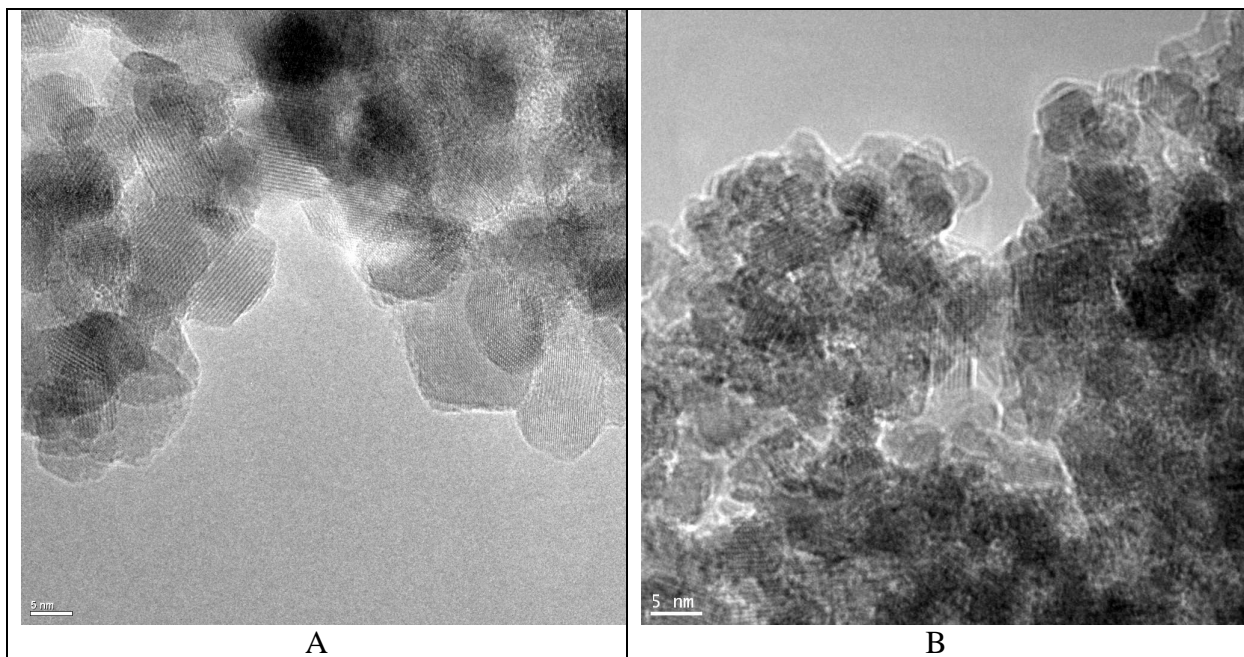
**Rysunek 18.** Obrazy SEM dla próbek o zawartości 30%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : A - kalcynacja, B - mikrofalowa synteza solwotermalna.



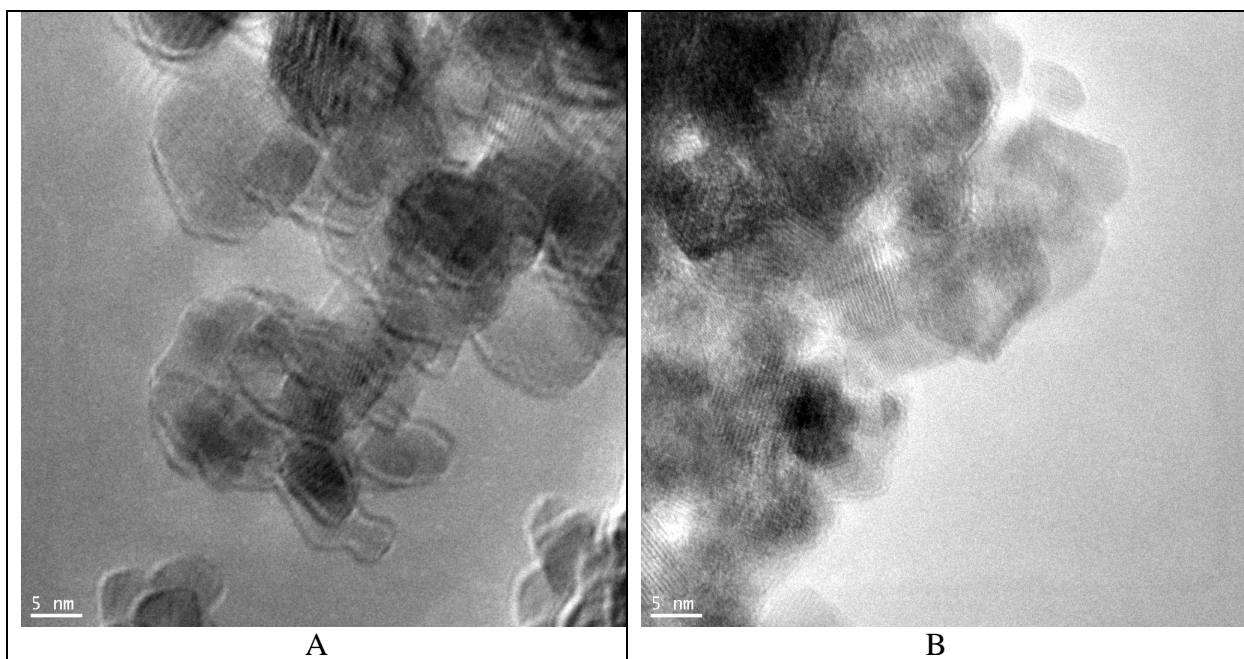
**Rysunek 19.** Obrazy SEM dla próbek o zawartości 50%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : A - kalcynacja, B - mikrofalowa synteza solwotermalna.



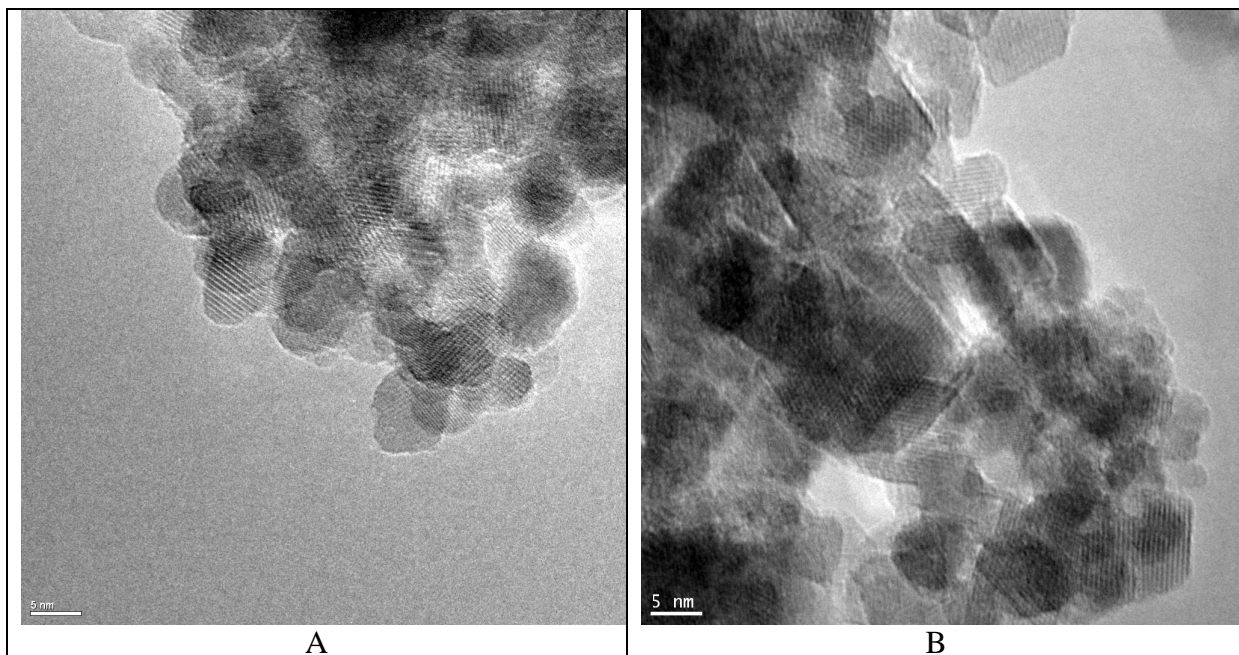
**Rysunek 20.** Obrazy SEM dla próbek o zawartości 70%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : A - kalcynacja, B - mikrofalowa synteza solwotermalna.



**Rysunek 21.** Obrazy TEM dla próbek o zawartości 30%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : A - kalcynacja, B - mikrofalowa synteza solwotermalna.



**Rysunek 22.** Obrazy TEM dla próbek o zawartości 50%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : A - kalcynacja, B - mikrofalowa synteza solwotermalna.



**Rysunek 23.** Obrazy TEM dla próbek o zawartości 70%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : A - kalcynacja, B - mikrofalowa synteza solwotermalna.

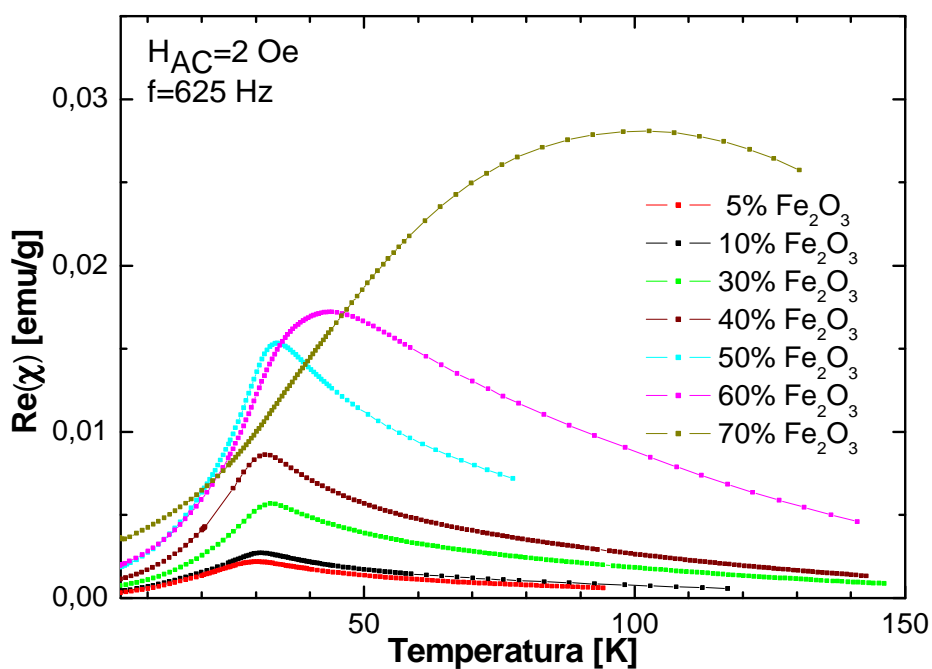
Jak widać na powyższych zdjęciach próbki po kalcynacji są bardziej zaglomerowane i posiadają bardziej niejednorodną strukturę w porównaniu z próbkami otrzymanymi w trakcie mikrofalowej syntezy solwotermalnej. Znaczna aglomeracja próbek kalcynowanych tłumaczy również mniejsze wartości powierzchni właściwej tych próbek w porównaniu z próbkami po syntezie w reaktorze solwotermalnym, ponieważ na obrazach z transmisyjnego mikroskopu elektronowego obserwujemy krystality o znacznie mniejszych rozmiarach niż aglomeraty obserwowane na obrazach SEM. Taki wynik pozwala przypuszczać, że aglomeracja w tych próbkach jest na tyle trwała, że nie pozwala przeniknąć gazom do wnętrza aglomeratu podczas pomiaru powierzchni właściwej, w rezultacie otrzymany wynik odpowiada powierzchni aglomeratów w tych próbkach.

W przypadku  $\text{ZnO}$  dotowanego  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wykonano dodatkowo pomiary podatności magnetycznej i badania rezonansem magnetycznym. Na rysunku 24 A i B pokazano temperaturową zależność podatności magnetycznej w zmiennym polu magnetycznym o natężeniu  $H_{AC}=2$  Oe i częstotliwości  $f=625$  Hz dla próbek  $\text{ZnO}$  domieszkowanych  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Krzywe  $Re(\chi)$  pokazują wyraźne szerokie maksima we wszystkich próbkach (Tabela 3). Występowanie wierzchołka podatności magnetycznej jest typową cechą dla materiałów o właściwościach superparamagnetycznych i w tzw.

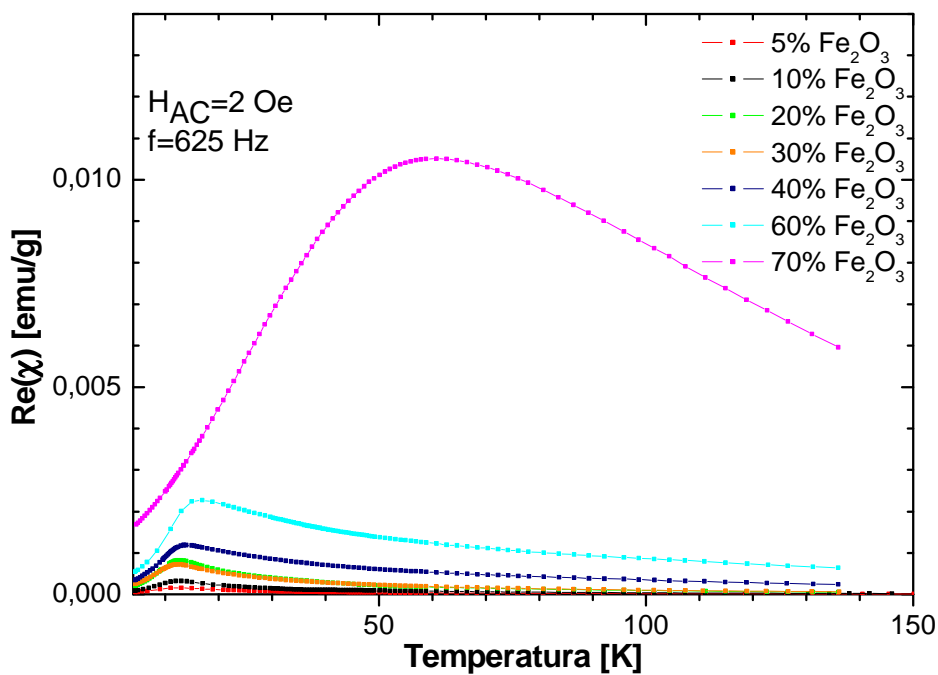
szklach spinowych. Dane w tabeli 7 pokazują zmiany w pozycjach temperaturowego maksimum  $T_f$  w zależności od koncentracji domieszki i użytej metody otrzymywania. Zaobserwowana zależność temperaturowa podatności magnetycznej pochodzi od fazy  $ZnFe_2O_4$  i zmieniają się wraz ze wzrostem zawartości spinelu w próbkach. Wielkość krystalitów  $ZnFe_2O_4$  zawiera się w wąskim przedziale (8 - 12 nm) w próbkach otrzymanych w obu metodach dlatego nie powinna wpływać na tak wyraźne zmiany parametru  $T_f$ .

**Tabela 7.** Zależność parametrów  $T_f$ ,  $\Phi$  i  $(T_f - T_0)/T_f$  od zawartości  $Fe_2O_3$  w próbkach.

Koncentracja $Fe_2O_3$ [% mas.]	Kalcynacja			Mikrofalowa synteza solwotermalna		
	$T_f$ [K]	$\Phi$	$(T_f - T_0)/T_f$	$T_f$ [K]	$\Phi$	$(T_f - T_0)/T_f$
5	30.2	0.06	0.5	12.4	0.07	0.7
10	30.9	-	-	12.6	0.06	0.6
20	-	-	-	12.8	0.07	0.7
30	33	0.03	0.4	12.3	0.06	0.7
40	31.8	0.04	0.3	14.03	0.06	0.7
50	34	0.04	0.3	15.1	0.06	0.6
60	43.3	0.04	-	16.4	0.06	0.7
70	99	0.04	0.4	57.5	0.06	-



A



B

**Rysunek 24.** Zależność  $\text{Re}(\chi)$  od temperatury: A - kalcynacja, B – mikrofalowa synteza solwotermalna.

Najbardziej popularną metodą pozwalającą zanalizować dynamiczne własności zmiennopolowej podatności magnetycznej jest badanie parametru  $T_f$  w zależności od częstotliwości. Na rysunkach 25 i 26 przedstawiono pomiary podatności magnetycznej AC w funkcji częstotliwości dla wybranych próbek otrzymanych obiema metodami. Zaobserwowano we wszystkich próbkach, że pozycje maksimum  $T_f$  przesuwają się w stronę wyższych temperatur wraz ze wzrostem częstotliwości. Takie zachowanie jest typowe zarówno dla materiałów typu szkło spinowe jak i materiałów superparamagnetycznych. Powszechnie stosowaną metodą do określenia typu materiału magnetycznego (superparamagnetyzm, szkło spinowe) jest analiza temperatury blokowania/zamrażania (w przypadku superparamagnetyka/szła spinowego) w funkcji częstości za pomocą empirycznego parametru  $\Phi$ <sup>100,101</sup>, zdefiniowanego:

$$\Phi = \Delta T_f / T_f \cdot \log(\Delta f)$$

gdzie:

$T_f$  - maksimum odpowiadające zależności  $\text{Re}(\chi)$  (T)

$f$  - częstotliwość

Dla oddziaływań w nanocząstkach systemów superparamagnetycznych  $\Phi$  przyjmuje wartości między 0,05 a 0,10 natomiast w szklach spinowych  $\Phi < 0,05$ <sup>102,103</sup>. Wartości parametru  $\Phi$  zostały pokazane w tabeli 3. W próbkach otrzymanych w procesie kalcynacji tylko w próbce o zawartości 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  parametr  $\Phi$  przyjmuje wartość dla systemu superparamagnetycznego, dla pozostałych próbek przyjmuje wartości typowe dla szkła spinowego. W próbkach otrzymanych podczas syntezy solwotermalnej  $\Phi$  parametr przyjmuje wartości typowe dla systemu superparamagnetycznego. Jest to związane z aglomeracją nanocząstek, ponieważ magnetyczne własności próbek zależą od stopnia aglomeracji i w przypadku

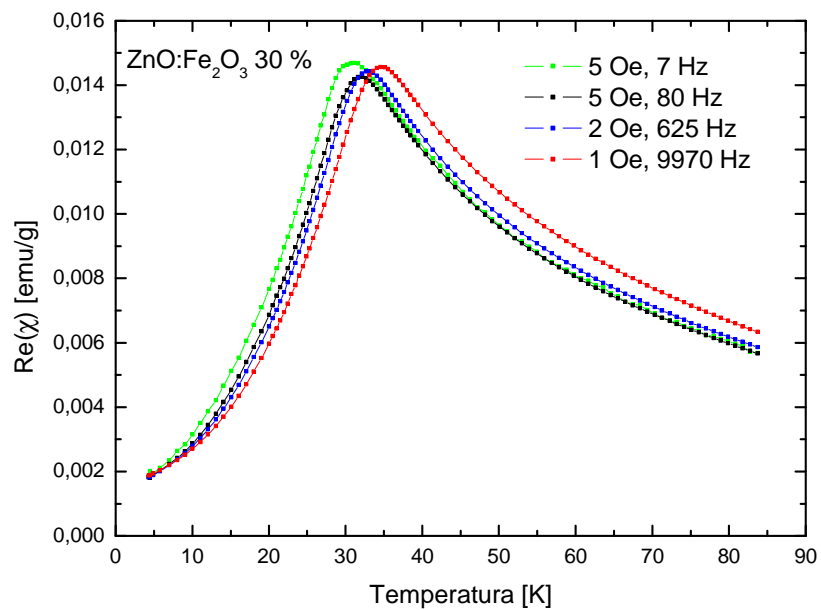
<sup>100</sup> G. F. Goya, T. S. Berquo, F. C. Fonseca and M. P. Morales, *Journal of Applied Physics* **94**, 3520 (2003).

<sup>101</sup> A. Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction* (London: Taylor and Francis) (1993).

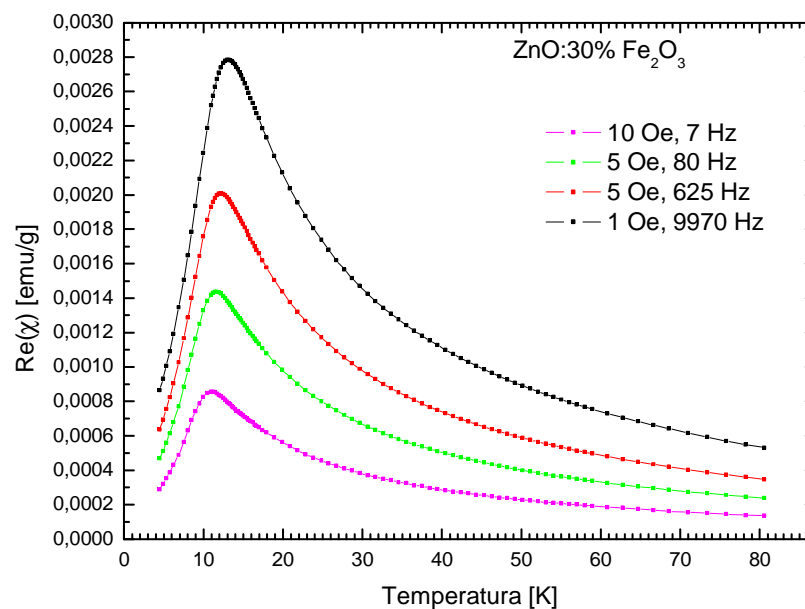
<sup>102</sup> L. Dorman, D. Fiorani, E. Tronc, *Advances in Chemical Physics* **98**, 283 (1997).

<sup>103</sup> S. H. Masunaga and R. F. Jardim, P. F. P. Fichtner and J. Rivas, *Physical Review B* **80**, 184428 (2009).

aglomeracji magnetycznych nanocząstek może prowadzić do powstania szkła spinowego.



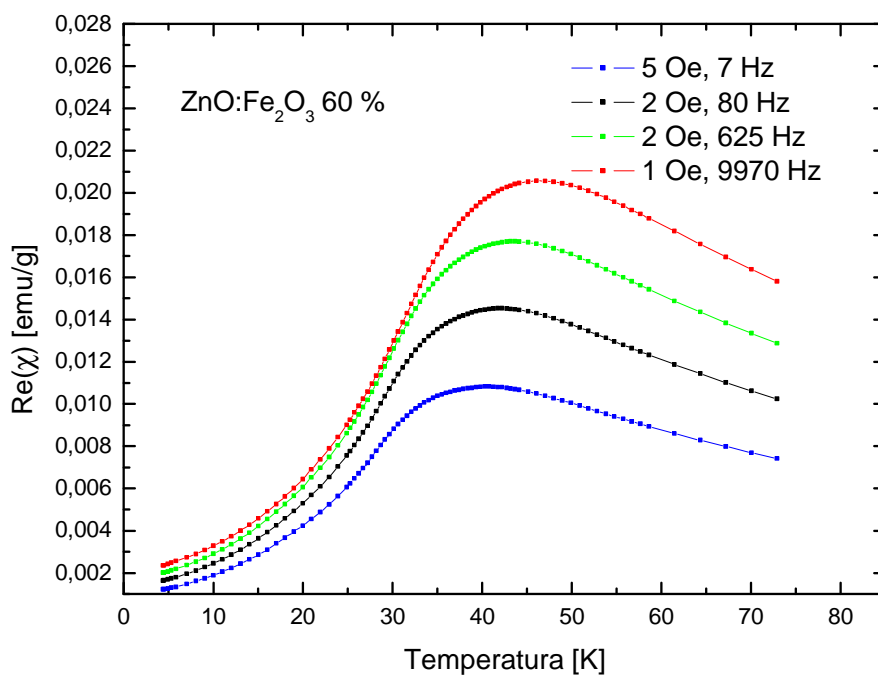
A



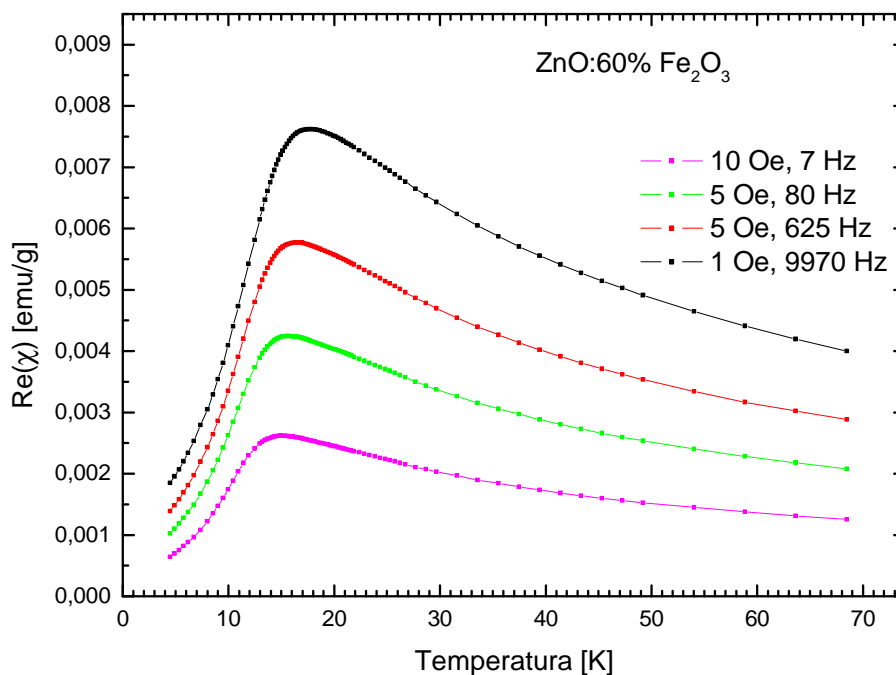
B

**Rysunek 25.** Zależność  $Re(\chi)$  od częstotliwości: A - kalcynacja, B - mikrofalowa synteza solwotermalna





**A**



**B**

**Rysunek 26.** Zależność  $Re(\chi)$  od częstotliwości: A - kalcynacja, B - mikrofalowa synteza solwotermalna.

Wykorzystując prawo Vogela-Fulchera (VF), które jest modyfikacją prawa Arrheniusa w przypadku układu oddziałujących cząstek/obiektów, zanalizowano

zależność temperatury blokowania/zamarzania ( $T_f$ ) w funkcji częstości pola zmiennego:

$$f = f_0 \exp[-E_a/k_B(T_f - T_0)]$$

gdzie:

$f$  – częstość pola zmiennego

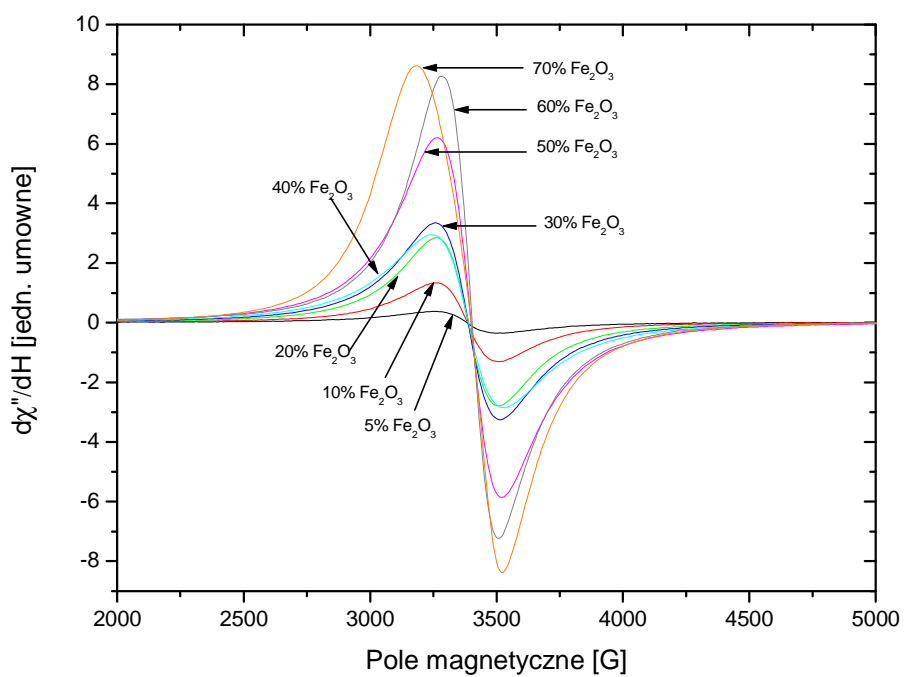
$f_0$  – częstość charakterystyczna

$E_a$  – energia aktywacji

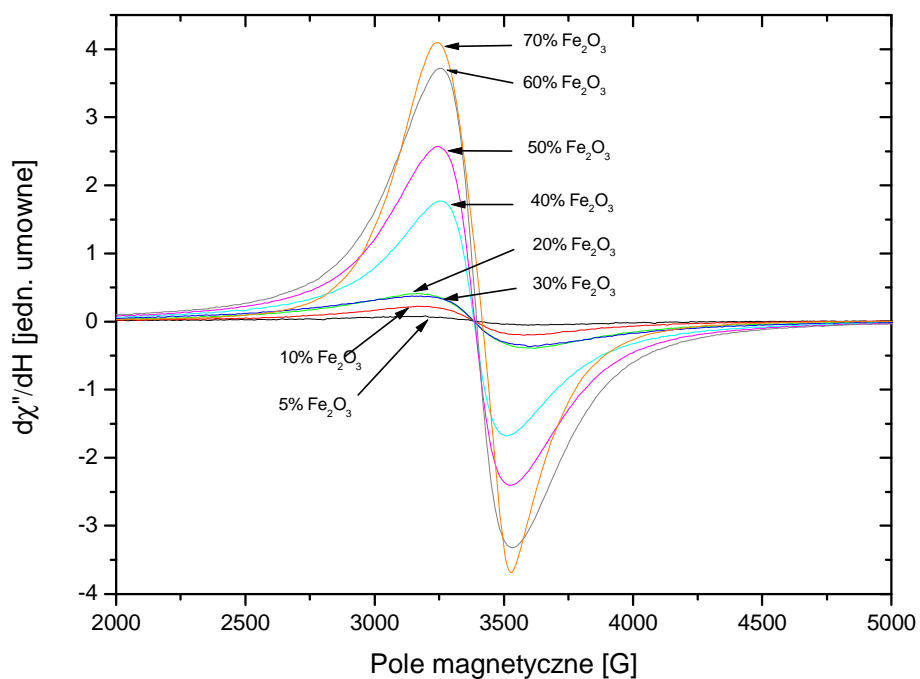
$k_B$  – stała Boltzmana

Dzięki prawu VF można porównywać niewielkie zmiany częstotliwości  $T_f$  w związkach o różnych właściwościach magnetycznych (szkło spinowe, systemy superparamagnetyczne) przez stosunek  $(T_f - T_0)/T_f$ . W próbkach o jednolitym rozmieszczeniu cząstek magnetycznych (właściwości superparamagnetyczne) wartości wyrażenia  $(T_f - T_0)/T_f$  mieszczą się w przedziale 0.25-1.0. Dzięki zastosowaniu prawa VF obliczono stosunek  $(T_f - T_0)/T_f$  w próbkach o różnej zawartości  $Fe_2O_3$  (Tabela 7). Po wykonaniu obliczeń okazało się, że wartości wyrażenia  $(T_f - T_0)/T_f$  są wyższe dla próbek otrzymanych w metodzie solwotermalnej i świadczą o właściwościach superparamagnetycznych tych próbek.

Właściwości magnetyczne ZnO dotowanego  $Fe_2O_3$  badano również rezonansem magnetycznym. Rysunek 27 przedstawia widma rezonansu magnetycznego serii próbek ZnO: $Fe_2O_3$  w zakresie stężeń 5-70 % mas. otrzymanych w procesie kalcynacji oraz podczas syntezy solwotermalnej.



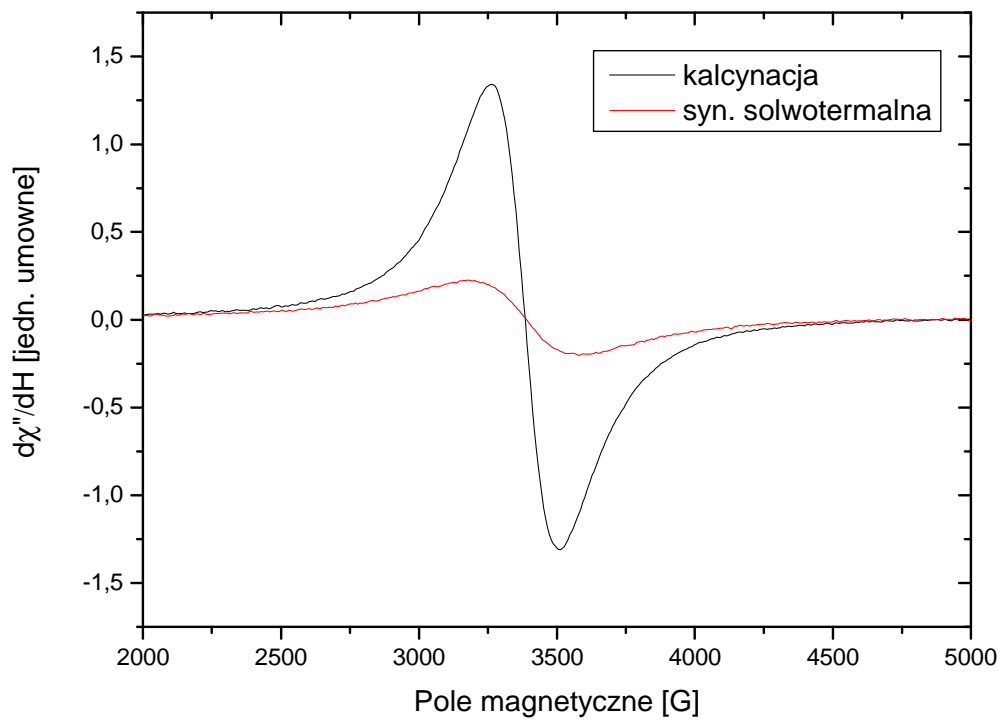
**A**



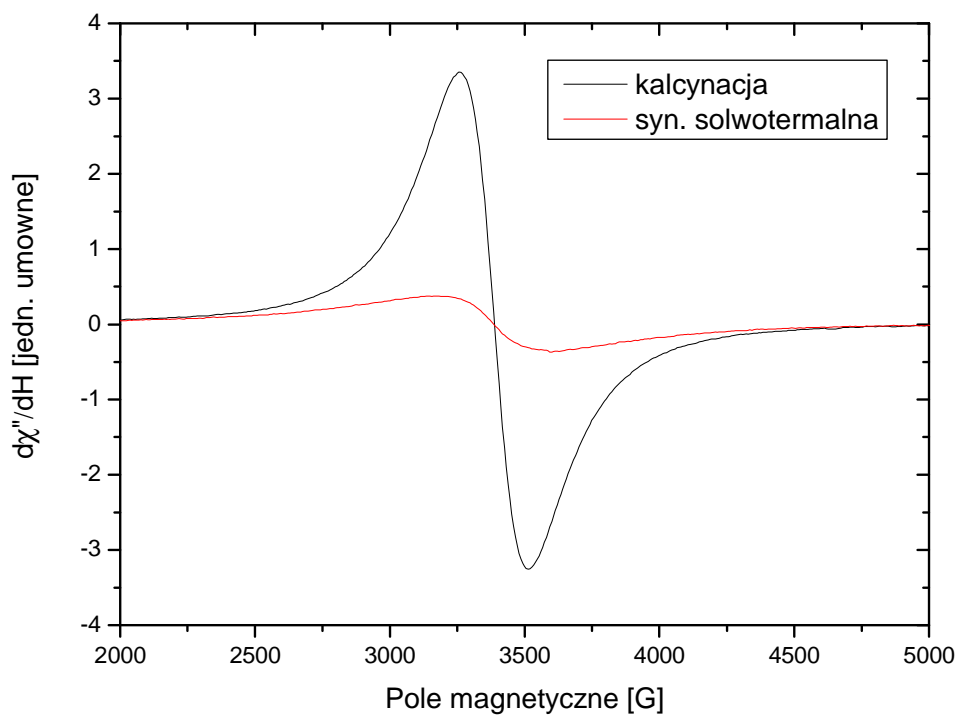
**B**

**Rysunek 27.** Widma rezonansu magnetycznego: A- próbek otrzymanych podczas kalcynacji, B- próbek otrzymanych metodą solwotermalną.

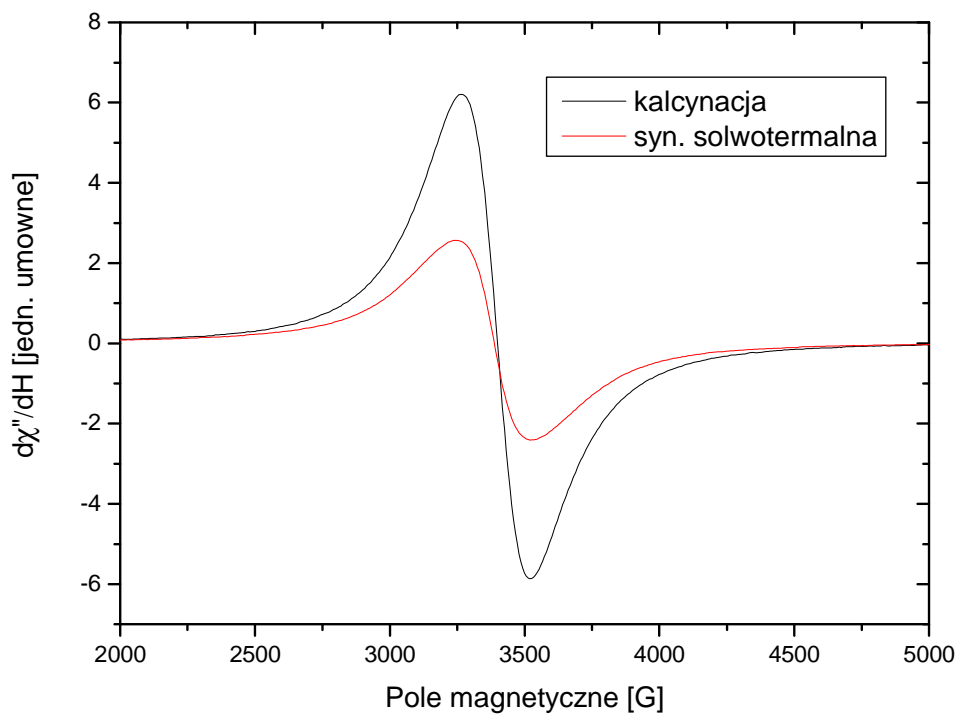
Widma rezonansu magnetycznego próbek otrzymanych metodą solwotermalną są zdominowane przez lekko asymetryczną i bardzo intensywną, szeroką linię podobnie jak widma próbek otrzymanych metodą kalcynacji. Linia rezonansowa ma swój środek dla  $g_{\text{eff}}=1,998$  i różną szerokość w zakresie  $\Delta H_{pp}$  220-500 Gs. Zarejestrowane różnice wybranych próbek zostały pokazane na rysunku 28. Widma FMR są charakterystyczne dla próbek zawierających jony żelaza (III) w fazie  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Na rysunkach 29 i 30 są przedstawione względne zależności intensywności zintegrowanej (obliczone jako  $A_{pp} \cdot \Delta H_{pp}^2$ ), współczynnika  $g$  i amplitudy dla poszczególnych próbek o różnej zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Zintegrowana intensywność sygnału FMR i amplituda wzrasta ze wzrostem koncentracji fazy  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  w próbkach otrzymanych obiema metodami. Intensywność zintegrowana może po przeskalowaniu umożliwiać obliczenie koncentracji spinów. Ilość fazy  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  w próbkach otrzymanych w procesie hydrotermalnym jest w przybliżeniu dwa razy niższa niż w próbkach otrzymanych metodą kalcynacji. W obu przypadkach największa koncentracja fazy  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  jest widoczna dla próbek zawierających 70%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



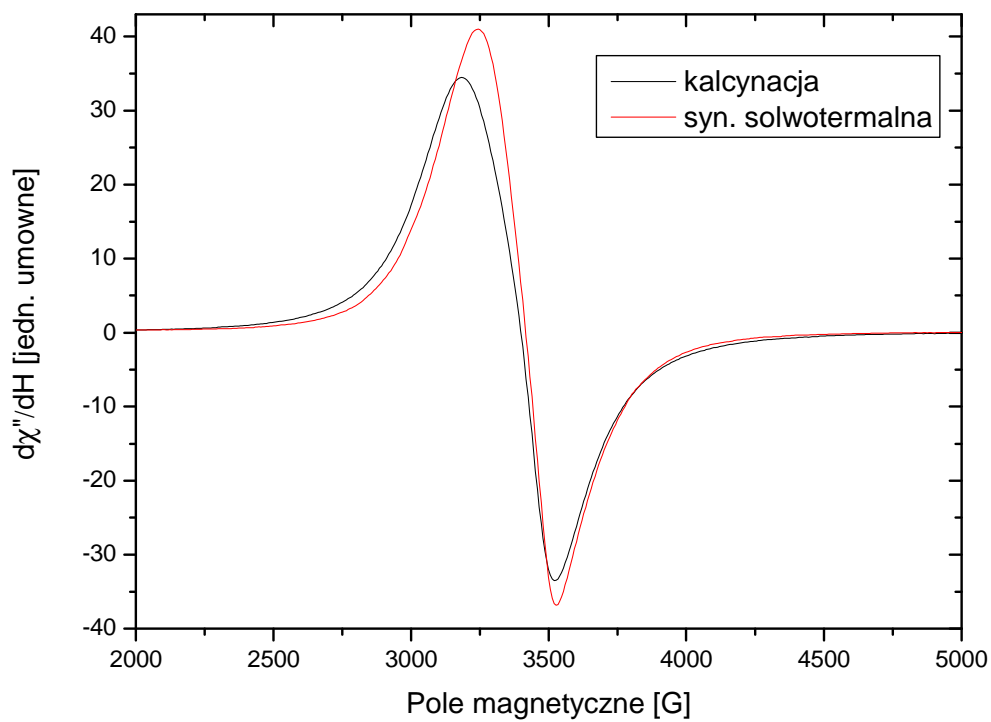
10%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$



30% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

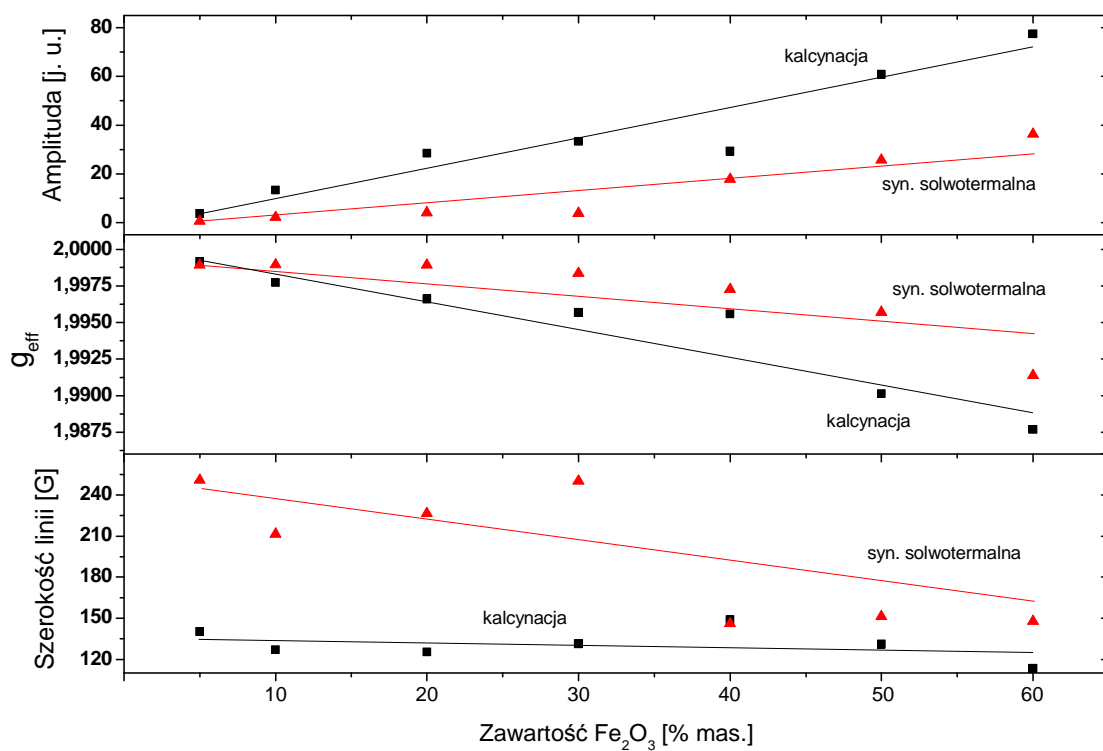


50% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

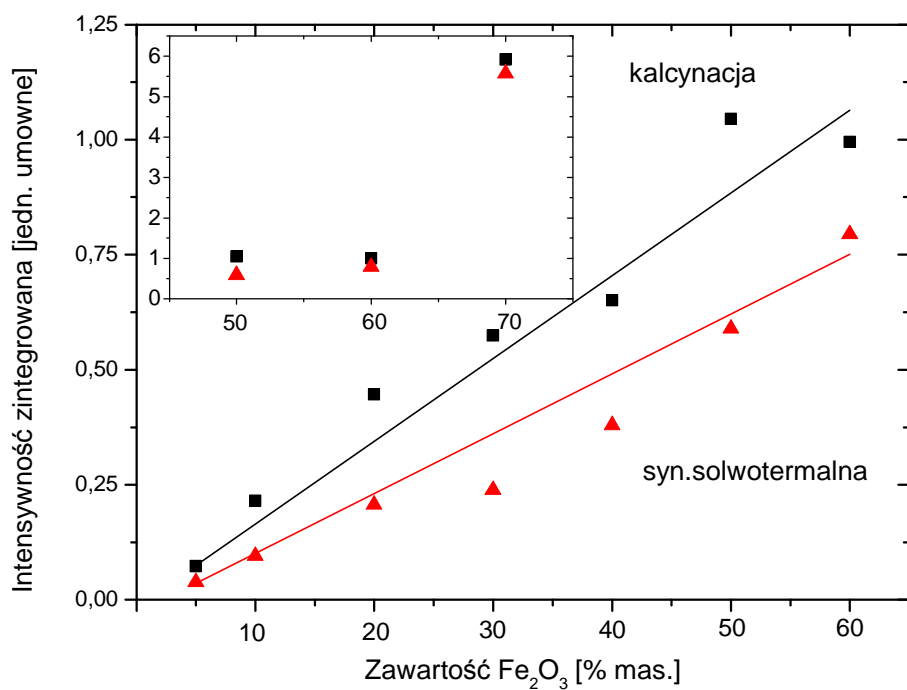


70%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

**Rysunek 28.** Porównanie widm wybranych próbek o różnej zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



**Rysunek 29.** Zależność szerokości linii, współczynnika  $g$  i amplitudy od zawartości Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w próbkach.



**Rysunek 30.** Zależność intensywności zintegrowanej od zawartości Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w próbkach.

Zaobserwowano bardzo interesującą zależność szerokości linii od zawartości tlenku żelaza w próbkach otrzymanych przy pomocy dwóch metod. W próbkach zawierających małą koncentrację fazy  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 40\%$ ) zarejestrowano duże różnice wartości szerokości linii dla próbek przygotowanych przy pomocy dwóch różnych metod. Poszerzanie linii FMR jest bardziej istotne dla próbek otrzymanych metodą solwotermalną. Inaczej było w przypadku próbek zawierających 40%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , dla których zarejestrowano taką samą szerokość. Dla wyższych zawartości tlenku żelaza ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 40\%$ ) szerokości linii są porównywalne. Można przyjąć, że proces zwężenia linii pod wpływem oddziaływania wymiennego jest odpowiedzialny za wartość szerokości linii. Prawdopodobnie mniejsza koncentracja fazy  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  i inna morfologia próbek przygotowanych w procesie solwotermalnym może być przyczyną słabszego zwężenia linii pod wpływem oddziaływania wymiennego dla tych próbek. Proces relaksacji w połączeniu z transferem energii po wzbudzeniu przez promieniowanie mikrofalowe silnie zależą od typu sieci jak też koncentracji jonów magnetycznych. Poszerzenie linii rezonansowej skorelowanego systemu spinów dla próbki zawierającej 70%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  otrzymanej metodą kalcynacji może wynikać z współistnienia fazy spinelowej i tlenku żelaza w tej próbce.

Na podstawie przedstawionych wyników można stwierdzić, że widma FMR próbek ZnO dotowanych  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zależą od metody przygotowania próbki i koncentracji powstającej w tych próbkach fazy  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Dla próbek o zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 40\%$  metoda kalcynacji jest bardziej efektywna w formowaniu fazy spinelowej, natomiast w próbkach o zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 40\%$  względna koncentracja fazy spinelowej jest porównywalna.

### **2.3.2. Podsumowanie**

Podczas dotowania ZnO tlenkiem żelaza otrzymano nanokrystaliczny tlenek cynku. W próbkach z obu metod jako dodatkową fazę zidentyfikowano spinel  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Próbkę otrzymane podczas syntezy solwotermalnej charakteryzuje wyższa powierzchnia właściwa, niższa gęstość i mniejsza aglomeracja od próbek kalcynowanych. Badania właściwości magnetycznych pokazały, że próbki kalcynowane mają charakter szkła spinowego natomiast próbki otrzymane w mikrofalowym reaktorze do syntez solwotermalnych wykazują właściwości

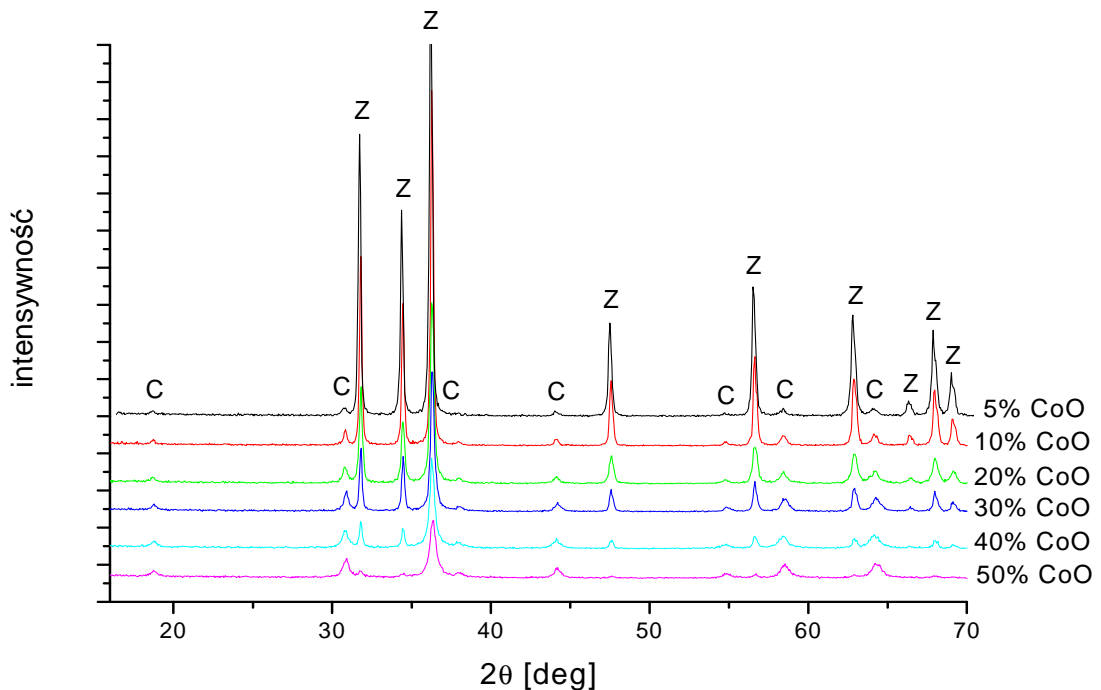


superparamagnetyczne. Badania elektronowym rezonansem ferromagnetycznym pokazały, że widma próbek ZnO dotowanych  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zależą od metody przygotowania próbki i koncentracji powstającej w tych próbkach fazy  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Dla próbek o zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 40\%$  metoda kalcynacji jest bardziej efektywna w formowaniu fazy spinelowej, natomiast w próbkach o zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 40\%$  względna koncentracja fazy spinelowej jest porównywalna.

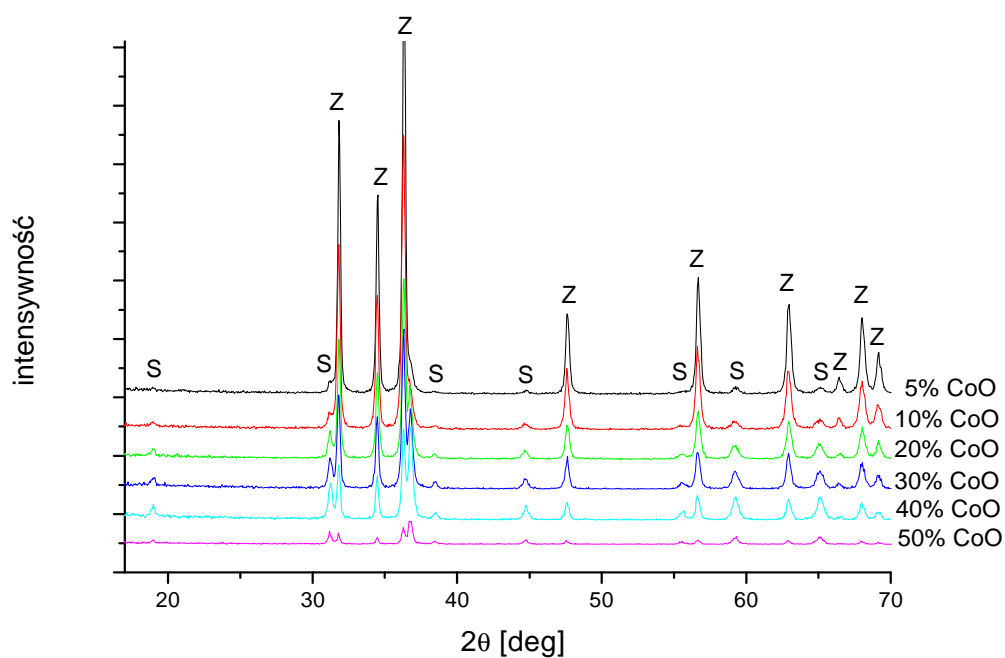
## 2.4. ZnO domieszkowane Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 2.4.1. Charakterystyka próbek ZnO domieszkowanego Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

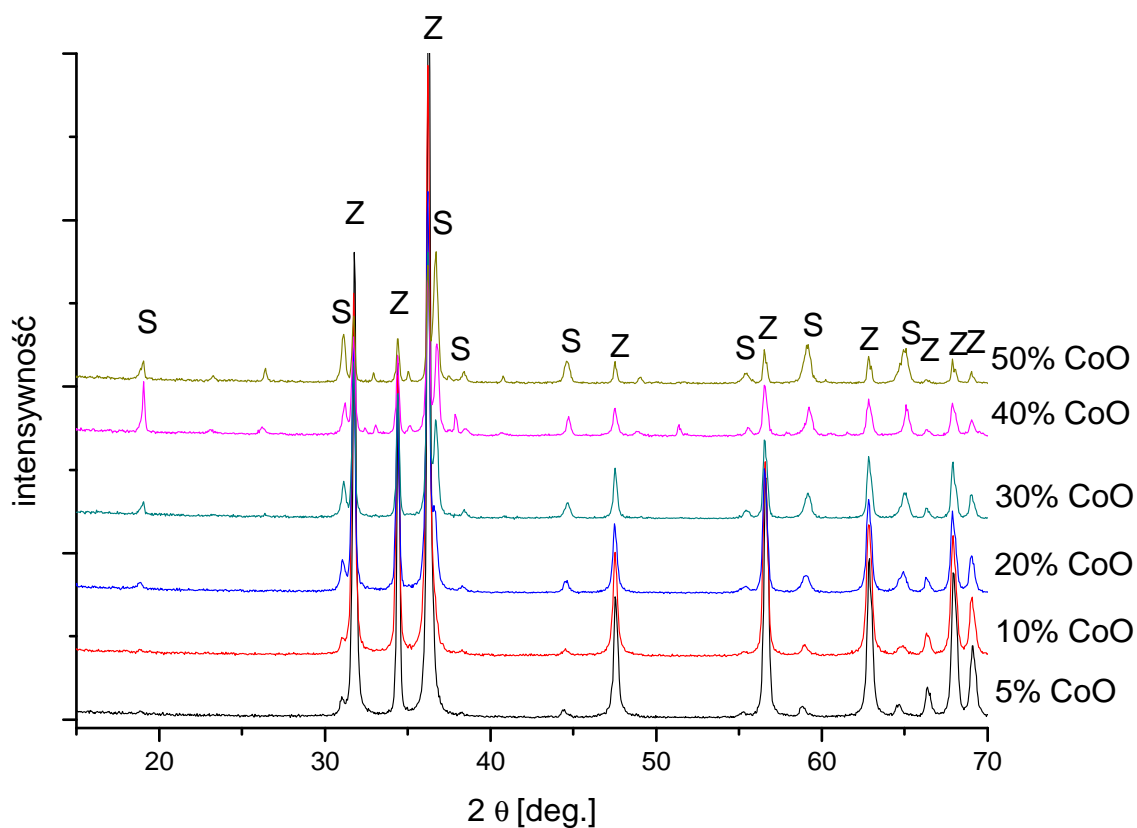
Próbki po syntezie poddano analizie XRD w celu określenia składu fazowego. Pomiar wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim X Pert (Philips). Do badania próbek wykorzystano promieniowanie Cu<sub>Kα</sub>. Poszczególne próbki do badań dokładnie utarto w moździerzu do postaci jednorodnego proszku. Do identyfikacji faz na otrzymanych dyfraktogramach użyto programu Xpert. Wyniki przedstawiono na rysunkach 31, 32 i 33.



**Rysunek 31.** Dyfraktogramy próbek otrzymanych w procesie kalcynacji w 300°C. Piki oznaczone symbolem „C” pochodzą od fazy Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, a piki oznaczone „Z” od ZnO.



**Rysunek 32.** Dyfraktogramy próbek otrzymanych w procesie kalcynacji w 600°C. Piki oznaczone symbolem „S” pochodzą od fazy  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ , a piki „Z” od  $\text{ZnO}$ .



**Rysunek 33.** Dyfraktogramy próbek otrzymanych w procesie mikrofalowej syntezy solwotermalnej. Piki oznaczone symbolem „S” pochodzą od fazy  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ , a piki „Z” od  $\text{ZnO}$ .

W próbkach kalcynowanych zidentyfikowano trzy fazy, których występowanie zależało od zastosowanej temperatury kalcynacji. Kiedy próbki kalcynowano w temperaturze 300°C, jako produkt otrzymano ZnO i Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, natomiast kiedy próbki kalcynowano w temperaturze 600°C - jako produkt otrzymano ZnO i ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. W próbkach otrzymanych podczas mikrofalowej syntezy solwotermalnej zidentyfikowano tylko fazy ZnO i ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ponadto w próbkach otrzymanych podczas syntezy solwotermalnej są obserwowane piki, które pochodzą od fazy niezidentyfikowanej. Piki te są obserwowane w próbkach o zawartości CoO 40 i 50% przy wartości kąta 2θ około 24, 26, 41 i 51 i nie zostały opisane na rysunku 33. Zaobserwowano we wszystkich próbkach, że wraz ze wzrostem ilości domieszki rośnie zawartość faz Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Wykorzystując dyfrakcję promieni rentgenowskich zbadano średnią wielkość krystalitów we wszystkich otrzymanych próbkach. Do pomiaru wykorzystano refleksy w zakresie kąta 2θ od 42° do 49°, wyniki zamieszczono w tabeli 8.

**Tabela 8.** Zależność średniej wielkości krystalitów ZnO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> od zawartości Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w próbkach.

Zawartość Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [% mas.]	Średnia wielkość krystalitów w ZnO [nm] kalcynacja 300°C	Średnia wielkość krystalitów w ZnO [nm] kalcynacja 600°C	Średnia wielkość krystalitów ZnO [nm] synteza solwotermalna	Średnia wielkość krystalitów Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> [nm] kalcynacja 300°C	Średnia wielkość krystalitów w ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [nm] kalcynacja 600°C	Średnia wielkość krystalitów ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [nm] synteza solwotermalna
5	119	74	65	56	39	48
10	120	50	64	51	23	33
20	56	54	65	21	34	37
30	101	62	100	29	34	55
40	81	64	100	16	44	77
50	43	67	powyżej 100	20	49	40

Dla próbek kalcynowanych wykonano analizę ilościową ICP, ponieważ w tych próbkach otrzymano odmienny produkt, niż metodą solwotermalną. Przygotowywanie roztworów do analizy wyglądało następująco, z każdej próbki kalcynowanej w 300°C i 600°C w odważono po około 0,05 g, a następnie roztworzono w 2 ml 38% HCl w mineralizatorze mikrofalowym firmy Berghof. Otrzymany w ten sposób roztwór

przeniesiono do kolb miarowych o pojemności 100 cm<sup>3</sup> i dopełniono wodą dejonizowaną. Następnie z tak przygotowanych roztworów pobrano po 5 ml cieczy i przeniesiono je do wcześniej przygotowanych kolb (100 cm<sup>3</sup>) i ponownie rozcieńczono wodą dejonizowaną.

Obliczanie zawartości kobaltu i cynku w próbce nr 1:

$$\frac{1 \text{ ppm} \cdot 20 \text{ ppm} \cdot 100\%}{497 \text{ ppm}} = 4,024\% \text{ Co}$$

$$\frac{18,60 \text{ ppm} \cdot 20 \text{ ppm} \cdot 100\%}{497 \text{ ppm}} = 74,849\% \text{ Zn}$$

gdzie:

1,000 ppm = 1,000 mg/dm<sup>3</sup> – zawartość kobaltu w 1 dm<sup>3</sup> wody dejonizowanej, tę zawartość pomnożono przez 20 ppm, ponieważ roztwór rozcieńczono dwudziestokrotnie

18,60 ppm = 18,60 mg/dm<sup>3</sup> – zawartość cynku w 1 dm<sup>3</sup> wody dejonizowanej, tę zawartość pomnożono przez 20 ppm, ponieważ roztwór rozcieńczono dwudziestokrotnie

0,0497 g – naważka proszku rozpuszczonego w 100 cm<sup>3</sup> wody dejonizowanej, zmiana g na ppm:

$$0,0497 \text{ g}/100 \text{ cm}^3 = 49,7 \text{ mg}/0,1 \text{ dm}^3 = 497 \text{ mg}/\text{dm}^3 = 497 \text{ ppm}$$

Uzyskaną % zawartość kobaltu i cynku przeliczono na rzeczywistą % zawartość ich tlenków w próbce:

4,024% Co – 177 g Co

x – 241 g Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

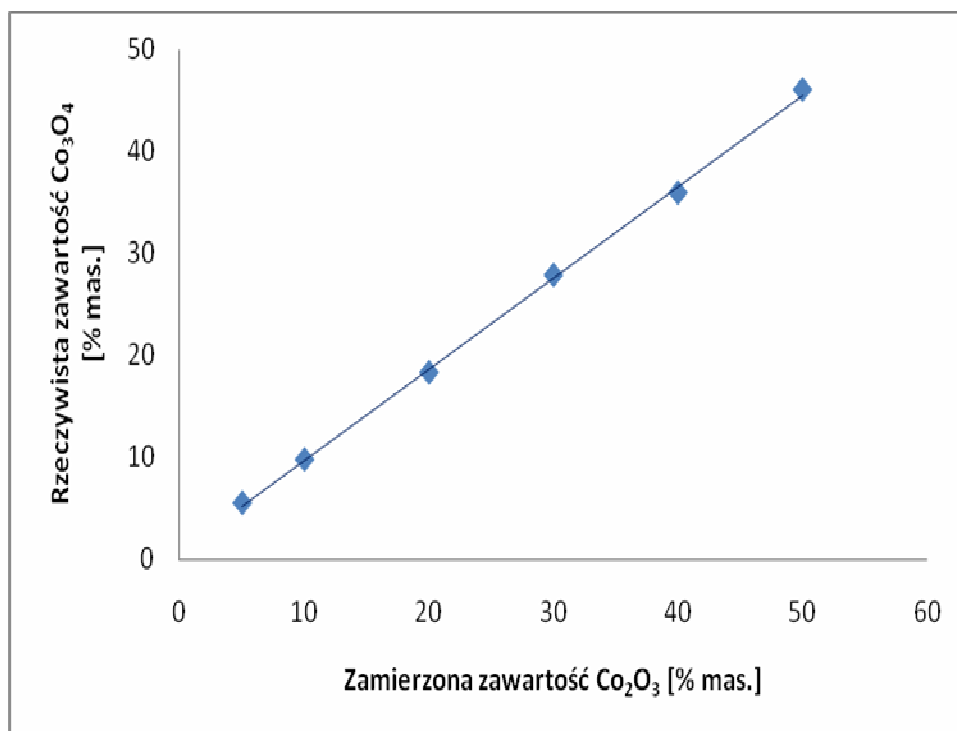
x = 5,479% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

74,849% Zn – 65 g Zn

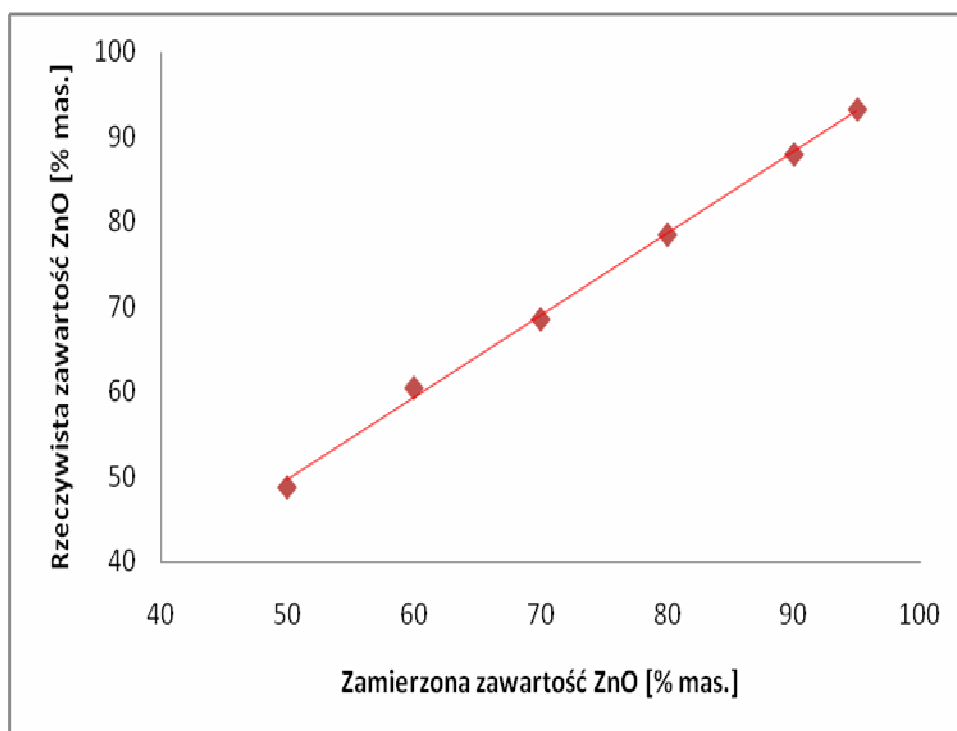
x – 81 g ZnO

x = 93,273 ZnO

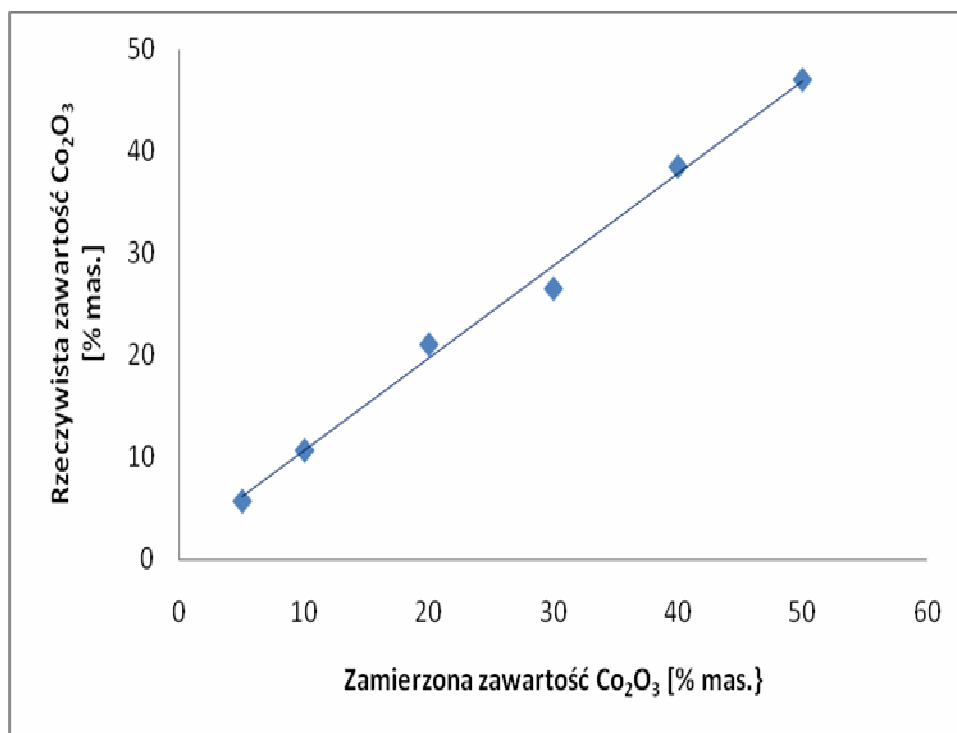
Według sposobu zamieszczonego powyżej obliczono rzeczywisty skład tlenków w kolejnych próbkach. Wyniki analizy zamieszczono na rysunkach 34, 35, 36 i 37. Po wykonaniu ilościowej analizy pierwiastków w próbkach okazało się, że rzeczywisty skład chemiczny próbek nie różni się znacząco od zamierzonego.



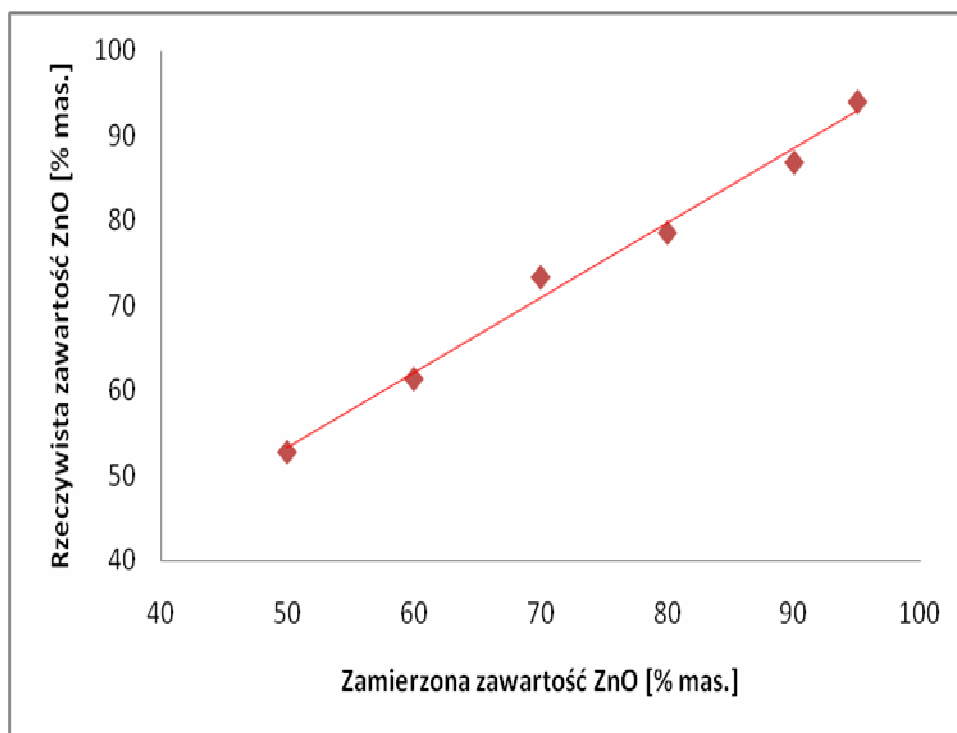
**Rysunek 34.** Zależność pomiędzy zamierzoną i rzeczywistą zawartością  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [% mas] w próbkach kalcynowanych w  $300^\circ\text{C}$ .



**Rysunek 35.** Zależność pomiędzy zamierzoną i rzeczywistą zawartością ZnO [% mas] w próbkach kalcynowanych w  $300^\circ\text{C}$ .



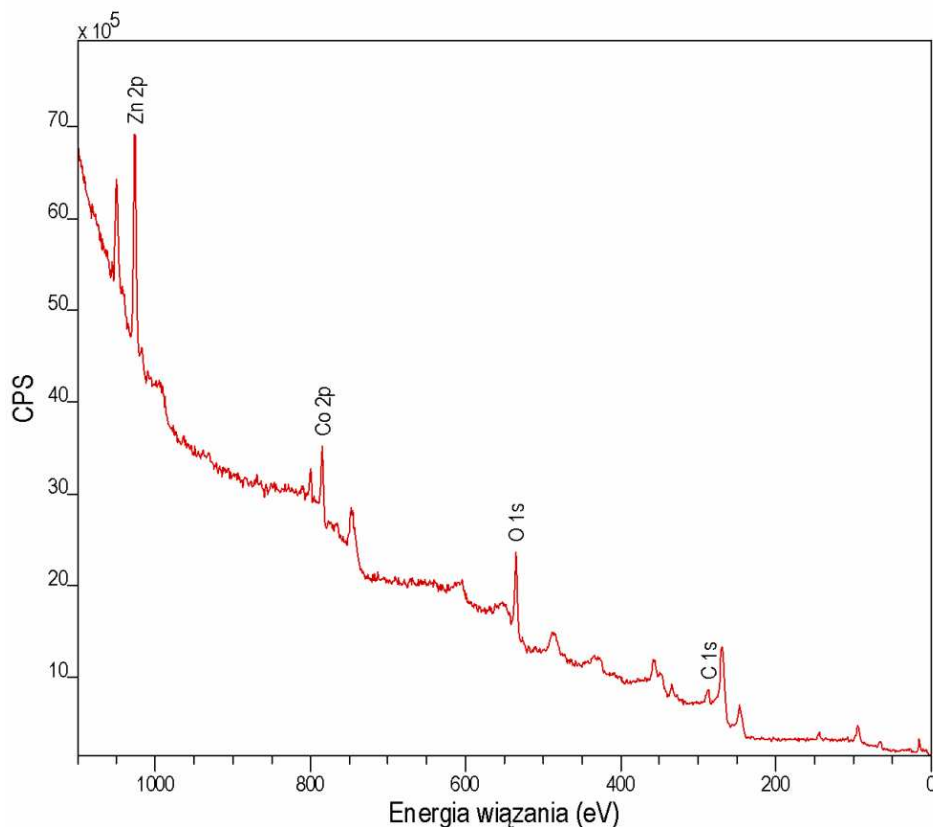
**Rysunek 36.** Zależność pomiędzy zamierzoną i rzeczywistą zawartością  $\text{Co}_2\text{O}_3$  [% mas] w próbkach kalcynowanych w  $600^\circ\text{C}$ .



**Rysunek 37.** Zależność pomiędzy zamierzoną i rzeczywistą zawartością ZnO [% mas] w próbkach kalcynowanych w  $600^\circ\text{C}$ .

Badania składu chemicznego powierzchni próbek zawierających kobalt przeprowadzono metodą spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych

promieniowaniem rentgenowskim (XPS). Na rysunku 38 poniżej przedstawiono jedno z widm przeglądowych, które wykorzystano do określenia składu pierwiastkowego powierzchni próbki oraz jej składu ilościowego.



**Rysunek 38.** Przeglądowe widmo XPS próbki ZnO-50%CoO kalcynowanej w 600°C.

Analiza widma XPS z rysunku 38 wskazuje na obecność na powierzchni analizowanej próbki tylko czterech pierwiastków: cynku, kobaltu, tlenu oraz węgla. Na rysunku, dla zachowania przejrzystości, zaznaczono tylko najważniejsze przejścia elektronowe tych pierwiastków, a mianowicie: Zn 2p ( $E_B = 1021$  eV), Co 2p ( $E_B = 780$  eV), O 1s ( $E_B = 530$  eV) oraz C 1s ( $E_B = 285$  eV). Węgiel obecny na powierzchni pochodzi od zanieczyszczeń typowo występujących w próbkach analizowanych tą metodą i najprawdopodobniej nie wchodzi w skład związków będących przedmiotem niniejszej pracy. Analogiczne widma przeglądowe uzyskano dla wszystkich analizowanych próbek zawierających kobalt. Różniły się one tylko intensywnością linii widmowych odpowiadających poszczególnym pierwiastkom. W poniższej tabeli przedstawiono składy ilościowe powierzchni poszczególnych próbek, wyrażone w procentach atomowych. W analizie pominięto węgiel.

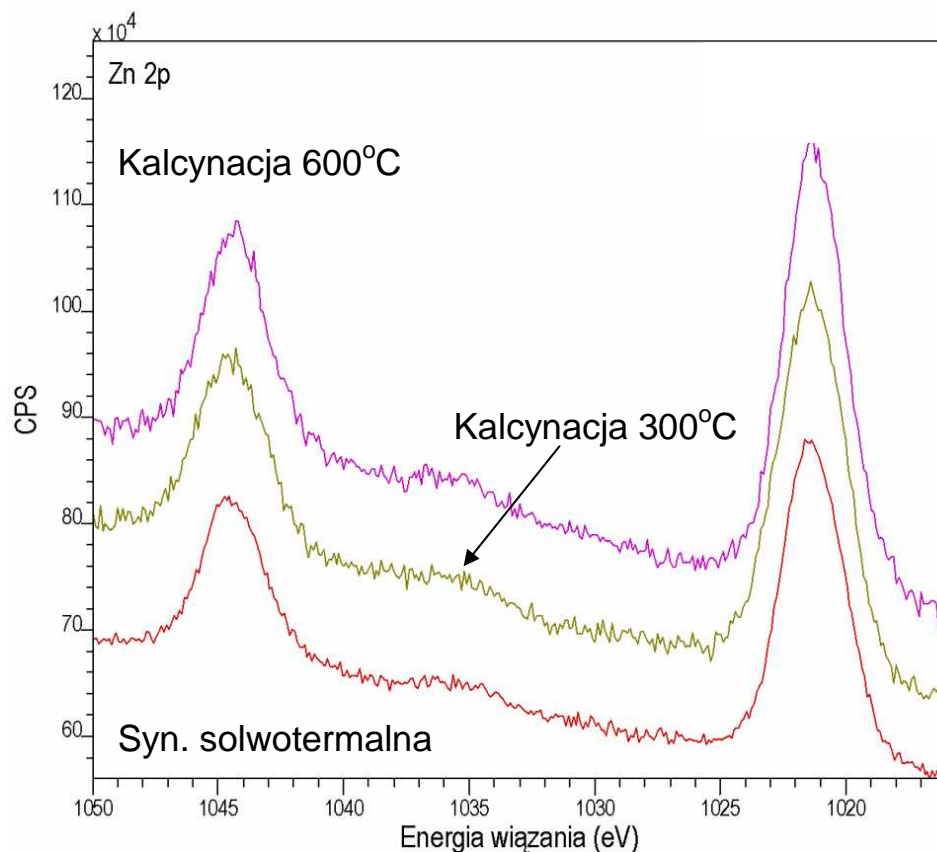


**Tabela 9.** Zawartości Co i Zn na powierzchni próbek.

Zawartość Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> w próbkach [% mas.]	stężenie Co [% at.]	stężenie Zn [% at.]	stężenie O [% at.]	stosunek Co/Zn
10% -syn. solwotermalna	2,4	48,2	49,4	0,05
30% - syn. solwotermalna	6,8	34,8	58,4	0,20
50% - syn. solwotermalna	11,6	19,8	68,6	0,59
10% -kalcynacja 300°C	6,6	36,3	57,1	0,18
30% - kalcynacja 300°C	11,2	22,7	66,1	0,49
50% - kalcynacja 300°C	10,0	24,3	65,7	0,41
10% - kalcynacja 600°C	6,6	41,1	52,3	0,16
30% - kalcynacja 600°C	11,0	33,6	55,4	0,32
50% - kalcynacja 600°C	10,4	27,7	61,9	0,37

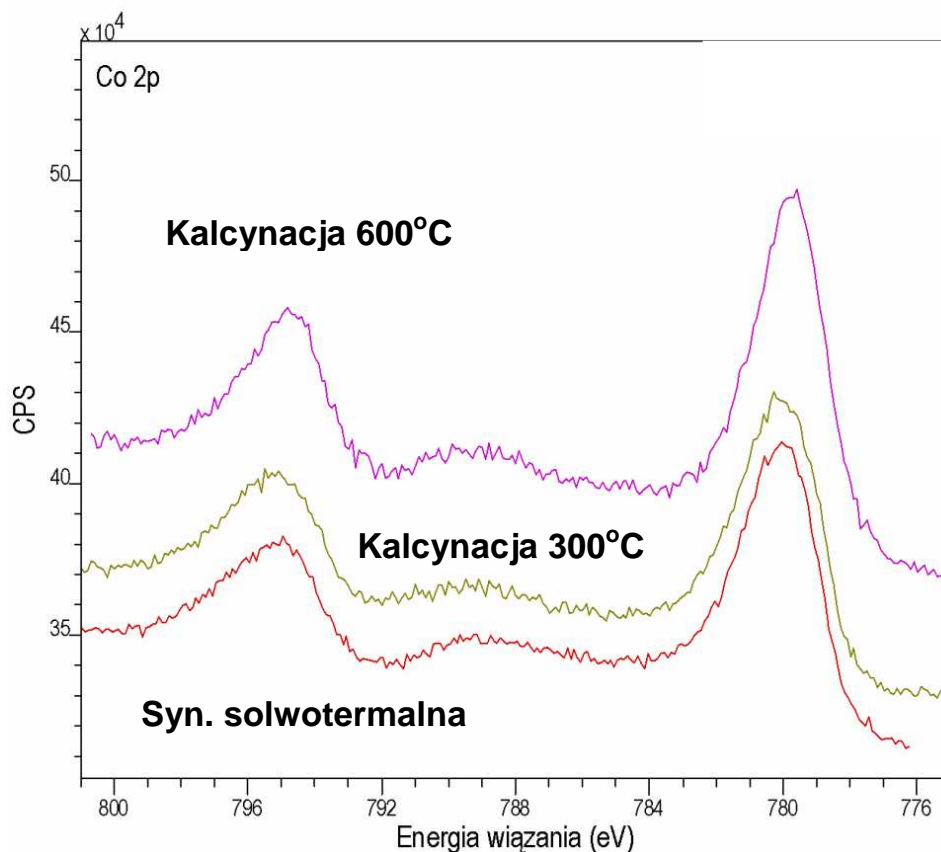
We wszystkich analizowanych próbkach zawartość tlenu na powierzchni materiału jest wyższa od oczekiwanej w oparciu o ich analizę chemiczną. Wynika to najprawdopodobniej z obecności na ich powierzchni takich zaadsorbowanych związków tlenu jak H<sub>2</sub>O czy CO. Efekt ten jest typowy dla metod fizykochemii powierzchni. Także stosunek stężeń atomów kobaltu do cynku odbiega od oczekiwanego na podstawie analizy chemicznej. Odchylenia te zależą także od sposobu preparatyki próbek. Dla próbek otrzymanych metodą hydrotermalną obserwuje się duży niedomiar atomów kobaltu dla próbek z małą zawartością Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, natomiast dla próbki zawierającej 50% Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> występuje nadmiar atomów kobaltu na powierzchni. W przypadku próbek kalcynowanych jest odwrotnie - obserwuje się nadmiar atomów kobaltu na powierzchni próbek o niskiej zawartości Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a poważny niedomiar dla próbek zawierających 50% Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Analiza stanów elektronowych atomów cynku oraz kobaltu pozwala na określenie ich walencyjności w badanych materiałach. Na rysunku 39 przedstawiono trzy widma XPS stanu Zn 2p dla próbek zawierających 50% Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i przygotowanych różnymi metodami.



**Rysunek 39.** Widmo XPS Zn 2p, dla próbek zawierających 50%  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , wytworzonych trzema różnymi metodami.

Dla wszystkich próbek główne maksimum leży przy  $E_B = 1021,4 \text{ eV}$  i odpowiada stanowi Zn  $2p_{3/2}$ , natomiast w położeniu  $E_B = 1044,6 \text{ eV}$  znajduje się linia odpowiadająca stanowi Zn  $2p_{1/2}$ . Takie położenie linii XPS Zn 2p wskazuje, że na powierzchni analizowanej próbki występują jony  $\text{Zn}^{2+}$ . Jednoznaczne określenie związku chemicznego w jakim występują nie jest proste, ze względu na stosunkowo nieduże przesunięcia chemiczne pomiędzy położeniami linii Zn 2p dla różnych związków cynku, szczególnie ZnO oraz  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ , których można oczekiwać na podstawie innych przeprowadzonych analiz. W przypadku związku  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  położenie tej linii podawane jest jako  $1021,4 \text{ eV}$  i przez analogię można przyjąć, że bardziej prawdopodobne będzie występowanie  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ <sup>96</sup>. Na rysunku 40 przedstawiono trzy widma XPS stanu Co 2p dla próbek zawierających 50% CoO i przygotowanych różnymi metodami.



**Rysunek 40.** Widmo XPS Co 2p, dla próbek zawierających 50%  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , wytworzonych trzema różnymi metodami.

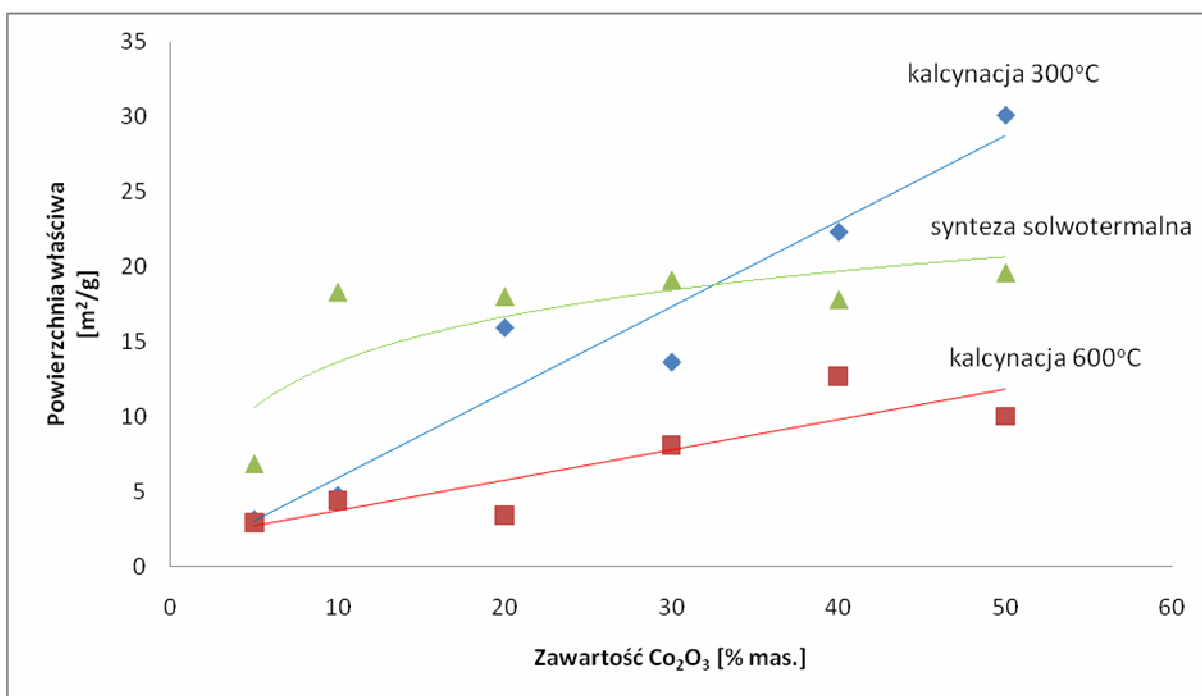
Dla wszystkich próbek główne maksimum leży przy  $E_B = 780,0 \text{ eV}$  i odpowiada stanowi  $\text{Co } 2p_{3/2}$ , natomiast w położeniu  $E_B = 794,8 \text{ eV}$  znajduje się linia odpowiadająca stanowi  $\text{Co } 2p_{1/2}$ . Pomędzy tymi liniami wyraźnie widoczny jest pik o niedużej intensywności, leżący w przybliżeniu przy  $E_B = 789,7 \text{ eV}$ . Jest to linia satelitarna. Linie XPS jonów kobaltu  $\text{Co}^{2+}$  oraz  $\text{Co}^{3+}$  leżą odpowiednio w pozycjach  $780,7 \text{ eV}$  oraz  $779,6 \text{ eV}$ , nakładając się na siebie<sup>104</sup>. Z tego powodu jednoznaczne rozróżnienie tych stanów walencyjnych w związkach kobaltu jest niezmiernie trudne. Przyjmując, że środek ciężkości obserwowanych linii XPS  $\text{Co } 2p_{3/2}$  przesunięty jest bardziej ku niższym energiom wiązania można przyjąć obecność jonów  $\text{Co}^{3+}$ . Jednak wyraźna obecność linii satelitarnej wskazuje na obecność na analizowanej powierzchni także jonów  $\text{Co}^{2+}$ . Dla jonów  $\text{Co}^{3+}$  ta linia satelitarna w zasadzie nie jest obserwowana. Należy zatem uznać, że powierzchnia analizowanych materiałów pokryta jest tlenkami kobaltu zawierającymi zarówno jony dwu- jak i trójwartościowe.

<sup>104</sup> G. Fierro, M.L. Jacano, M. Inversi, R. Dragone and P. Porta, *Topics in Catalysis* **10**, 39 (2000).

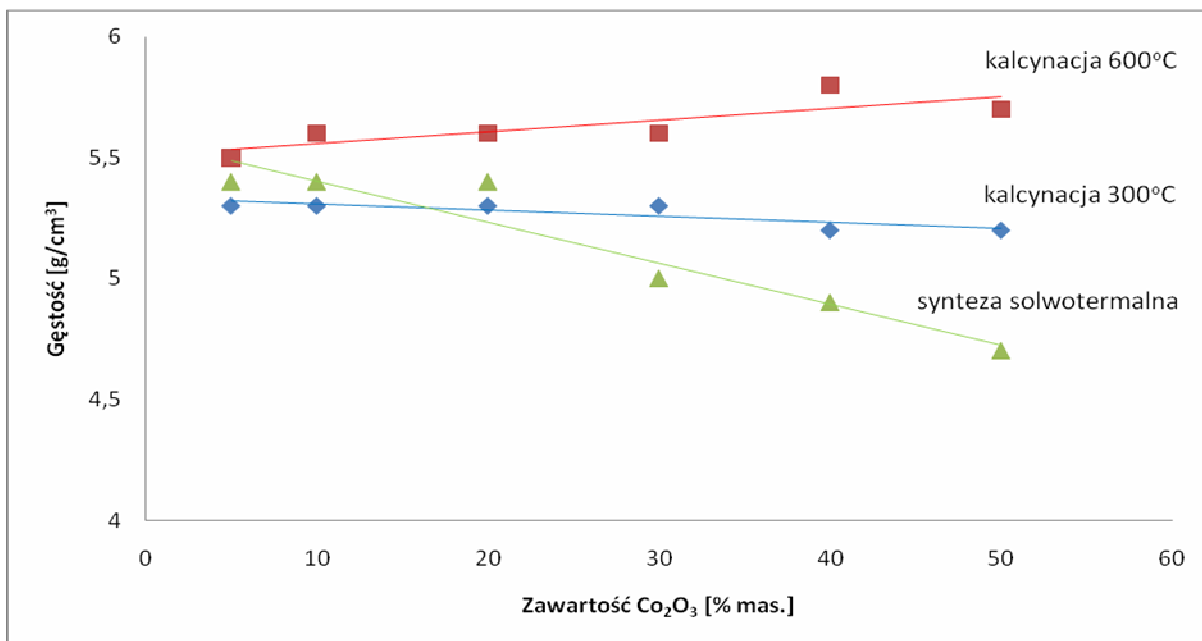
Do określenia jakości otrzymanego materiału wykorzystano badania powierzchni właściwej i gęstości otrzymanych próbek. Wyniki tych pomiarów zostały przedstawione na rysunkach 41 i 42.

- gęstość podawana w literaturze ZnO = 5,6 g/cm<sup>3</sup>
- gęstość podawana w literaturze Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> = 6,07 g/cm<sup>3</sup>
- gęstość podawana w literaturze ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = 6,2 g/cm<sup>3</sup>

Po wykonaniu badań zaobserwowano, że we wszystkich próbkach powierzchnia właściwa rośnie wraz ze wzrostem zawartości tlenku kobaltu w próbkach. Najwyższe wartości powierzchni właściwej obserwujemy w proszkach kalcynowanych w temperaturze 300°C, a najniższe w proszkach kalcynowanych w temperaturze 600°C. Odwrotną zależność obserwujemy podczas zmian gęstości próbek. Gęstość w próbkach kalcynowanych w temperaturze 300°C i otrzymanych podczas syntezy solwotermalnej maleje wraz ze wzrostem zawartości Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w próbkach. Spadek gęstości w próbkach otrzymanych w syntezie solwotermalnej spowodowany jest obecnością niezidentyfikowanej fazy. Natomiast gęstość próbek kalcynowanych w temperaturze 600°C rośnie wraz ze wzrostem zawartości Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w próbkach. Spowodowane jest to powstawaniem coraz większej ilości spinelu cynkowo kobaltowego, który ma gęstość 6,2 g/cm<sup>3</sup>.

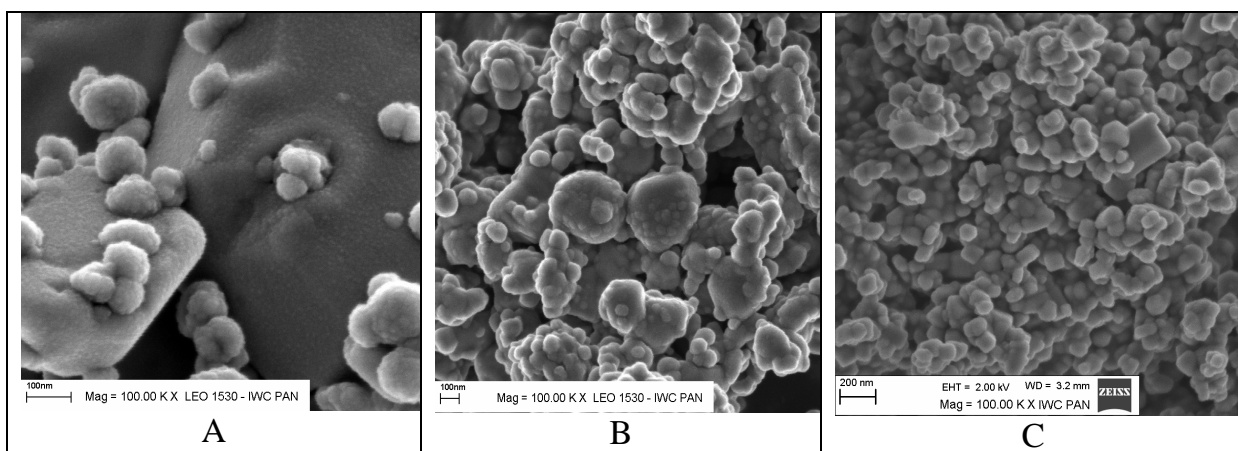


**Rysunek 41.** Wykres zależności powierzchni właściwej próbek od zawartości Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [% mas.].

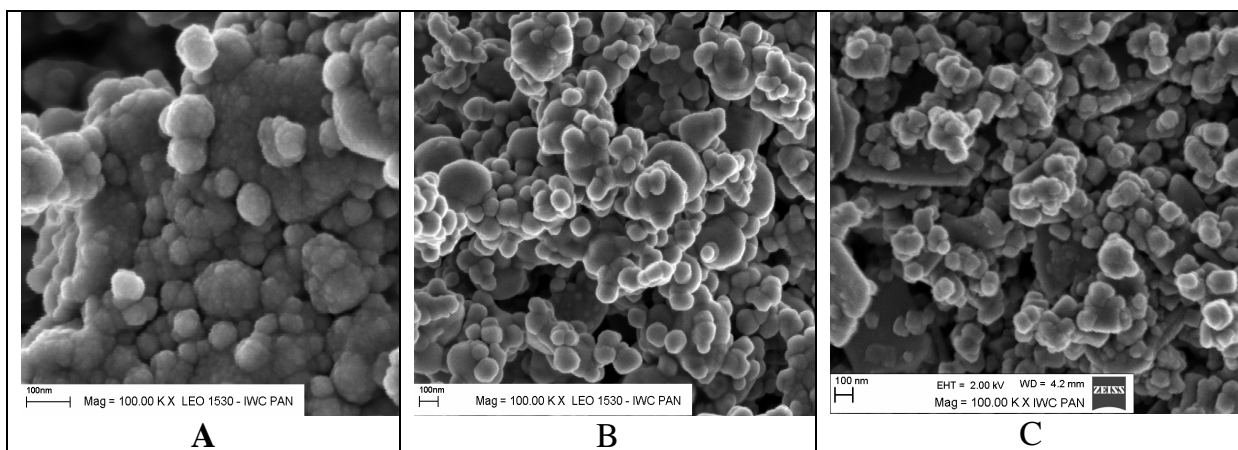


**Rysunek 42.** Wykres zależności gęstości próbek od zawartości  $\text{Co}_2\text{O}_3$  [% mas.].

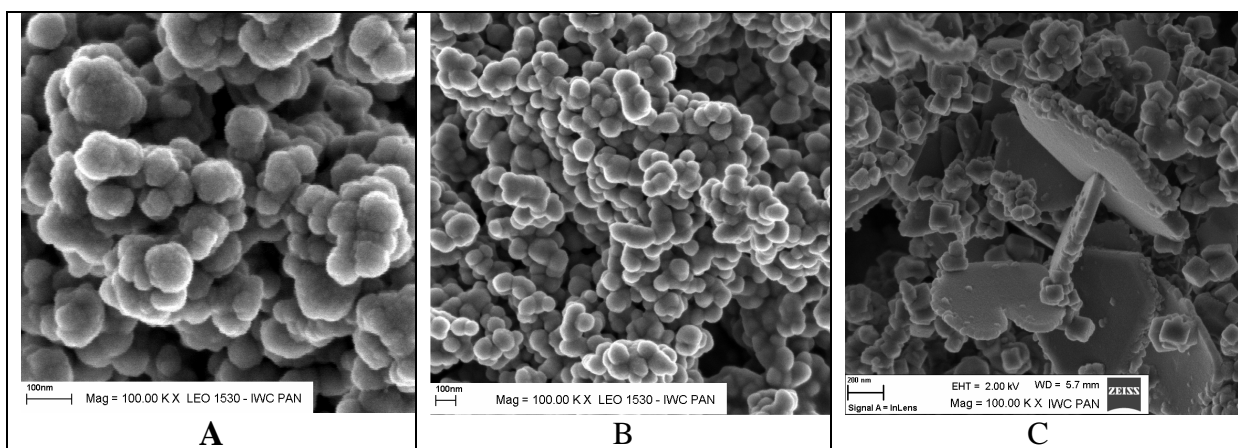
Po wykonaniu badań określających jakość próbek zbadano ich morfologię przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej. Zdjęcia przedstawiono na rysunkach 43, 44 i 45.



**Rysunek 43.** Obrazy SEM dla próbek o zawartości 10%  $\text{Co}_2\text{O}_3$ : A - kalcynacja w temperaturze 300°C, B - kalcynacja w temperaturze 600°C, C - mikrofalowa synteza solwotermalna.



**Rysunek 44.** Obrazy SEM dla próbek o zawartości 30%  $\text{Co}_2\text{O}_3$ : A - kalcynacja w temperaturze  $300^\circ\text{C}$ , B - kalcynacja w temperaturze  $600^\circ\text{C}$ , C - mikrofalowa synteza solwotermalna.

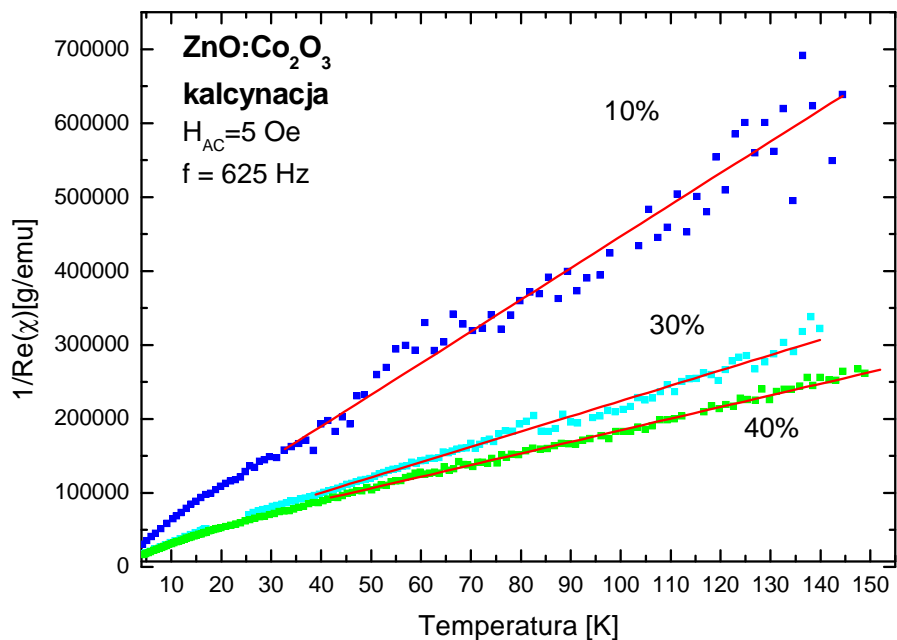


**Rysunek 45.** Obrazy SEM dla próbek o zawartości 30%  $\text{Co}_2\text{O}_3$ : A - kalcynacja w temperaturze  $300^\circ\text{C}$ , B - kalcynacja w temperaturze  $600^\circ\text{C}$ , C - mikrofalowa synteza solwotermalna.

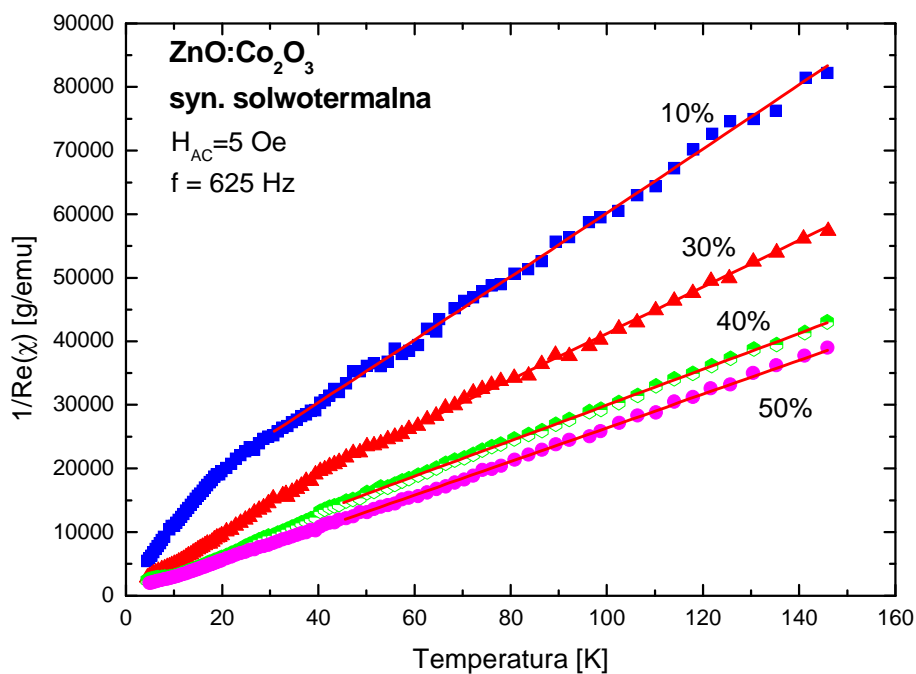
Próbki kalcynowane w temperaturze  $300^\circ\text{C}$  i otrzymane podczas syntezy solwotermalnej poddano badaniom właściwości magnetycznych. Rysunki 46 i 47 przedstawiają zależność odwrotności podatności magnetycznej od temperatury wybranych próbek domieszkowanych  $\text{Co}_2\text{O}_3$ . We wszystkich próbkach obserwuje się liniową zależność odwrotności podatności magnetycznej od temperatury w zakresie wysokich temperatur. Taka zależność jest charakterystyczna dla tlenku cynku domieszkowanego metalami przejściowymi. Należy podkreślić, że w przypadku próbek otrzymanych metodą kalcynacji, w całym zakresie temperatur nie zaobserwowano piku podatności magnetycznej typowego dla antyferromagnetycznego  $\text{Co}_3\text{O}_4$ <sup>105</sup>. Z kolei w przypadku  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ , dane literaturowe wskazują na zachowanie

<sup>105</sup> P. Dutta, M. S. Seehra, S. Thota and K. Kumar, *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 015218 (2008).

ferromagnetyczne <sup>106</sup>, którego również nie zaobserwowano w próbkach otrzymanych podczas syntezy solwotermalnej.



**Rysunek 46.** Zależność odwrotności podatności magnetycznej od temperatury.



**Rysunek 47.** Zależność odwrotności podatności magnetycznej od temperatury.

<sup>106</sup> X. Wang, R. Zheng, Z. Liu, H. Ho, J. Xu and S. P. Ringer, *Nanotechnology* **19**, 455702 (2008).

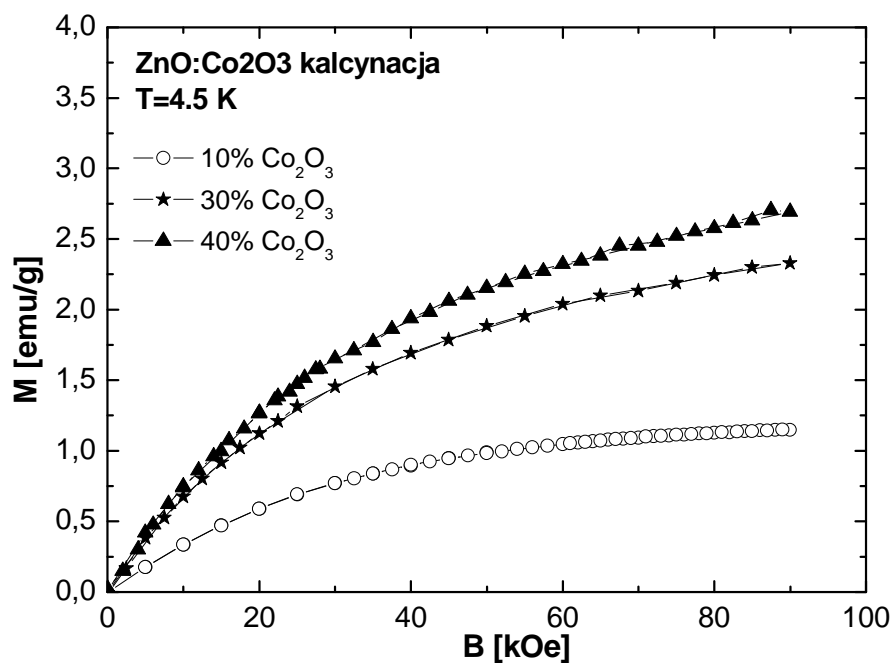
W wyższych temperaturach, odwrotność podatności magnetycznej podlega prawu Curie-Weissa z ujemną temperaturą Curie-Weissa co wskazuje na antyferromagnetyczne oddziaływania w próbkach. Otrzymane wartości temperatury Curie-Weissa [ $\theta$ ] i stałej Curie-Weissa [C] zebrano w tabeli 10. We wszystkich próbkach  $\theta$  przybiera wartości ujemne co świadczy o obecności oddziaływań antyferromagnetycznych. Dla metody kalcynacji zaobserwowano wzrost ujemnych wartości  $\theta$  wraz ze wzrostem zawartości  $\text{Co}_2\text{O}_3$  w próbkach. Ponadto widoczne jest, że stała C skaluje się z zawartością  $\text{Co}_2\text{O}_3$ . W przypadku metody solwotermalnej zaobserwowano efekt odwrotny, tzn.  $\theta$  maleje wraz ze wzrostem zawartości  $\text{Co}_2\text{O}_3$  w próbkach.

**Tabela 10.** Zależność temperatury Curie-Weissa [ $\theta$ ] i stałej Curie-Weissa [C] od zawartości CoO w próbkach.

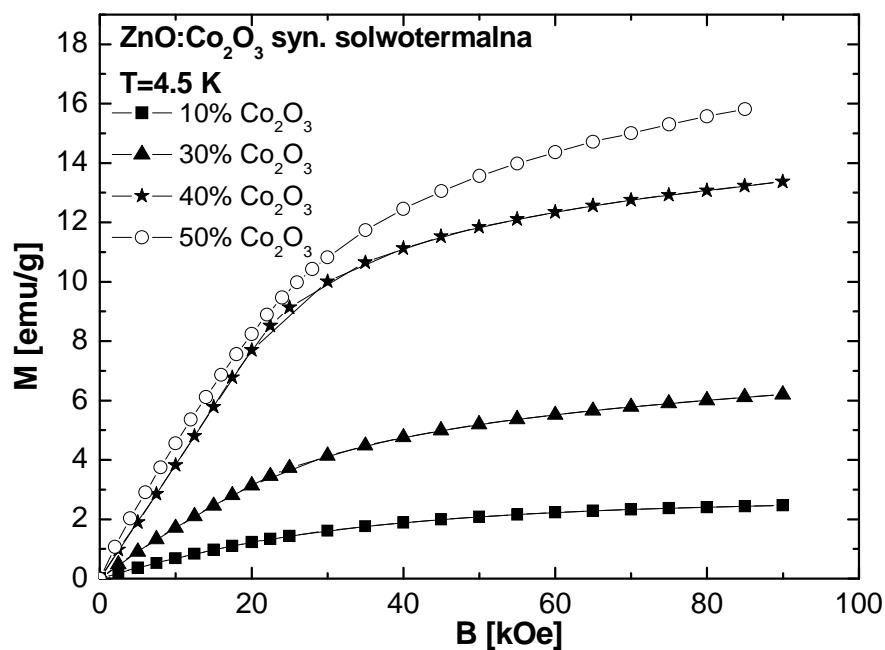
Zawartość $\text{Co}_2\text{O}_3$ [% mas.]	Kalcynacja 300°C		Syn. solwotermalna	
	C [emu K/g]	$\Theta$ [K]	C [emu K/g]	$\Theta$ [K]
10	0.00023	-4.37	0.00207	-22.34
30	0.00048	-8.49	0.00282	-14.85
40	0.00064	-17.67	0.00363	-7.76
50	-	-	0.00384	-0.49

Na rysunkach 48 i 49 pokazano zależność namagnesowania od pola magnetycznego wybranych próbek. Krzywe  $M(B)$  w  $T=4.5\text{K}$  pokazują, że badane próbki (metoda kalcynacji i solwotermalna) nie osiągają stanu nasycenia nawet w polu 90 kOe. Brak nasycenia w polu  $\sim 9\text{T}$  wskazywać może na wpływ antyferromagnetycznych oddziaływań pomiędzy magnetycznymi nanoobiektami lub/i być efektem antyferromagnetycznego porządkowania się wewnątrz nanoobiektów. Efekt ten nasila się wraz ze wzrostem zawartości  $\text{Co}_2\text{O}_3$  w próbkach. Ponadto w próbkach o zawartości 40 i 50% tlenku kobaltu (synteza solwotermalna) widać wyraźne przegięcie na krzywych namagnesowania, taki wygląd krzywych sugeruje, że w tych próbkach oprócz paramagnetyzmu występuje dodatkowe zjawisko.





**Rysunek 48.** Zależność namagnesowania od pola magnetycznego wybranych próbek – kalcynacja 300°C.



**Rysunek 49.** Zależność namagnesowania od pola magnetycznego wybranych próbek – synteza solwotermalna.

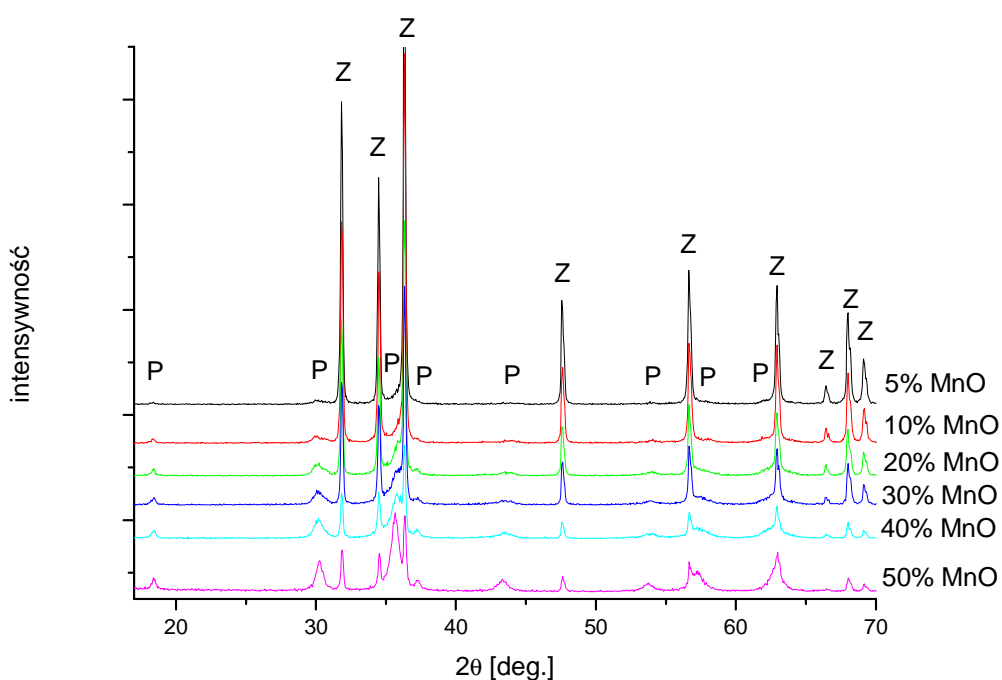
### 2.4.2. Podsumowanie

W próbkach ZnO dotowanych tlenkiem kobaltu otrzymanych metodą solwotermalną i kalcynacji stwierdzono występowanie nanokrystalicznego tlenku cynku, a jako fazę zidentyfikowano spinel  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  i  $\text{Co}_3\text{O}_4$  w próbkach kalcynowanych w  $300^\circ\text{C}$ . Próbki otrzymane podczas syntezy solwotermalnej charakteryzuje mniejsza aglomeracja od próbek kalcynowanych. Najbardziej rozwiniętą powierzchnię właściwą mają próbki kalcynowane w  $300^\circ\text{C}$ . Największą gęstość obserwowano w próbkach kalcynowanych w  $600^\circ\text{C}$ . We wszystkich próbkach obserwowano liniową zależność odwrotności podatności magnetycznej od temperatury w zakresie wysokich temperatur. Taka zależność jest charakterystyczna dla tlenku cynku domieszkowanego metalami przejściowymi. Należy podkreślić, że w przypadku próbek otrzymanych metodą kalcynacji w całym zakresie temperatur nie zaobserwowano piku podatności magnetycznej typowego dla antyferromagnetycznego  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

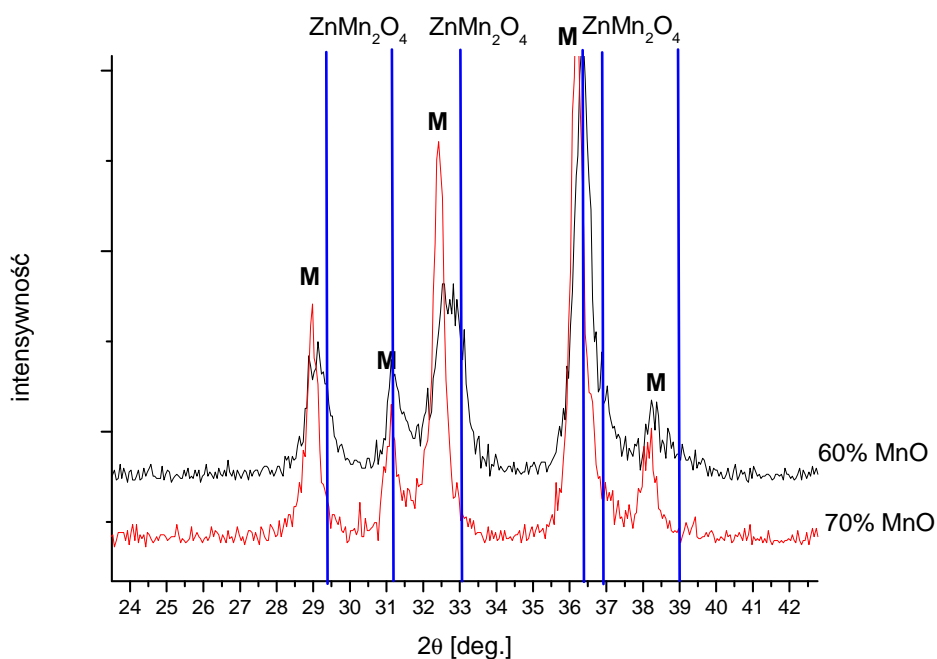
## 2.5. ZnO domieszkowane MnO.

### 2.5.1. Charakterystyka próbek ZnO domieszkowanego MnO.

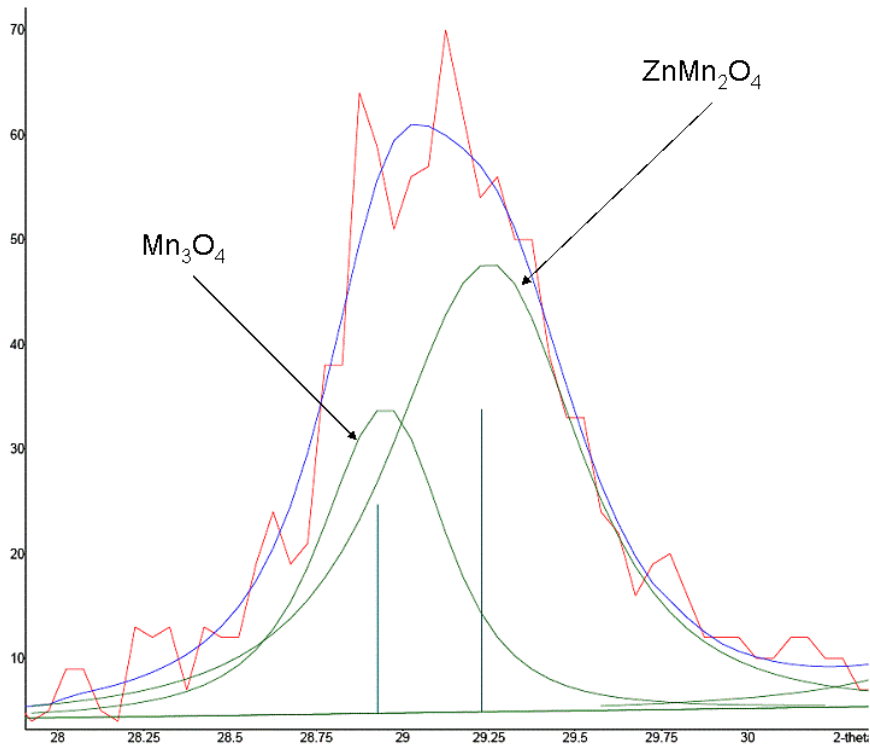
Próbki ZnO domieszkowanego MnO po syntezie solwotermalnej i po kalcynacji poddano analizie XRD w celu określenia składu fazowego. Pomiar wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim X Pert (Philips). Do badania próbek wykorzystano promieniowanie  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$  i  $\text{Co}_{\text{K}\alpha}$ . Próbki otrzymane podczas mikrofalowej syntezy solwotermalnej badano przy użyciu promieniowania  $\text{Co}_{\text{K}\alpha}$ , natomiast próbki otrzymane podczas kalcynacji badano przy użyciu promieniowania  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ . Poszczególne próbki do badań dokładnie utarto w moździerzu do postaci jednorodnego proszku. Po przeanalizowaniu składu fazowego na widmach XRD, w próbkach kalcynowanych zidentyfikowano następujące fazy ZnO,  $\text{ZnMnO}_3$ ,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Rysunki 50-52), natomiast w próbkach otrzymanych podczas mikrofalowej syntezy solwotermalnej zidentyfikowano tylko fazy ZnO i  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  (Rysunek 54). W próbkach otrzymanych w obu metodach można zauważyć, że wraz ze wzrostem zawartości domieszki intensywność pików ZnO maleje. W próbkach otrzymanych podczas syntezy solwotermalnej obserwujemy obecność fazy tlenku cynku we wszystkich próbkach, natomiast w próbkach kalcynowanych o zawartości 60 i 70% MnO nie obserwujemy wolnej fazy ZnO, w próbkach tych obserwowane są tylko fazy  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  i  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  (Rysunki 51 i 52).



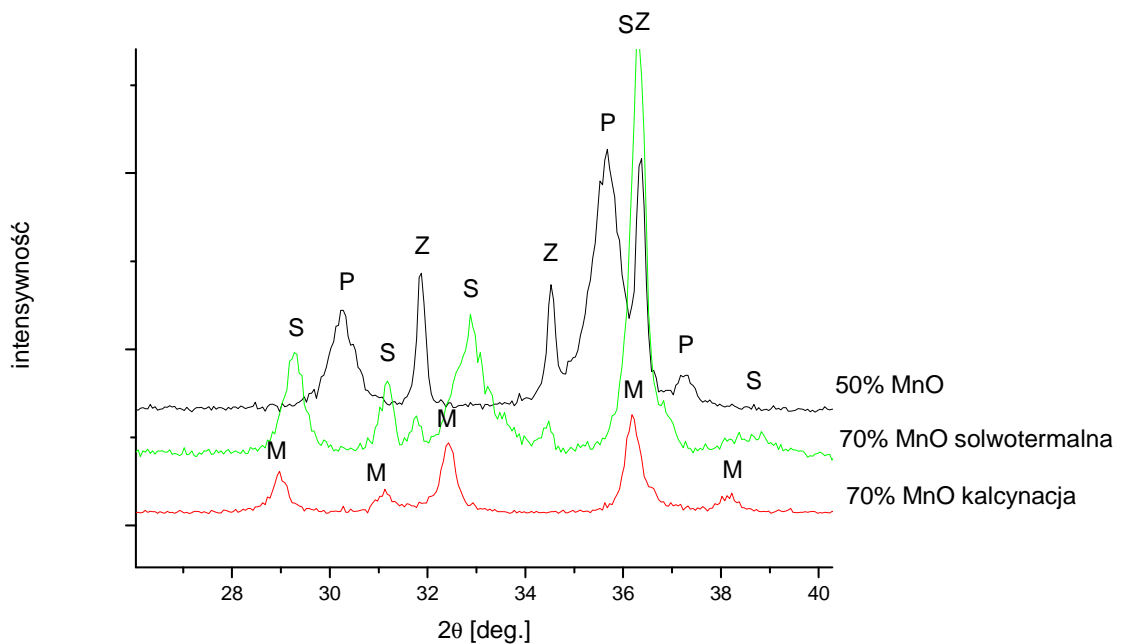
**Rysunek 50.** Dyfraktogramy próbek otrzymanych w procesie kalcynacji. Piki oznaczone symbolem „P” pochodzą od fazy ZnMnO<sub>3</sub>, a piki „Z” od ZnO.



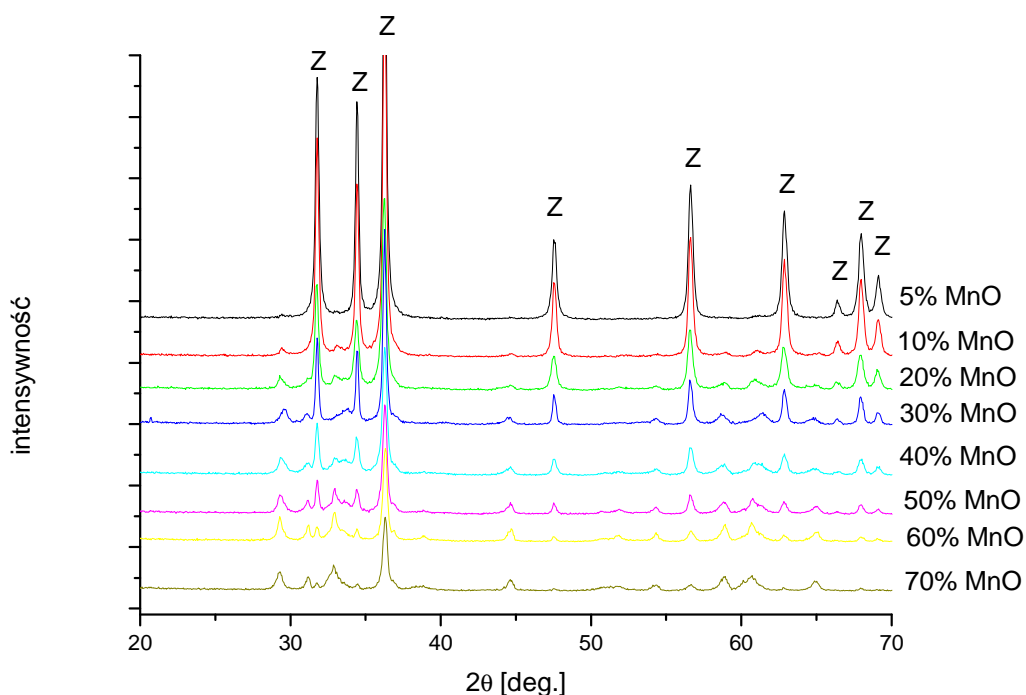
**Rysunek 51.** Dyfraktogramy próbek otrzymanych w procesie kalcynacji. Piki oznaczone symbolem „M” pochodzą od fazy Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, a piki zaznaczone pionowymi liniami od ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



**Rysunek 52.** Rozkład piku próbki otrzymanej w procesie kalcynacji o zawartości 60% MnO.



**Rysunek 53.** Dyfraktogramy próbek otrzymanych w procesie kalcynacji i syntezy solwotermalnej. Piki oznaczone symbolem „M” pochodzą od fazy  $Mn_3O_4$ , piki oznaczone symbolem „S” pochodzą od fazy  $ZnMn_2O_4$ , piki oznaczone symbolem „P” pochodzą od fazy  $ZnMnO_3$ , a piki oznaczone symbolem „Z” pochodzą od fazy  $ZnO$ .



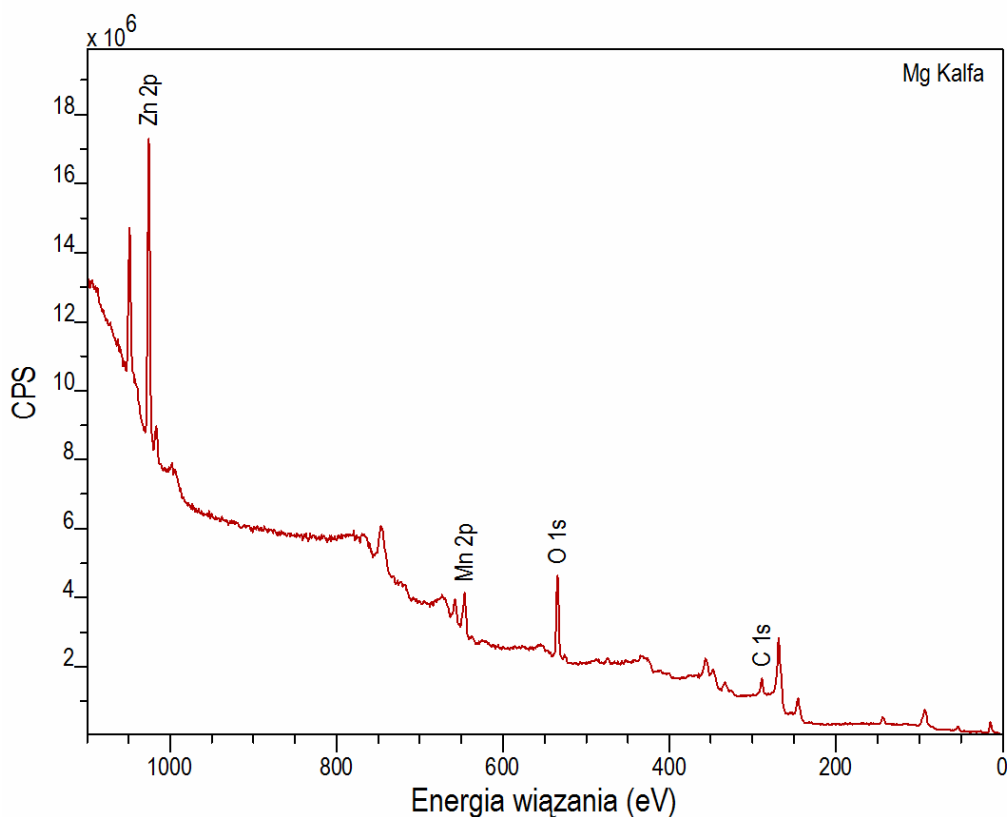
**Rysunek 54.** Dyfraktogramy próbek otrzymanych podczas syntezy solwotermalnej. Piki oznaczone symbolem „Z” pochodzą od fazy ZnO, nieoznaczone piki pochodzą od fazy ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Wykorzystując dyfrakcję promieni rentgenowskich zbadano średnią wielkość krystalitów we wszystkich otrzymanych próbkach. Do pomiaru wykorzystano refleksy w zakresie kąta 2θ od 42° do 49°, wyniki zamieszczono w tabeli 11.

**Tabela 11.** Zależność średniej wielkości krystalitów ZnO, ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> i ZnMnO<sub>3</sub> od zawartości MnO w próbkach

Zawartość MnO [% mas.]	Średnia wielkość krystalitów ZnO [nm] synteza solwotermalna	Średnia wielkość krystalitów ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [nm] synteza solwotermalna	Średnia wielkość krystalitów ZnO [nm] kalcynacja	Średnia wielkość krystalitów ZnMnO <sub>3</sub> [nm] kalcynacja
5	42	-	powyżej 100 nm	8
10	50	-	powyżej 100 nm	9
20	33	-	powyżej 100 nm	9
30	94	16	100	9
40	44	18	100	9
50	59	22	100	13
60	99	29	-	-
70	-	27	-	-

Badania składu powierzchni próbek zawierających mangan przeprowadzono metodą spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS). Na rysunku 55 poniżej przedstawiono jedno z widm przeglądowych, które wykorzystano do określenia składu pierwiastkowego powierzchni próbki oraz jej składu ilościowego.



**Rysunek 55.** Przeglądowe widmo XPS próbki ZnO-50%MnO kalcynowanej w 300°C.

Analiza widma XPS z rysunku 55 wskazuje na obecność na powierzchni analizowanej próbki tylko czterech pierwiastków: cynku, manganu, tlenu oraz węgla. Na rysunku, dla zachowania przejrzystości, zaznaczono tylko najważniejsze przejścia elektronowe tych pierwiastków, a mianowicie: Zn 2p ( $E_B = 1021$  eV), Mn 2p ( $E_B = 641$  eV), O 1s ( $E_B = 530$  eV) oraz C 1s ( $E_B = 285$  eV). Tak jak w poprzednich przypadkach węgiel obecny na powierzchni pochodzi od zanieczyszczeń typowo występujących w próbkach analizowanych tą metodą i najprawdopodobniej nie wchodzi w skład związków będących przedmiotem niniejszej pracy. Analogiczne widma przeglądowe uzyskano dla wszystkich analizowanych próbek zawierających mangan. Różniły się one tylko intensywnością linii widmowych odpowiadających

poszczególnym pierwiastkom. W poniższej tabeli przedstawiono składy ilościowe powierzchni poszczególnych próbek, wyrażone w procentach atomowych. W analizie pominięto węgiel.

We wszystkich analizowanych próbkach zawartość tlenu na powierzchni materiału jest nieznacznie wyższa od oczekiwanej w oparciu o ich analizę chemiczną. Wynika to najprawdopodobniej z obecności na ich powierzchni takich zaadsorbowanych związków tlenu jak  $H_2O$  czy  $CO$ . Efekt ten jest typowy dla metod fizykochemii powierzchni.

Stosunek stężeń atomów manganu do cynku dla większości próbek odbiega od oczekiwanego na podstawie analizy chemicznej. Odchylenia te różnią się dla różnych sposobów preparatyki próbek. Dla próbek otrzymanych metodą solwotermalną w próbce zawierającej 10%  $MnO$  nie obserwuje się atomów manganu na powierzchni, a analiza składu ilościowego wskazuje na obecność na powierzchni czystego  $ZnO$ . W kolejnych dwóch próbkach (30 i 50%) obserwuje się pewien niedomiar atomów manganu, natomiast dla próbki 70% stosunek ilości atomów  $Mn/Zn$  idealnie odpowiada oczekiwanemu. W przypadku próbek kalcynowanych obserwuje się nadmiar atomów manganu na powierzchni próbki o najniższym stężeniu  $MnO$ . W kolejnych dwóch próbkach niedomiar atomów  $Mn$  jest niewielki. W przypadku próbki zawierającej 70%  $MnO$  nie obserwuje się natomiast atomów cynku.

W przypadku próbek  $MnO$  10% - synteza solwotermalna i  $MnO$  70% - kalcynacja brak na powierzchni jednego ze składników mieszaniny sugeruje, że mamy do czynienia ze strukturą typu „jądro – skorupka”. W pierwszym przypadku, skorupkę tworzy czysty  $ZnO$ , natomiast w przypadku drugiej próbki, skorupka zbudowana jest z czystego  $MnO_2$ .



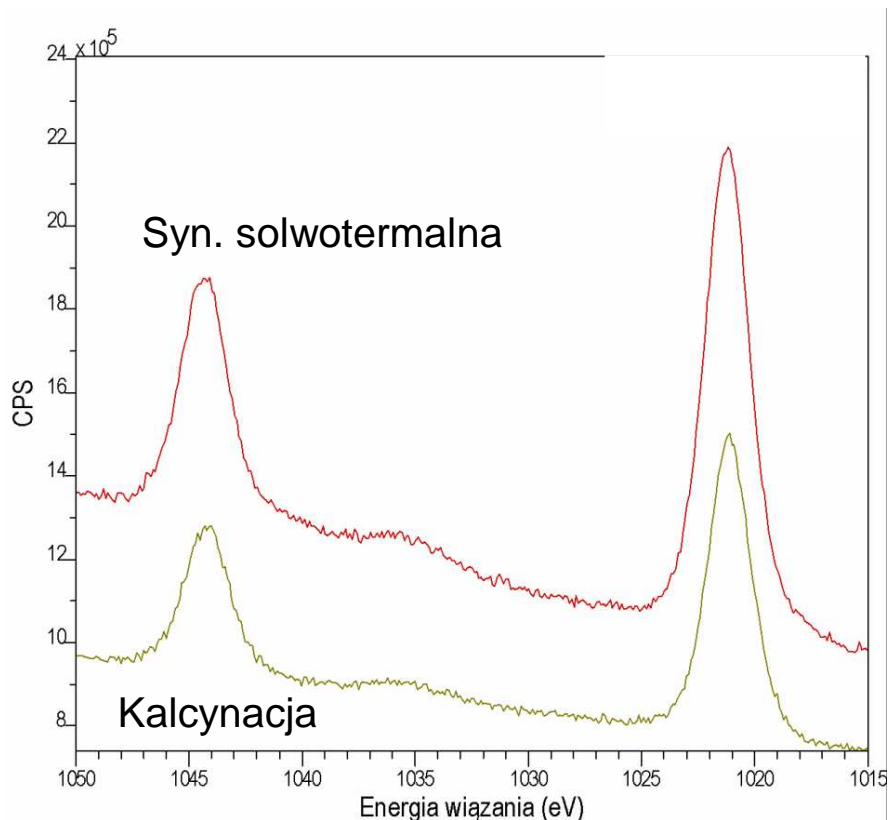
**Tabela 12.** Zawartości Co i Zn na powierzchni próbek.

Zawartość MnO [% mas.] w próbkach	stężenie Mn [% at.]	stężenie Zn [% at.]	stężenie O [% at.]	stosunek Mn/Zn
10% - syn. solwotermalna	-	49,8	50,2	-
30% - syn. solwotermalna	8,4	35,1	56,5	0,24
50% - syn. solwotermalna	11,8	31,1	57,1	0,38
70% - syn. solwotermalna	15,2	22,0	62,8	0,70
10% - kalcynacja	6,3	40,3	53,4	0,16
30% - kalcynacja	7,8	33,4	58,8	0,23
50% - kalcynacja	11,9	26,9	61,2	0,44
70% - kalcynacja	32,5	-	67,5	-

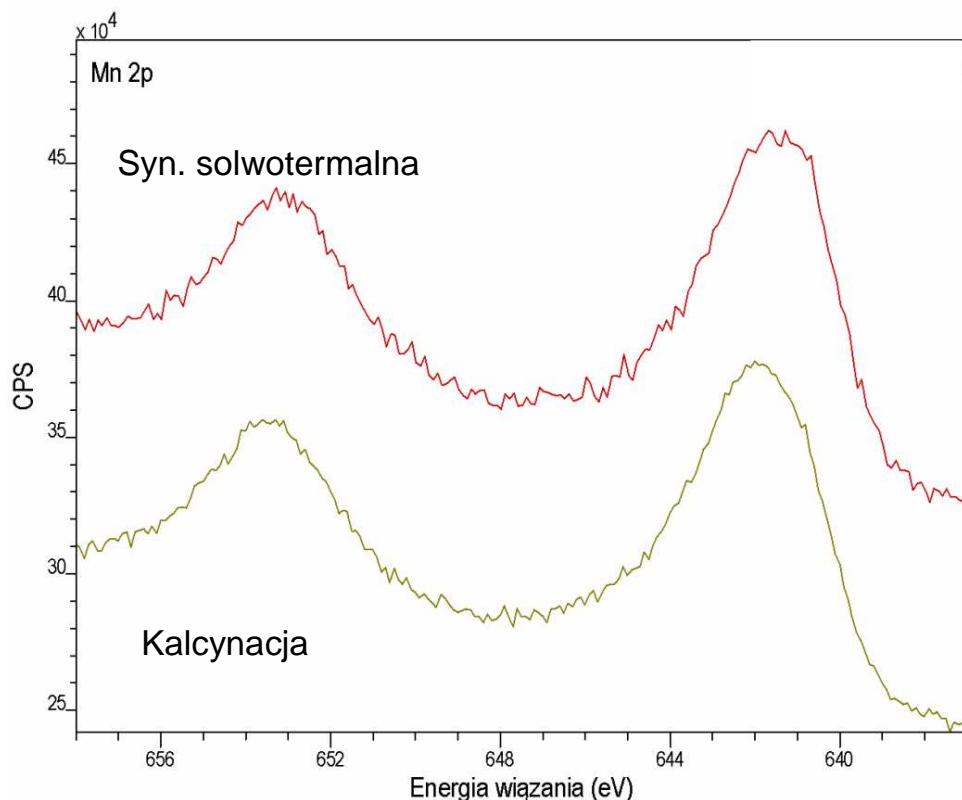
Analiza stanów elektronowych atomów cynku oraz manganu pozwala na określenie ich walencyjności w badanych materiałach. Na rysunku 56 przedstawiono dwa widma XPS stanu Zn 2p dla próbek zawierających 50% MnO i przygotowanych różnymi metodami. Dla wszystkich próbek główne maksimum leży przy  $E_B = 1021,3$  eV i odpowiada stanowi Zn 2p<sub>3/2</sub>, natomiast w położeniu  $E_B = 1044,4$  eV znajduje się linia odpowiadająca stanowi Zn 2p<sub>1/2</sub>. Takie położenie linii XPS Zn 2p wskazuje, że na powierzchni analizowanej próbki występują jony Zn<sup>2+</sup>. Jednoznaczne określenie związku chemicznego w jakim występują nie jest proste, ze względu na stosunkowo nieduże przesunięcia chemiczne pomiędzy położeniami linii Zn 2p dla różnych związków cynku, szczególnie ZnO oraz ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, których można oczekiwać na podstawie innych przeprowadzonych analiz. W przypadku związku ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> położenie tej linii podawane jest jako 1021,4 eV i przez analogię można przyjąć, że bardziej prawdopodobne będzie występowanie ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>96</sup>. Na rysunku 57 przedstawiono dwa widma XPS stanu Mn 2p dla próbek zawierających 50% MnO i przygotowanych różnymi metodami. Dla obu próbek główne maksimum leży przy około  $E_B = 642$  eV i odpowiada stanowi Mn 2p<sub>3/2</sub>, natomiast w położeniu  $E_B = 654$  eV znajduje się linia odpowiadająca stanowi Mn 2p<sub>1/2</sub>. W przypadku próbki hydrotermalnej maksimum linii Mn 2p<sub>3/2</sub> znajduje się przy  $E_B = 641,7$  eV, co odpowiada dokładnie położeniu charakterystycznemu dla jonów Mn<sup>3+</sup><sup>107</sup>. Natomiast widmo materiału kalcynowanego jest nieznacznie przesunięte w kierunku wyższych

<sup>107</sup> L.M. Ioffe, P. Bosch, T. Viveros, H. Sanchez, and Y.G. Borodko, *Materials Chemistry and Physics* **51**, 269 (1997).

energii wiązania. Jego maksimum przypada na  $E_B = 642,1$  eV. Położenie to nie odpowiada żadnemu ze znanych tlenków manganu, jednak przeniesienie środka ciężkości tego widma ku wyższym energiom wiązania wskazuje na dodatkową obecność jonów  $Mn^{4+}$ . Można zatem uznać, że na powierzchni próbki kalcynowanej poza jonami  $Mn^{3+}$  znajdują się także jony  $Mn^{4+}$ .



**Rysunek 56.** Widmo XPS Zn 2p, dla próbek zawierających 50% MnO, wytworzonych dwoma różnymi metodami.



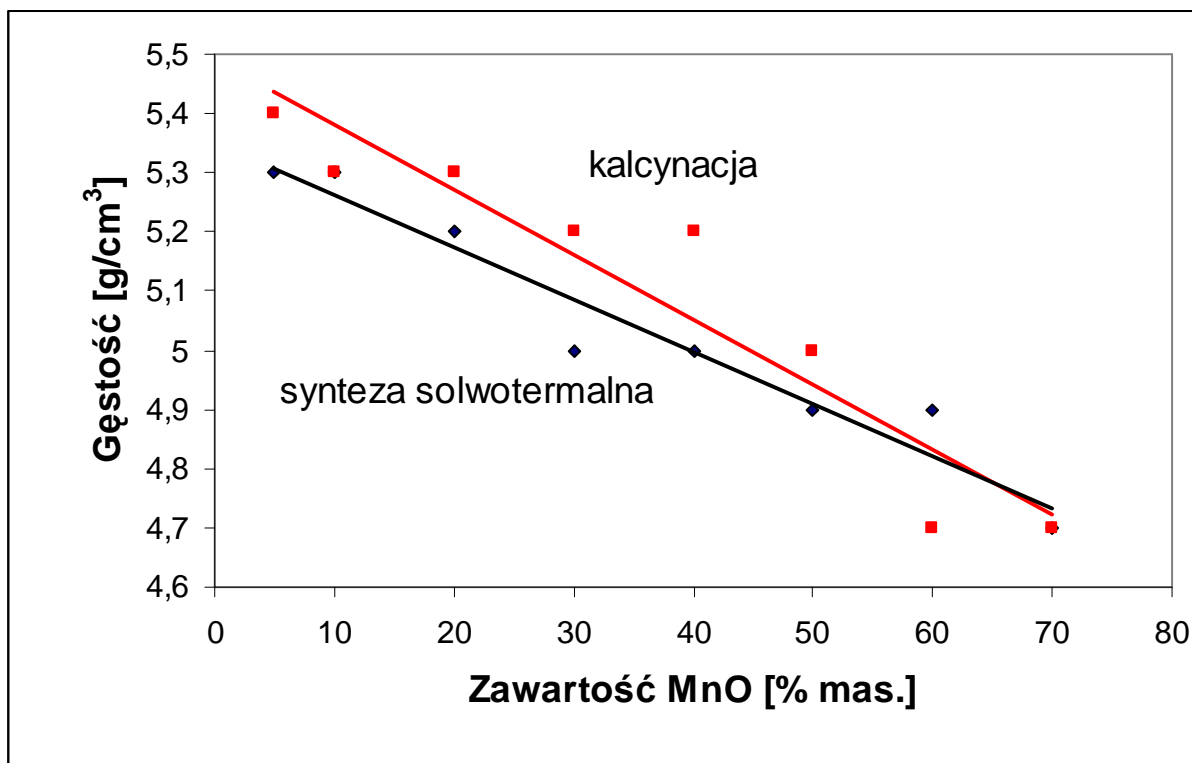
**Rysunek 57.** Widmo XPS Mn 2p, dla próbek zawierających 50% MnO, wytworzonych dwoma różnymi metodami.

Do określenia jakości otrzymanego materiału wykorzystano badania powierzchni właściwej i gęstości otrzymanych próbek. Wyniki tych pomiarów zostały przedstawione na rysunkach 58 i 59.

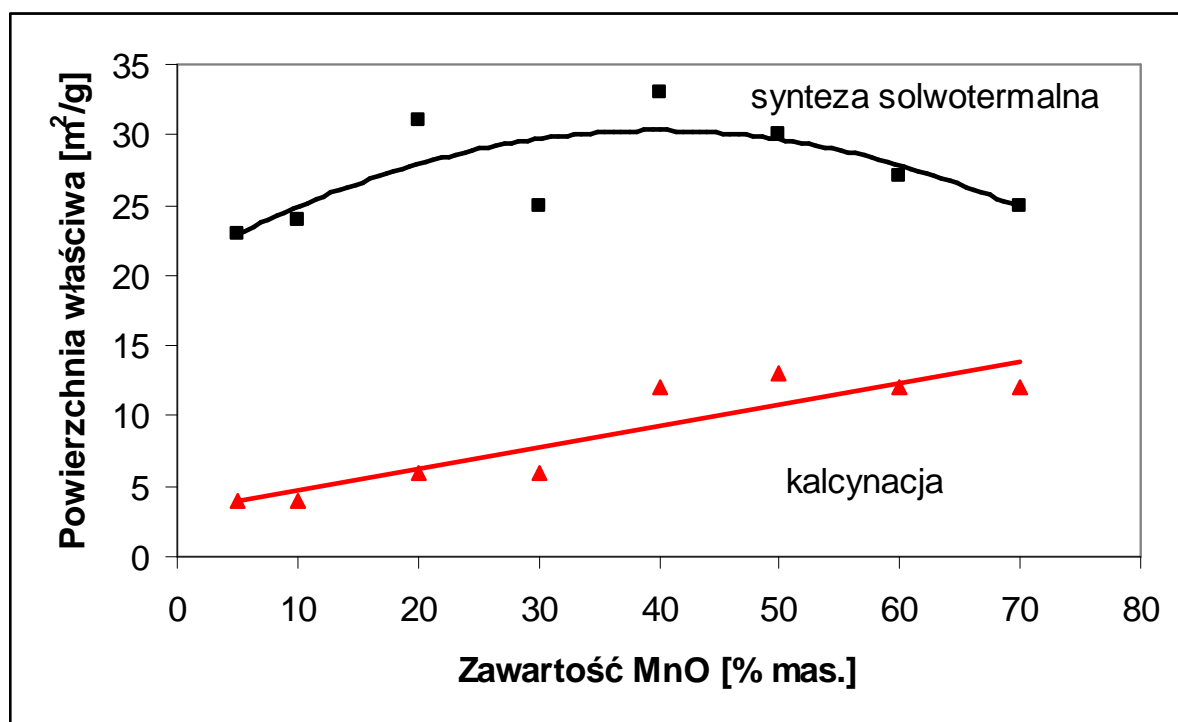
- gęstość podawana w literaturze  $\text{ZnO} = 5,6 \text{ g/cm}^3$

Po wykonaniu badań stwierdzono, że gęstość próbek maleje wraz ze wzrostem zawartości tlenku manganu w próbkach. Spowodowane jest to powstawaniem coraz większych ilości fazy  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  w przypadku próbek otrzymanych podczas syntezy solwotermalnej i  $\text{ZnMnO}_3$  oraz  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  w przypadku próbek otrzymanych podczas kalcynacji. Należy zwrócić również uwagę, że próbki kalcynowane mają wyższe gęstości od próbek otrzymanych solwotermalnie. Odwrotne zjawisko można zaobserwować w przypadku zmian powierzchni właściwej w zależności od koncentracji MnO w próbkach. Powierzchnia właściwa w próbkach kalcynowanych rośnie wraz ze wzrostem koncentracji tlenku manganu, natomiast w próbkach otrzymanych podczas syntezy solwotermalnej utrzymuje się na poziomie 23 - 33  $\text{m}^2/\text{g}$ . Tak jak w przypadku innych domieszek, również w przypadku dotowania tlenku

cynku MnO powierzchnia właściwa jest większa w próbkach otrzymanych w reaktorze mikrofalowym, jest to związane z mniejszą wielkością krystalitów proszków otrzymanywanych tą metodą.

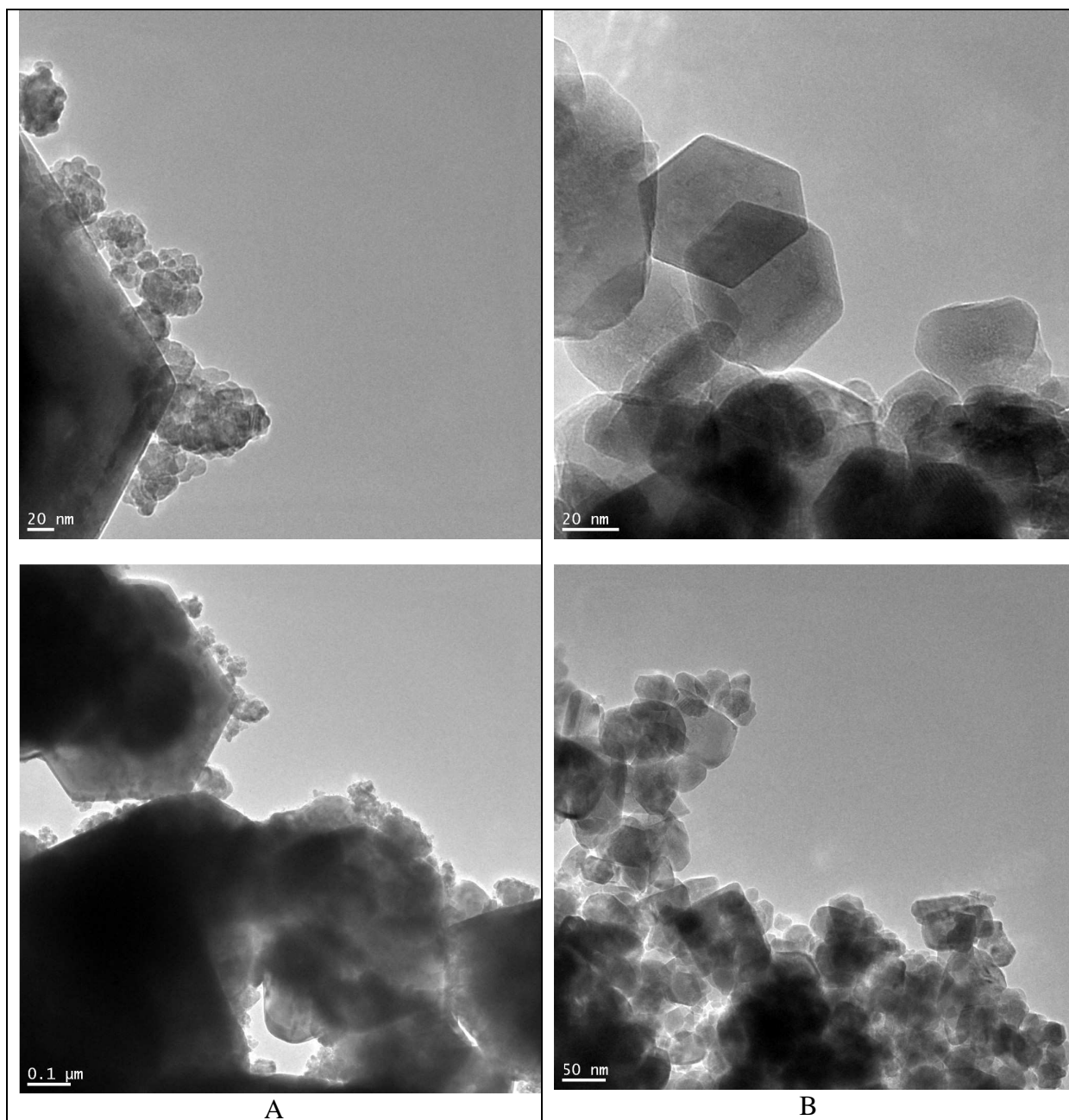


Rysunek 58. Zależność gęstości od zawartości MnO w próbkach.

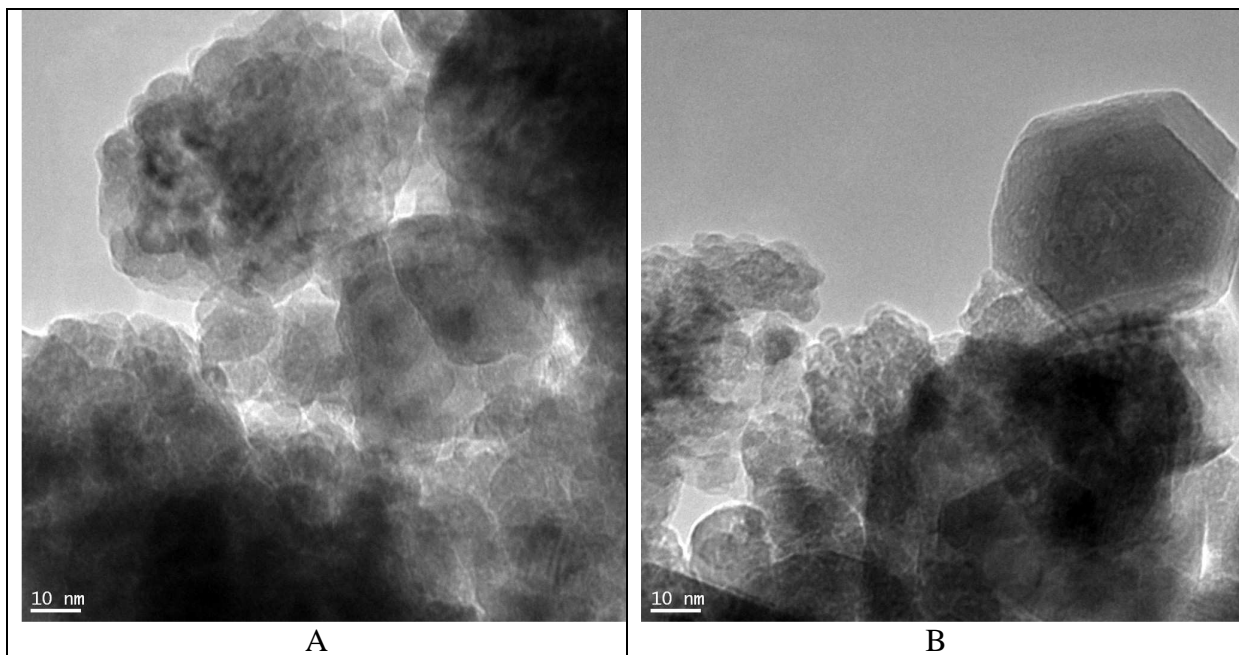


Rysunek 59. Zależność powierzchni właściwej od zawartości MnO w próbkach.

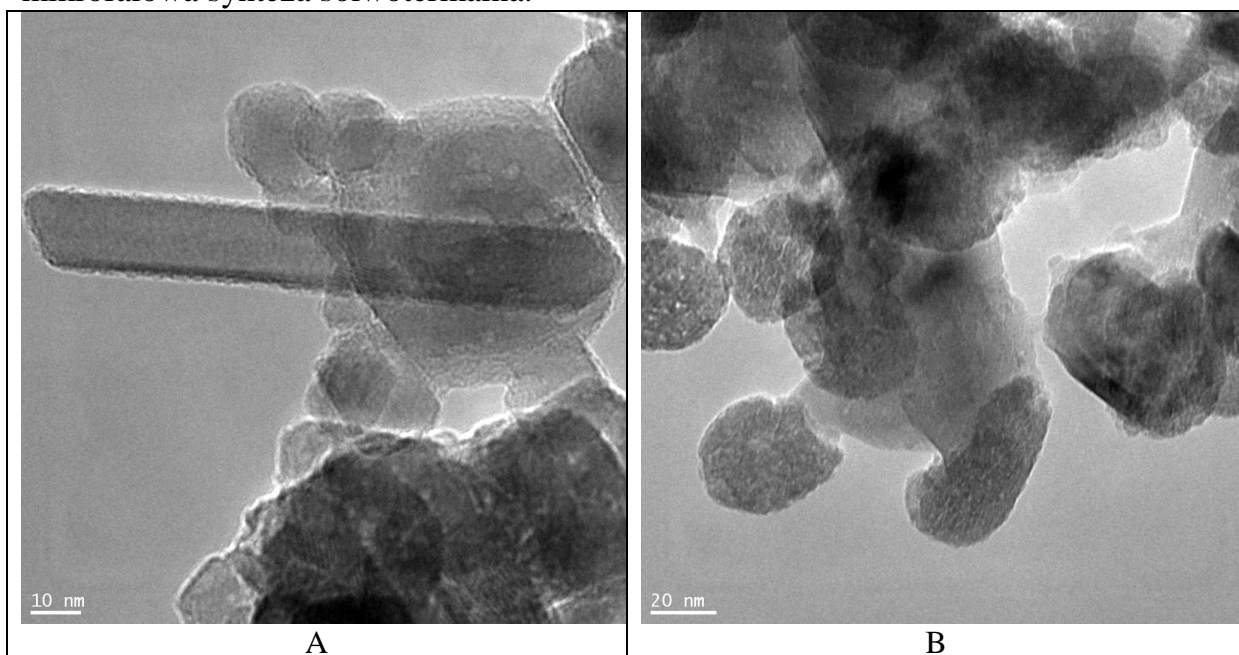
Morfologię próbek zbadano przy użyciu transmisyjnej mikroskopii elektronowej. W próbkach o małej zawartości MnO (Rysunek 60) zaobserwowano dwa rodzaje krystalitów: heksagonalne i sferyczne. Heksagonalne krystality należą do ZnO natomiast sferyczne do  $\text{ZnMnO}_3$  – kalcynacja i  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  – synteza solwotermalna. Krystality ZnO są większe w próbkach kalcynowanych.



**Rysunek 60.** Obrazy TEM dla próbek o zawartości 5% MnO: A - kalcynacja, B - mikrofalowa synteza solwotermalna.



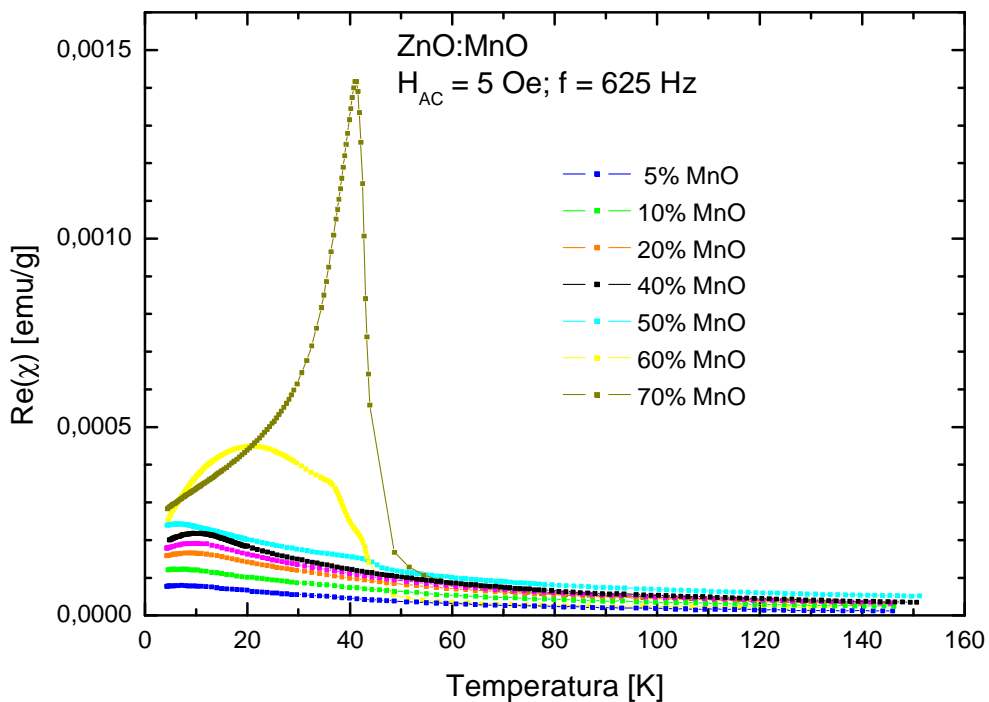
**Rysunek 61.** Obrazy TEM dla próbek o zawartości 40% MnO: A - kalcynacja, B - mikrofalowa synteza solwotermalna.



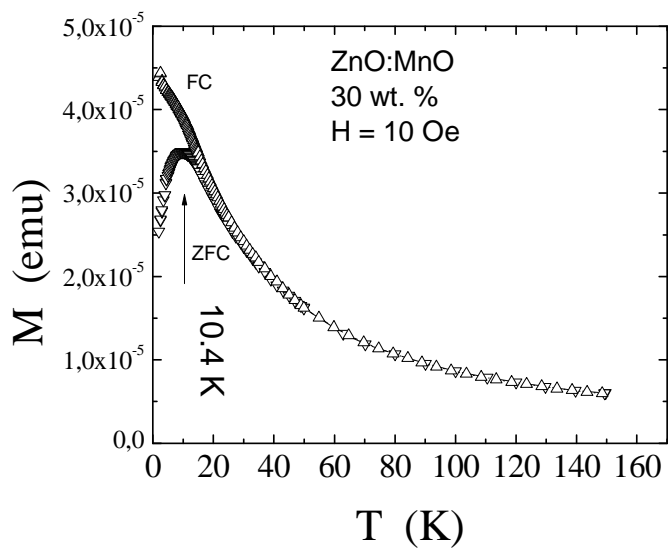
**Rysunek 62.** Obrazy TEM dla próbek o zawartości 60% MnO: A - kalcynacja, B - mikrofalowa synteza solwotermalna.

W próbkach zawierających duże ilości MnO (Rysunek 61) również obserwowano nieliczne krystality ZnO, jednak w przeważającej części próbek głównie obserwowano sferyczne krystality. Wyjątek stanowią próbki kalcynowane o zawartości 60 i 70% MnO (Rysunek 62). W tych próbkach zaobserwowano krystality o wydłużonej strukturze przypominającej nanodrutu.

Dla próbek ZnO dotowanych MnO wykonano dodatkowo pomiary podatności magnetycznej, fotoluminescencji oraz badania rezonansem magnetycznym. W próbkach otrzymanych podczas kalcynacji o zawartości MnO do 50% widoczny jest szeroki pik w zależności podatności magnetycznej (AC) od temperatury (Rysunek 63). Aby zbadać dokładniej pochodzenie tego piku wykonano pomiary magnetyzacji w funkcji temperatury (SQUID - nadprzewodnikowy interferometr kwantowy [superconducting quantum interference device]) (Rysunek 64). Dzięki pomiarom SQUID zaobserwowano w tych próbkach temperaturową zależność typową dla superparamagnetyka o charakterystycznym kształcie w zerowym polu (ZFC) i niezerowym polu (FC). W zależności  $M_{ZFC}(T)$  zaobserwowano maksimum odpowiadające temperaturze blokowania. Również obecność piku w zależności temperaturowej podatności magnetycznej sugeruje, że próbki są superparamagnetyczne. Pomiary podatności magnetycznej (AC) w funkcji częstości nie wykazały jednak typowego dla superparamagnetyka przesunięcia wierzchołka podatności w stronę wyższych temperatur. Należy jednak zauważyć, że szerokość pików zmierzonych próbek jest duża i przy niewielkich przesunięciach efekt ten może być niewidoczny. Dla próbek o zawartości MnO powyżej 50% zaobserwowano pik dla temperatury 43K, charakterystyczny dla ferrimagnetycznego  $Mn_3O_4$ .

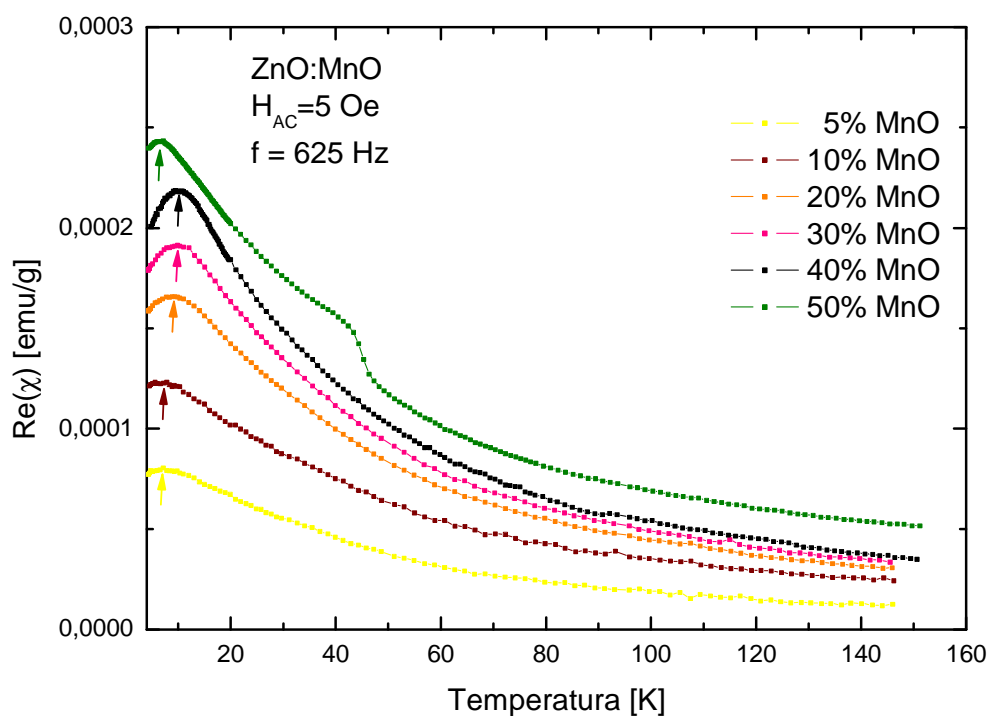


Rysunek 63. Zależność podatności magnetycznej od temperatury.



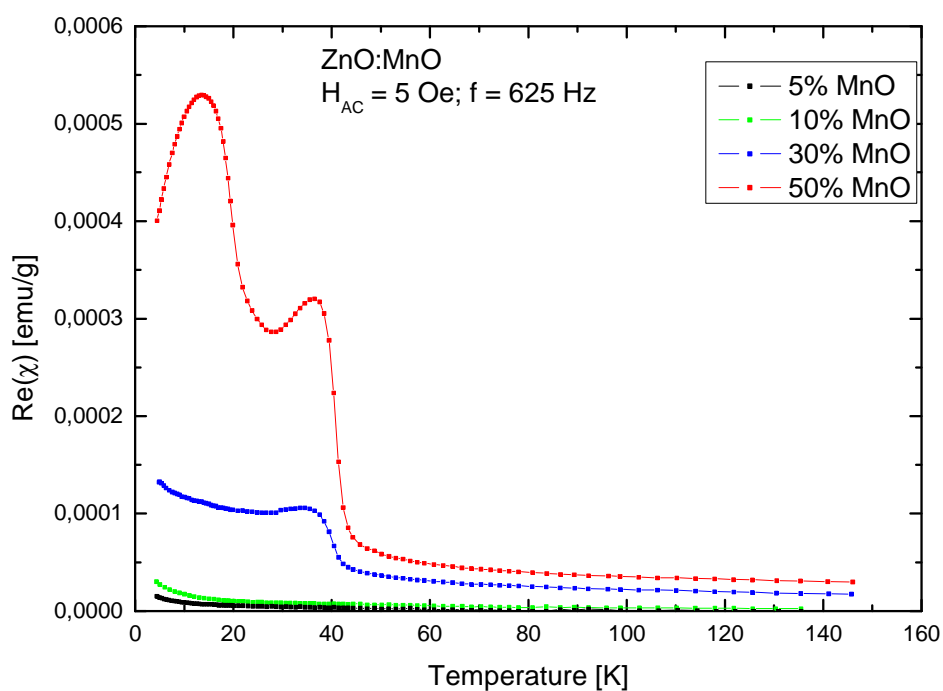
Rysunek 64. Zależność magnetyzacji od temperatury.



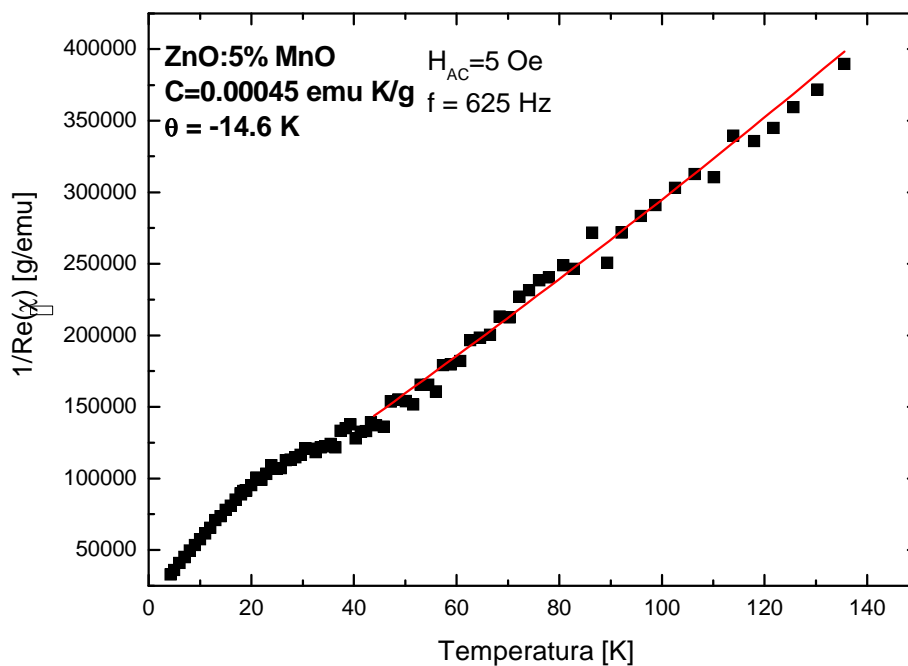


**Rysunek 65.** Zależność podatności magnetycznej od temperatury.

W przypadku próbek otrzymanych metodą solwotermalną o zawartości MnO 5 i 10% obserwuje się zachowanie podatności magnetycznej (AC) w funkcji temperatury typowe dla paramagnetyka (Rysunek 65). W szczególności istnieje liniowa zależność odwrotności podatności magnetycznej w zakresie wysokich temperatur, typowa dla ZnO domieszkowanego metalami przejściowymi. Otrzymane ujemne wartości paramagnetycznej temperatury Curie-Weissa w wyniku dopasowania prawa Curie-Weissa wskazują, że dominującym mechanizmem oddziaływania w tych próbkach jest antyferromagnetyczna nadwymiana (typowa dla ZnO domieszkowanego metalami przejściowymi) (Rysunek 67). W próbkach zawierających więcej niż 10% MnO zaobserwowano piki w temperaturowej zależności podatności magnetycznej, nie zaobserwowano natomiast zmian położenia wierzchołków pików podatności magnetycznej w funkcji częstotliwości zmiennego pola magnetycznego.

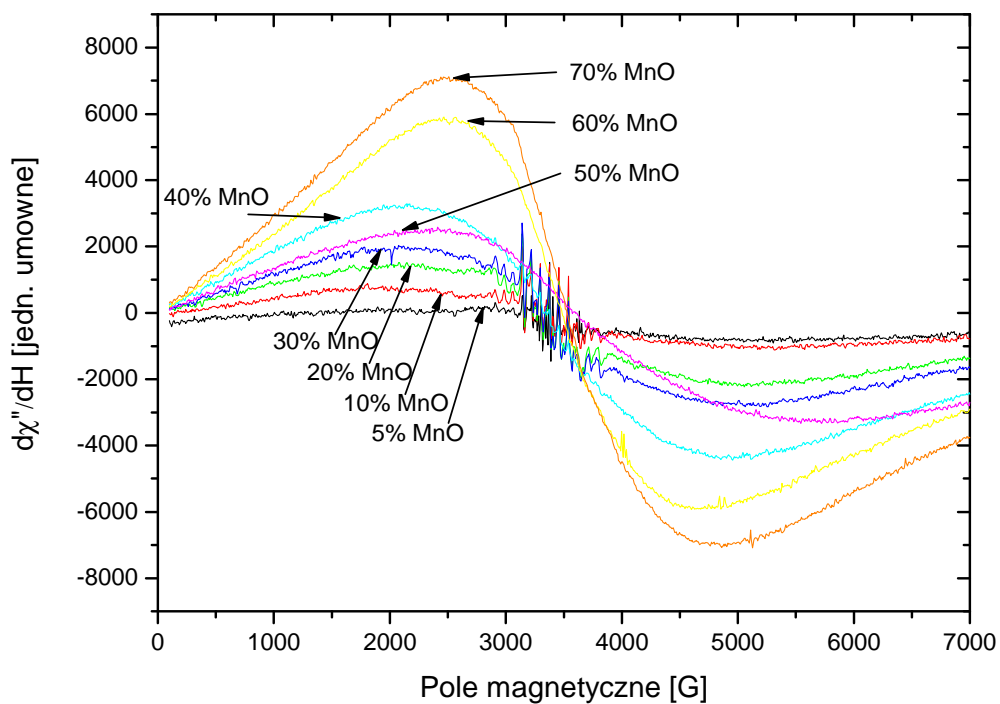


**Rysunek 66.** Zależność podatności magnetycznej od temperatury.



**Rysunek 67.** Zależność odwrotności podatności magnetycznej od temperatury.

Próbki otrzymane metodą kalcynacji zostały również zbadane rezonansem magnetycznym w temperaturze pokojowej. We wszystkich próbkach zaobserwowano symetryczną i bardzo intensywną linię rezonansu magnetycznego. Linia rezonansowa ma swój środek dla  $g_{\text{eff}}=1,863-3,329$  i różną szerokość w zakresie  $\Delta H_{pp}$  741-3500 Gs. Wraz ze wzrostem zawartości MnO w próbkach obserwujemy zmiany w widmach rezonansu magnetycznego co jest spowodowane głównie zmianą podatności magnetycznej jak również bardziej powolną zmianą relaksacji spinów, wynikającą z oddziaływania pola krystalicznego i oddziaływań nadwymiernych. Wzrost koncentracji MnO powoduje również wzrost relatywnej intensywności podczas gdy pole rezonansowe i szerokość linii osiągają maksimum dla próbki zawierającej 50% MnO.

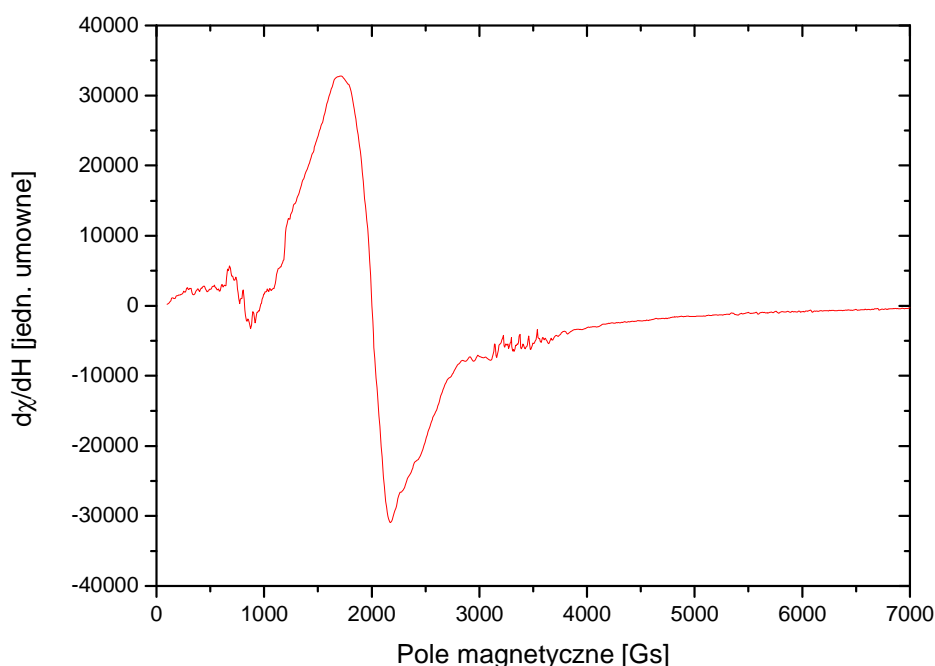


**Rysunek 68.** Widma EPR próbek ZnO dotowanego MnO.

**Tabela 13.** Zmiany parametru  $g$  i szerokości linii rezonansowej od zawartości domieszki.

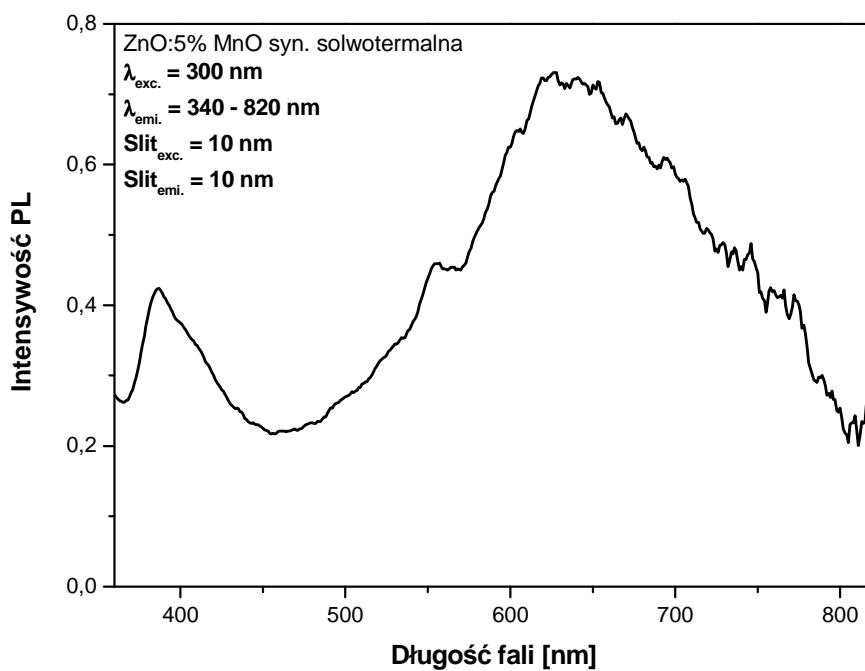
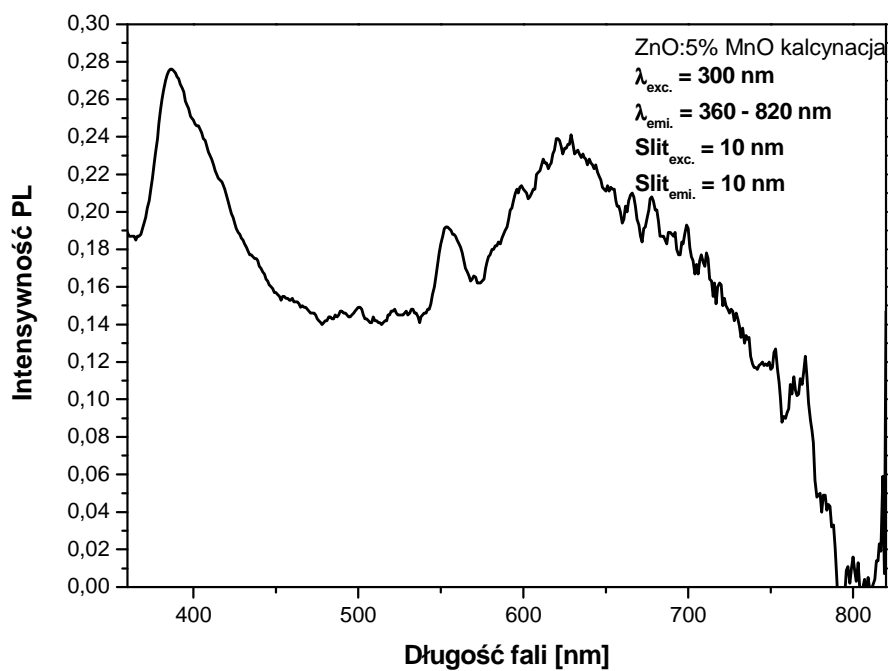
Zawartość MnO [% mas.]	$g_{eff}$	Szerokość linii $\Delta H_{pp}$ [Gs]
5	2.000	741
10	3.329	481
20	2.007	2480
30	2.011	2600
40	2.001	2700
50	1.863	3500
60	1.921	2200
70	1.905	2350

W próbkach zawierających niską koncentrację tlenków manganu zarejestrowano widma EPR pochodzące od bardzo małej koncentracji izolowanych jonów manganu (II) (stan podstawowy  ${}^6S_{5/2}$ ). Bardziej intensywna szeroka linia zakrywa ten sygnał, a intensywność lini tej fazy nie wzrasta ze wzrostem koncentracji tlenku manganu. Dla próbki o zawartości 10% MnO linia rezonansu jest drastycznie przesunięta w stronę niskiego pola magnetycznego (Rysunek 69). Przyczyną takiego zjawiska może być duża aglomeracja cząstek magnetycznych w tej próbce.

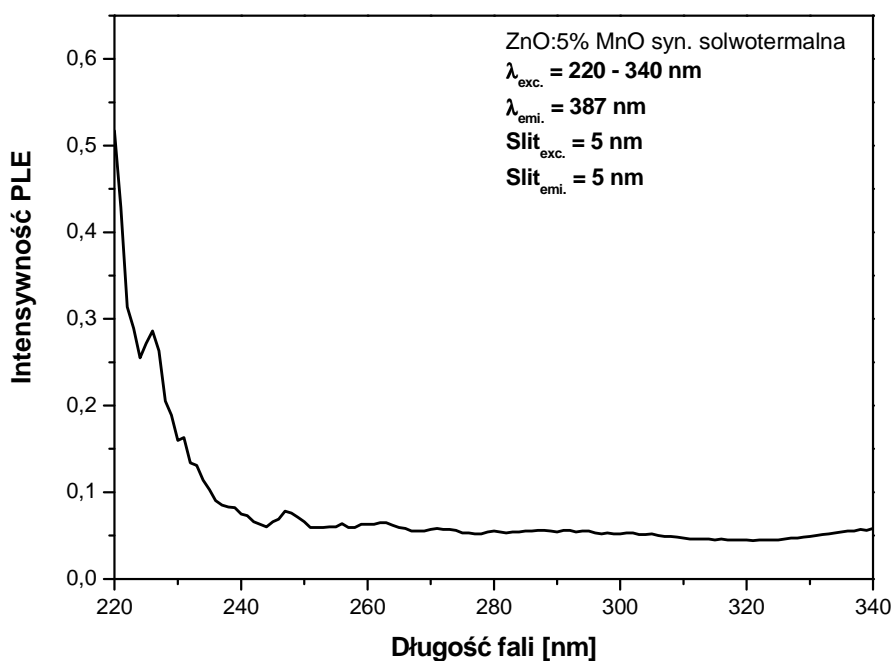
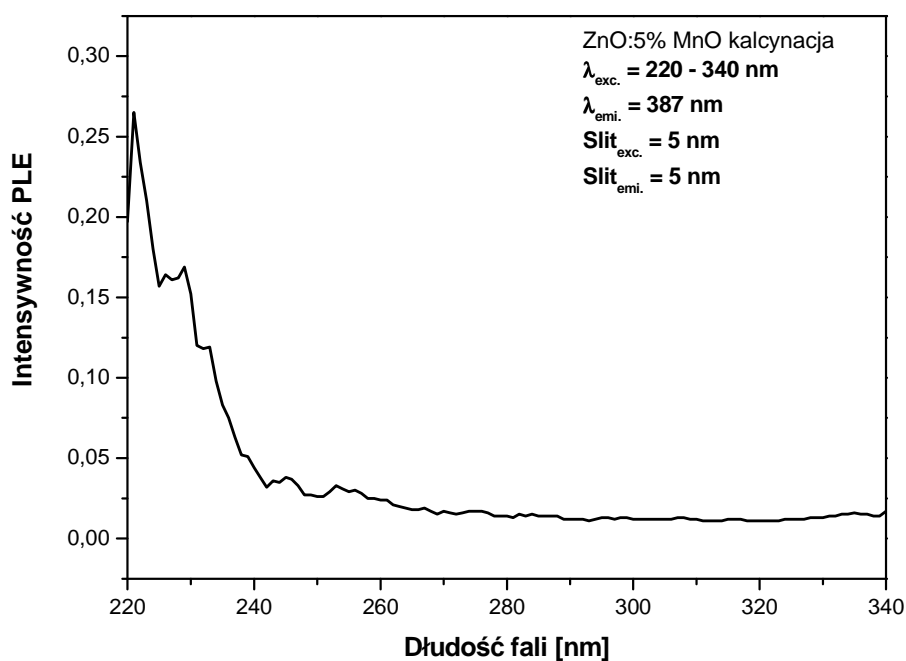


**Rysunek 69.** Widmo EPR próbki zawierającej 10% MnO.

Jako ostatnie badania dla tych próbek wykonano pomiary fotoluminescencji (PL) oraz wzbudzenia fotoluminescencji (PLE). Wybrane wykresy zostały przedstawione na rysunkach poniżej:



Rysunek 70. Widma fotoluminescencji ZnO dotowanego 5% MnO.



**Rysunek 71.** Widma wzbudzenia fotoluminescencji ZnO dotowanego MnO.

Do pomiarów fotoluminescencji jako źródło wzbudzenia w spektrofluorymetrze wybrano długość fali 300 nm. Na wykresach przy takim wzbudzeniu zaobserwowano dwa piki. Pierwsze maksimum zaobserwowano przy długości fali 387 nm, natomiast drugie maksimum przy długości fali 630 nm, zarówno w próbkach kalcynowanych,

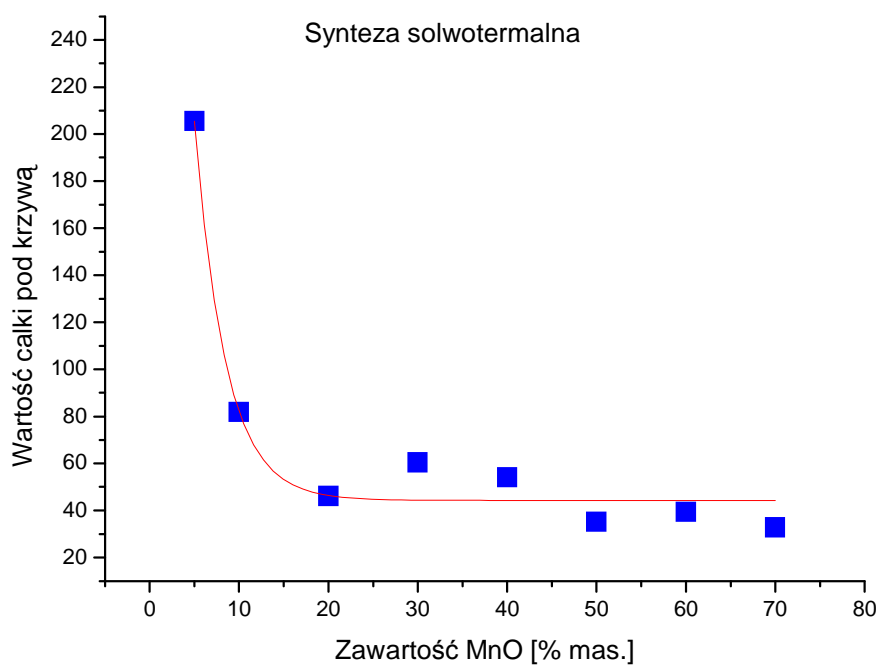
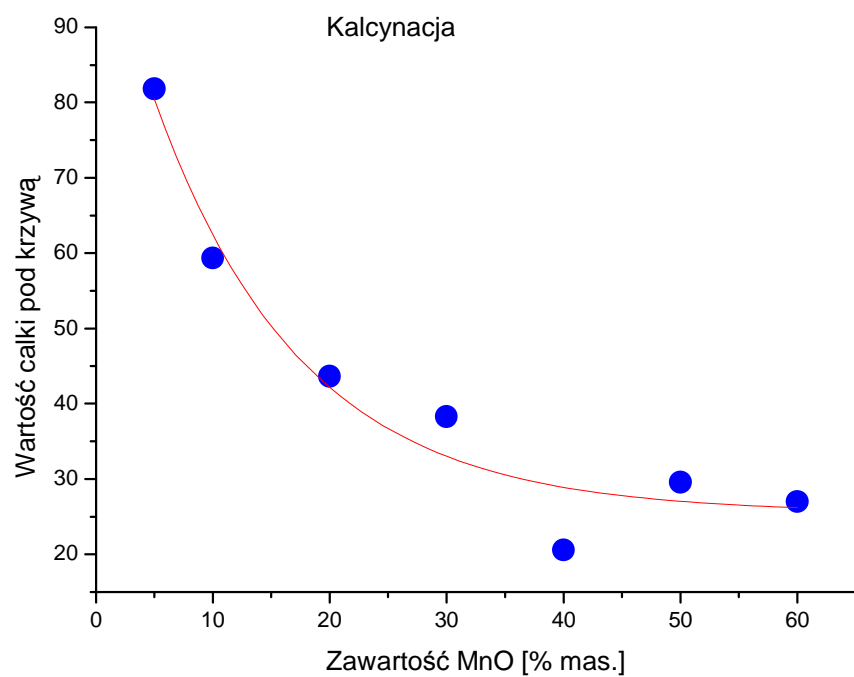
jak i w próbkach otrzymanych podczas syntezy solwotermalnej. Jest to typowe widmo fotoluminescencji ZnO - emisja w obszarze czerwonym i UV <sup>108, 109</sup>. Do pomiarów wzbudzenia fotoluminescencji wybrano długość fali 387 nm odpowiadającą maksimum emisji UV ZnO, ponieważ emisja fotonów w obszarze czerwonym jest związana z defektami w strukturze krystalograficznej ZnO. Przy wzbudzeniu próbek falą o długości 387 nm nie zaobserwowano żadnej emisji fotonów na widmach wzbudzenia fotoluminescencji we wszystkich próbkach.

Została również podjęta próba określenia trendu intensywności świecenia widma w zależności od ilości domieszki w próbce. W tym celu zostały policzone wartości całki pod krzywymi dla wszystkich widm fotoluminescencji i zestawione razem na wykresach, co przedstawia rysunek 72.

---

<sup>108</sup> S. Wei, J. Lian and H. Wu, *Materials Characterization* **61**, 1239 (2010).

<sup>109</sup> C.E. Secu and M. Sima, *Optical Materials* **31**, 876 (2009).



**Rysunek 72.** Zależność intensywności świecenia od zawartości domieszki.

Z wykresów wynika, że intensywność świecenia próbek maleje wraz ze wzrostem zawartości domieszki w próbkach otrzymanych dwoma metodami. Należy



również zwrócić uwagę, że próbki otrzymane metodą solwotermalną posiadają większą intensywność świecenia od próbek otrzymanych podczas kalcynacji.

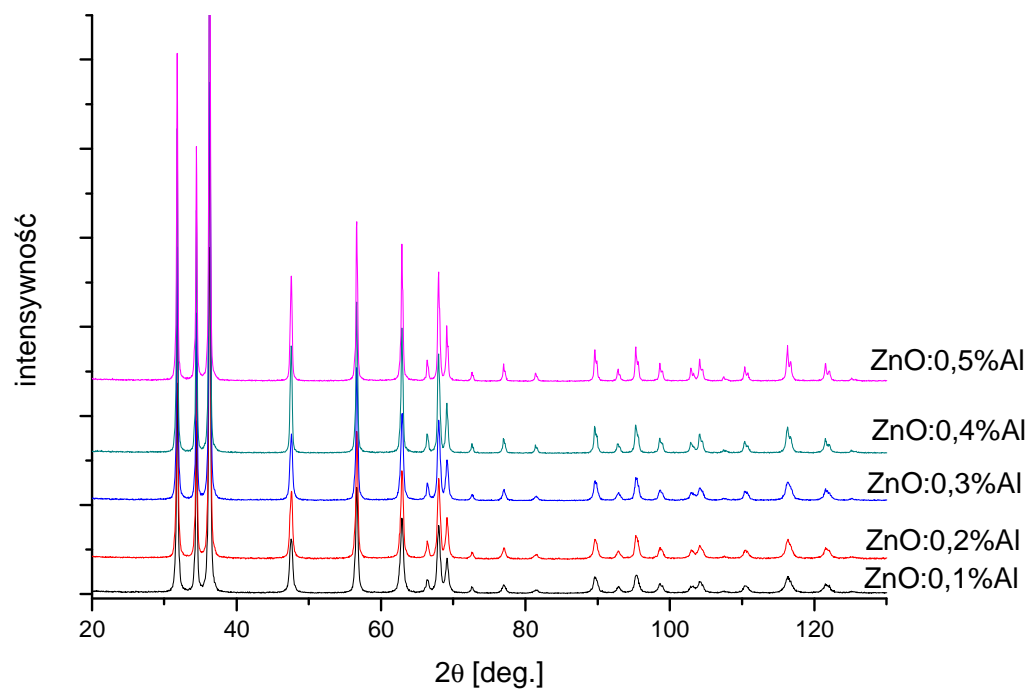
### **2.5.2. Podsumowanie**

W próbkach ZnO dotowanych tlenkiem manganu otrzymanych obydwoma metodami stwierdzono występowanie nanokrystalicznego tlenku cynku, a jako dodatkową fazę zidentyfikowano spinel  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  i  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  – synteza solwotermalna, oraz perowskit  $\text{ZnMnO}_3$  – kalcynacja. Próbki otrzymane podczas syntezy solwotermalnej charakteryzuje wyższa powierzchnia właściwa, niższa gęstość i mniejsza aglomeracja od próbek kalcynowanych. W próbkach otrzymanych podczas kalcynacji o zawartości MnO do 50% obserwowano właściwości magnetyczne typowe dla superparamagnetyka. W próbkach o zawartości MnO powyżej 50% zaobserwowano pik dla temperatury 43K, charakterystyczny dla ferrimagnetycznego  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . W przypadku próbek otrzymanych metodą solwotermalną o zawartości MnO 5 i 10% obserwuje się zachowanie podatności magnetycznej (AC) w funkcji temperatury typowe dla paramagnetyka. We wszystkich próbkach kalcynowanych zaobserwowano symetryczną i bardzo intensywną linię rezonansu magnetycznego, która zależy od zawartości tlenku manganu w próbkach. Wraz ze wzrostem zawartości MnO obserwowano zmiany w widmach rezonansu magnetycznego co jest spowodowane głównie zmianą podatności magnetycznej jak również bardziej powolną zmianą relaksacji spinów, wynikającą z oddziaływania pola krystalicznego i oddziaływań nadwymiennych. Wzrost koncentracji MnO powoduje również wzrost relatywnej intensywności, podczas gdy pole rezonansowe i szerokość linii osiągają maksimum dla próbki zawierającej 50% MnO. Na widmach fotoluminescencji próbek otrzymanych w obu metodach obserwowano emisję fotonów w obszarze UV (387 nm) i czerwonym (630 nm). Intensywność świecenia maleje wraz ze wzrostem koncentracji MnO w próbkach.

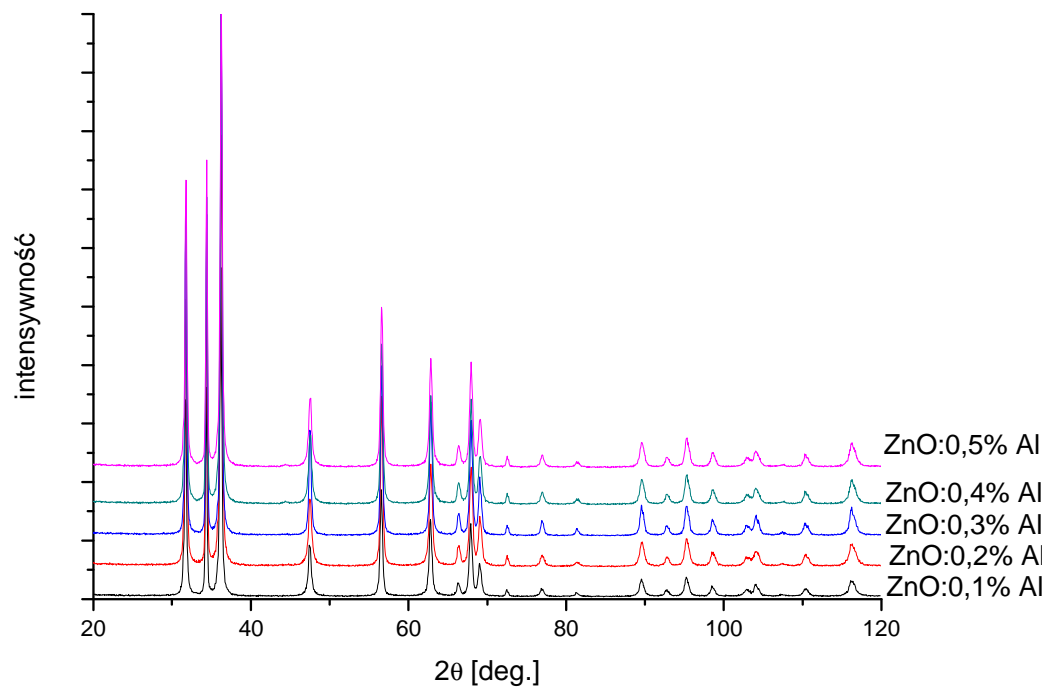
## **2.6. ZnO domieszkowane Al i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

### **2.6.1. Charakterystyka próbek ZnO domieszkowanego Al.**

Próbki ZnO domieszkowane glinem po syntezie poddano analizie XRD w celu określenia składu fazowego. Pomiar wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim X Pert (Philips). Do badania próbek wykorzystano promieniowanie Cu<sub>Kα</sub>. Zarówno w przypadku próbek otrzymanych podczas kalcynacji jak i podczas mikrofalowej syntezy solwotermalnej na widmach XRD zaobserwowano wyłącznie refleksy pochodzące od fazy tlenku cynku. Brak na widmach refleksów pochodzących od fazy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lub Al sugeruje, że domieszka mogła się wbudować w strukturę krystalograficzną ZnO, ale może również być spowodowany zbyt małą czułością metody przy niskich stężeniach domieszki. Wykorzystując dyfrakcję promieni rentgenowskich zbadano średnią wielkość krystalitów we wszystkich otrzymanych próbkach. Do pomiaru wykorzystano refleks w położeniu kąta  $2\theta=47^\circ$ , wyniki zamieszczono w tabeli 14. Po wykonaniu obliczeń okazało się, że średnia wielkość krystalitów rośnie wraz ze wzrostem zawartości domieszki w próbkach kalcynowanych. W próbkach otrzymanych podczas syntezy solwotermalnej zawartość domieszki praktycznie nie wpływa na średnią wielkość krystalitów ZnO wyjątek stanowi próbka zawierająca 0,3% mol. glinu.



**Rysunek 73.** Dyfraktogramy próbek otrzymanych w procesie kalcynacji, obserwowane refleksy pochodzą od fazy ZnO.



**Rysunek 74.** Dyfraktogramy próbek otrzymanych podczas syntezy solwotermalnej, obserwowane refleksy pochodzą od fazy ZnO.

**Tabela 14.** Zależność średniej wielkości krystalitów ZnO od zawartości Al w próbkach.

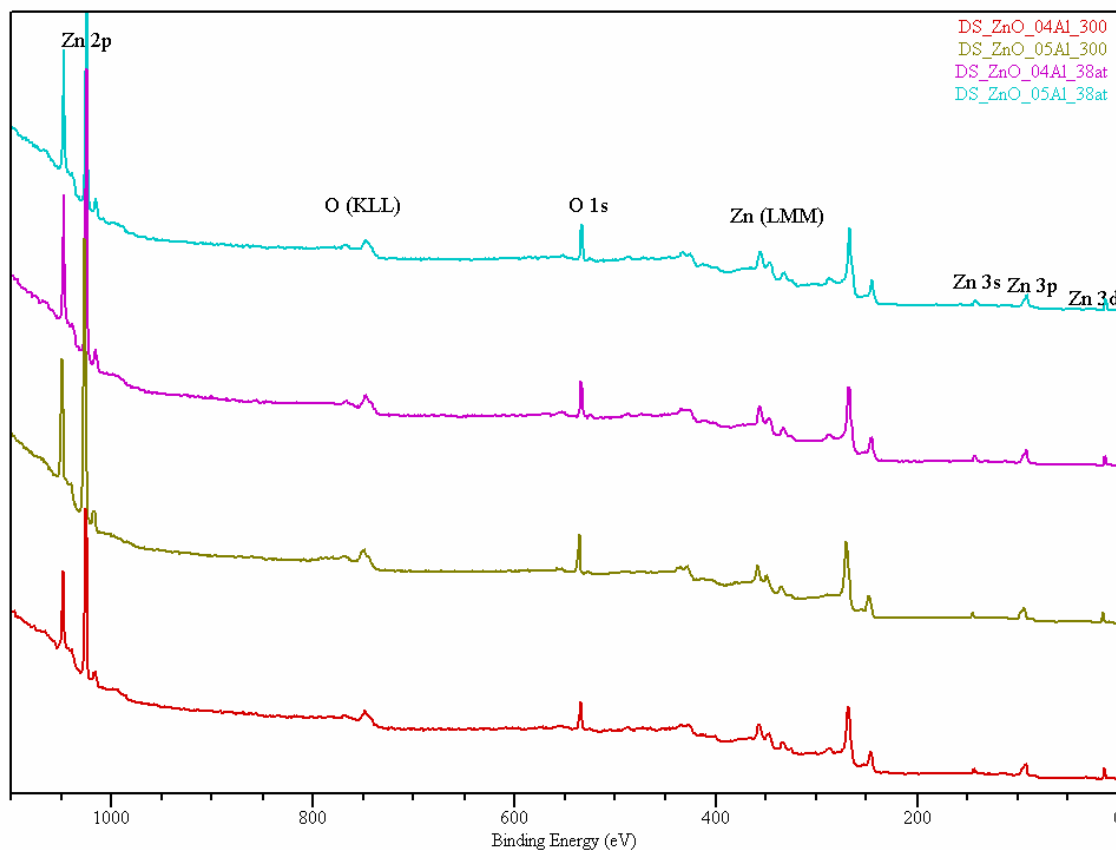
Zawartość Al [% mol.] w próbkach	Średnia wielkość krystalitów ZnO [nm] - kalcynacja	Średnia wielkość krystalitów ZnO [nm] – syn. solwotermalna
0,1	26	28
0,2	35	24
0,3	34	50
0,4	78	28
0,5	87	30

Metodą ICP potwierdzono obecność glinu we wszystkich próbkach. Wykonane obliczenia pokazały zmiany w zawartości glinu w próbkach (Tabela 15). Próbki kalcynowane mają porównywalną zawartość Al do próbek otrzymanych podczas syntezy solwotermalnej przy zawartości Al 0,1 i 0,2% mol. Przy zawartości Al od 0,3 do 0,5% mol. okazało się, że próbki kalcynowane zawierają dwukrotnie więcej glinu niż próbki otrzymane podczas syntezy solwotermalnej.

**Tabela 15.** Rzeczywista zawartość Al w próbkach.

Zawartość Al [% mol.] w próbkach	Zawartość Al [% mas.] – kalcynacja	Zawartość Al [% mas.] – syn. solwotermalna
0,1	0,05	0,07
0,2	0,09	0,07
0,3	0,13	0,07
0,4	0,17	0,08
0,5	0,21	0,11

Badania składu powierzchni próbek zawierających glin przeprowadzono metodą spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS). Na rysunku 75 poniżej przedstawiono cztery widma wybranych próbek, które wykorzystano do określenia składu pierwiastkowego powierzchni próbek oraz ich składu ilościowego. Podczas analizy zaobserwowano przesunięcie linii widmowych XPS, wywołane ładowaniem powierzchni próbki. Skorygowano ten efekt przyjmując, że położenie linii XPS O 1s, odpowiada 530,0 eV. Linie wszystkich pozostałych pierwiastków przesunięto o tę samą wartość.

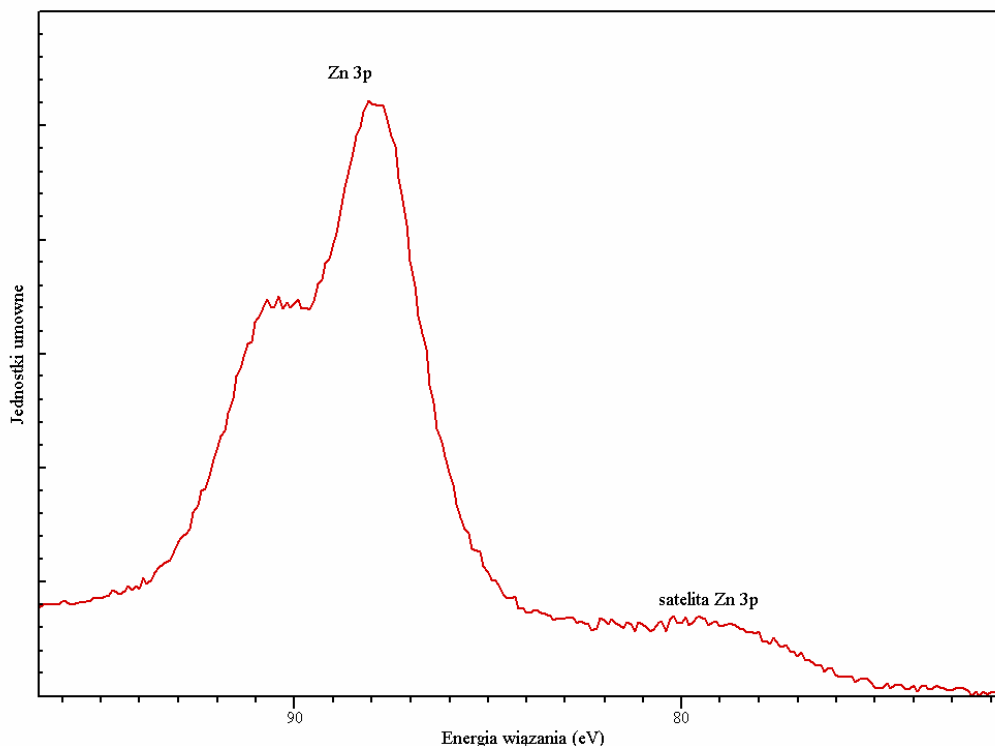


**Rysunek 75.** Przeglądowe widma XPS próbek ZnO dotowanych Al.

W poniższej tabeli przedstawiono składy ilościowe powierzchni poszczególnych próbek, wyrażone w procentach atomowych. W analizie pominięto węgiel. W żadnej z analizowanych próbek nie zaobserwowano linii spektralnych glinu.

**Tabela 16.** Zawartości O i Zn na powierzchni próbek.

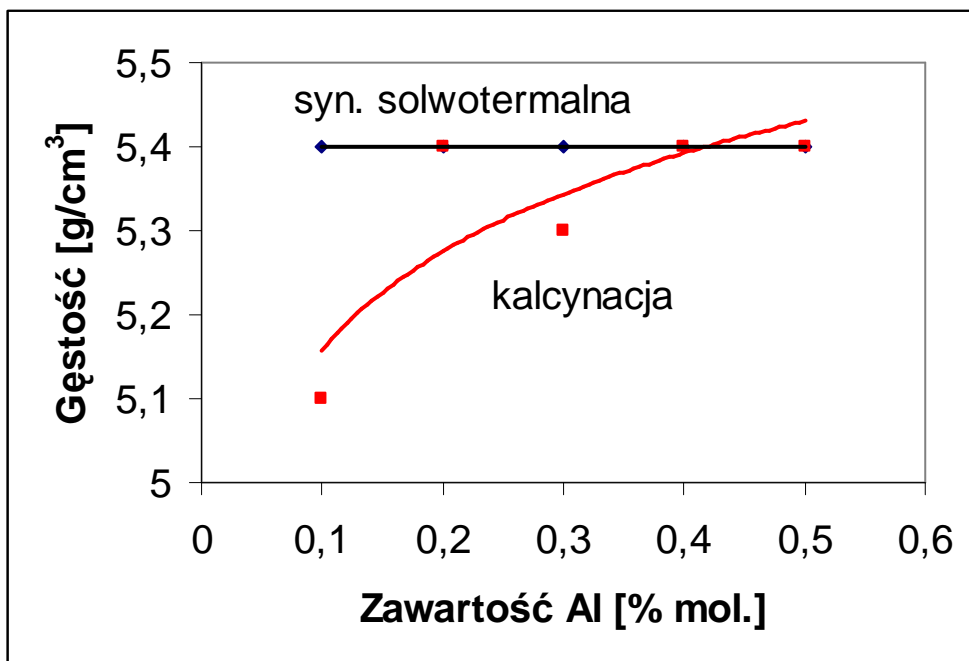
Zawartość Al [% mol.]	Zn [% at.]	O [% at.]
0,4 - kalcynacja	42,9	57,1
0,5 - kalcynacja	50,1	49,9
0,4 - syn. solwotermalna	49,5	50,5
0,5 - syn. solwotermalna	49,4	50,6



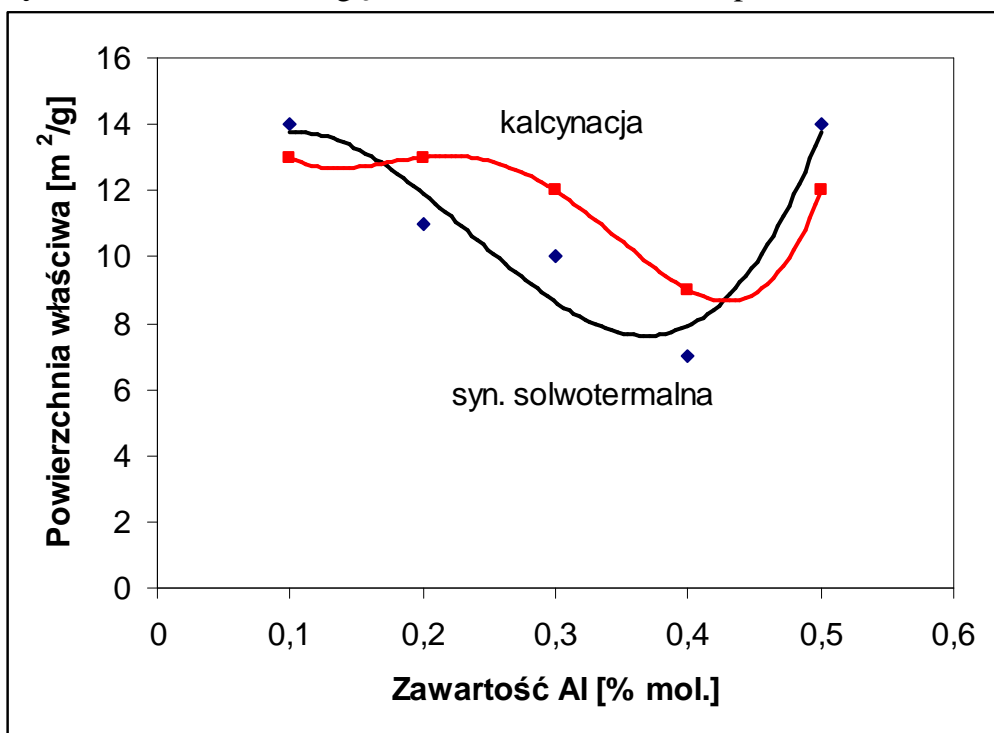
**Rysunek 76.** Widmo XPS Zn.

Na powyższym wykresie przedstawiono zakres energetyczny, w którym powinny znajdować się linie XPS Al 2p. Ich oczekiwane położenie, przy założeniu występowania w formie tlenku  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , znajduje się przy energii wiązania 75 eV. Na powyższym rysunku widać wyłącznie intensywną linię XPS Zn 3p oraz jej satelitę pochodzącą od promieniowania  $\text{Mg K}\alpha_3$ .

W celu jakościowej analizy otrzymanych proszków wykonano pomiary gęstości i powierzchni właściwej wszystkich próbek. Gęstość próbek kalcynowanych rośnie wraz ze wzrostem zawartości Al w próbkach, natomiast w proszkach otrzymanych podczas syntezy solwotermalnej nie zaobserwowano wpływu domieszki na gęstość tych próbek, która wynosi  $5,4 \text{ g/cm}^3$ . We wszystkich próbkach stwierdzono zależność powierzchni właściwej od zawartości domieszki. Wraz ze wzrostem zawartości domieszki powierzchnia właściwa badanych próbek maleje do zawartości 0,4% mol. Al, powyżej tej zawartości domieszki zaobserwowano ponowny wzrost powierzchni właściwej w próbkach otrzymanych dwiema metodami.



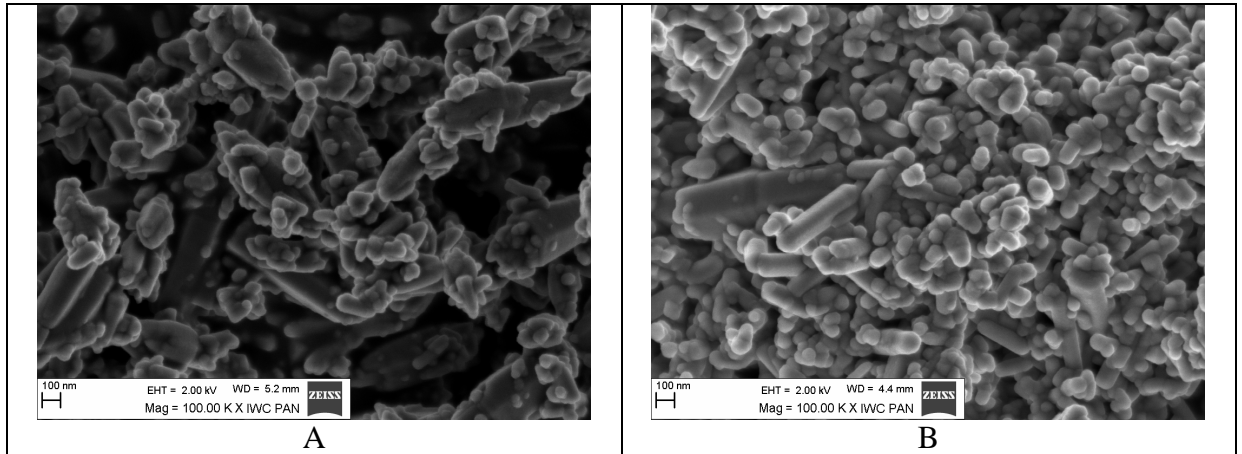
Rysunek 77. Zależność gęstości od zawartości Al w próbkach.



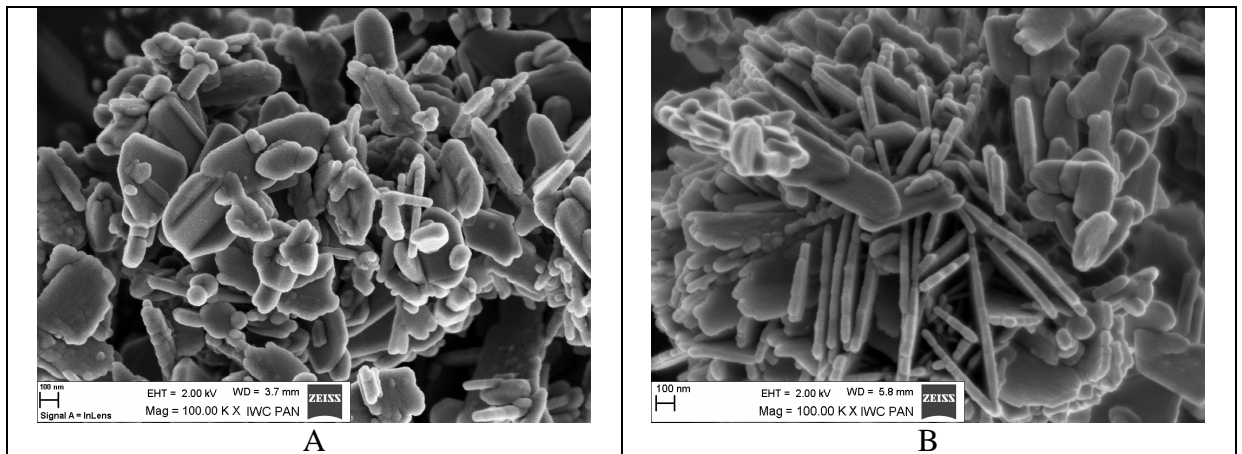
Rysunek 78. Zależność powierzchni właściwej od zawartości Al w próbkach.

Dzięki obrazom otrzymanym przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego zbadano morfologię próbek. Zaobserwowano wpływ domieszki na kształt aglomeratów w badanych próbkach, natomiast nie zaobserwowano znacznych różnic morfologii w zależności od sposobu preparatyki próbek. Przy zawartości 0,3 i 0,4% mol. domieszki (Rysunek 80 i 81) zaobserwowano duże płatkowate i podłużne

aglomeraty które w znacznym stopniu wpływają na spadek wartości powierzchni właściwej i wzrost średniej wielkości krystalitów w tych próbkach. W pozostałych próbkach kształt aglomeratów jest zbliżony i przyjmuje sferyczne bądź podłużne kształty.

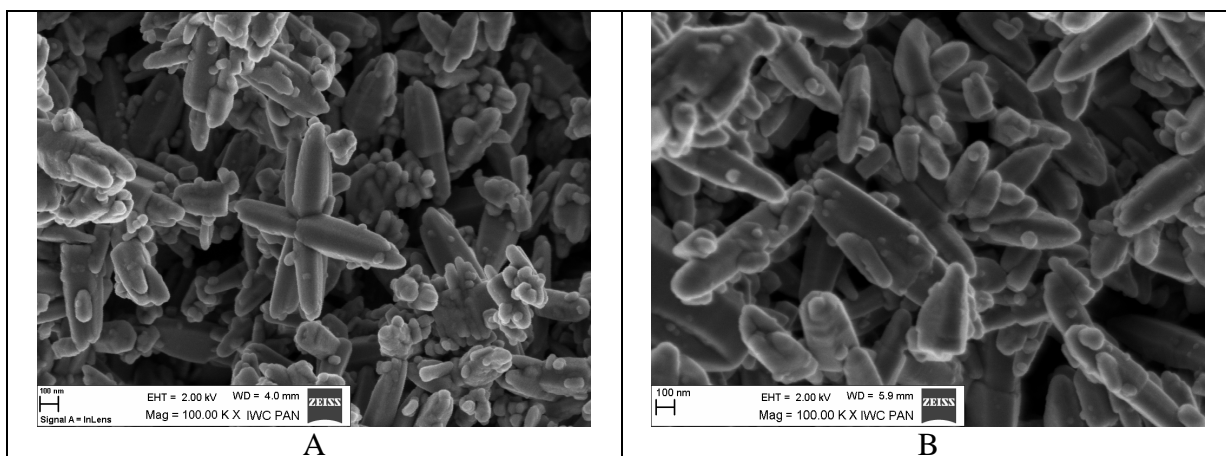


**Rysunek 79.** Obrazy SEM dla próbek o zawartości 0,1% Al: A - kalcynacja, B - mikrofalowa synteza solwotermalna.

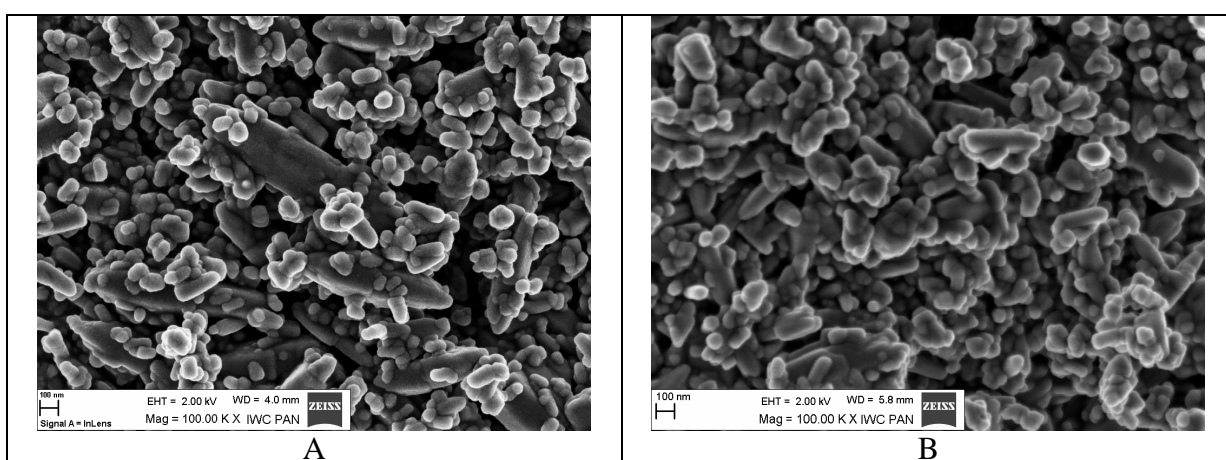


**Rysunek 80.** Obrazy SEM dla próbek o zawartości 0,3% Al: A - kalcynacja, B - mikrofalowa synteza solwotermalna.





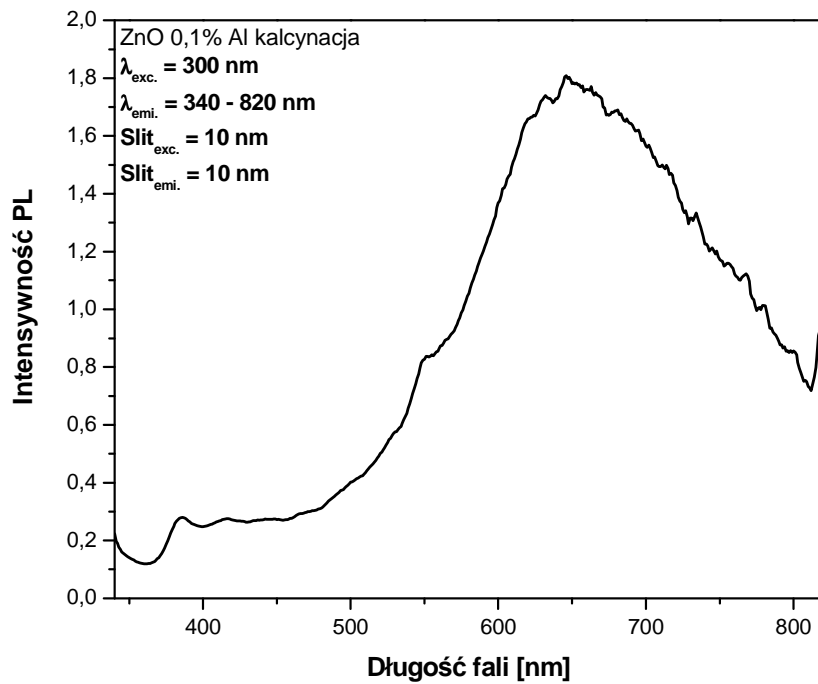
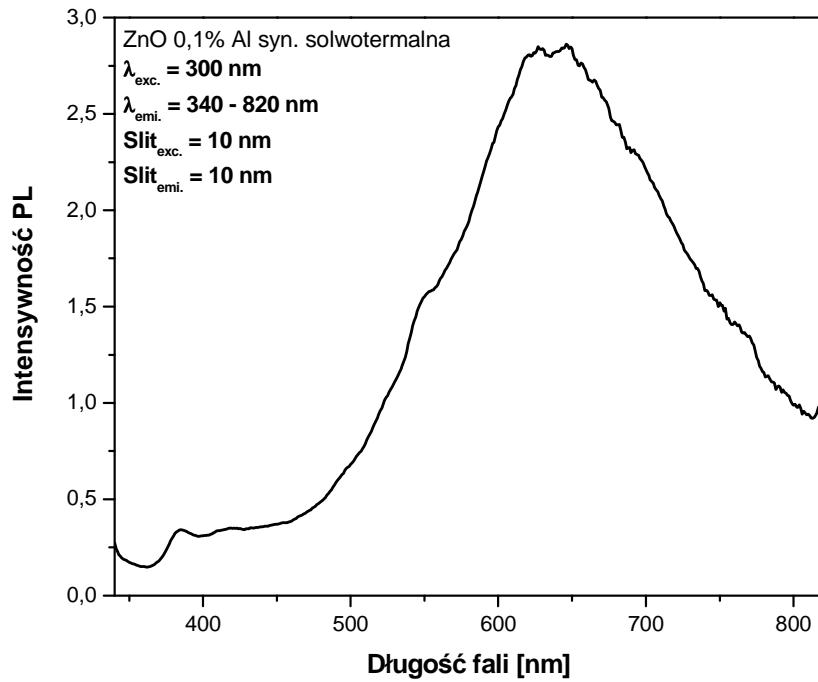
**Rysunek 81.** Obrazy SEM dla próbek o zawartości 0,4% Al: A - kalcynacja, B - mikrofalowa synteza solwotermalna.

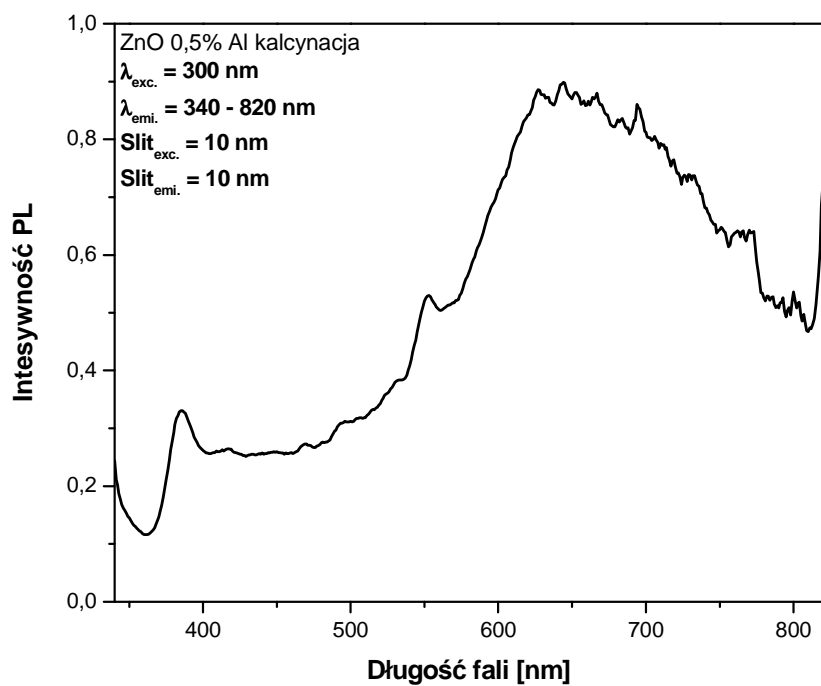
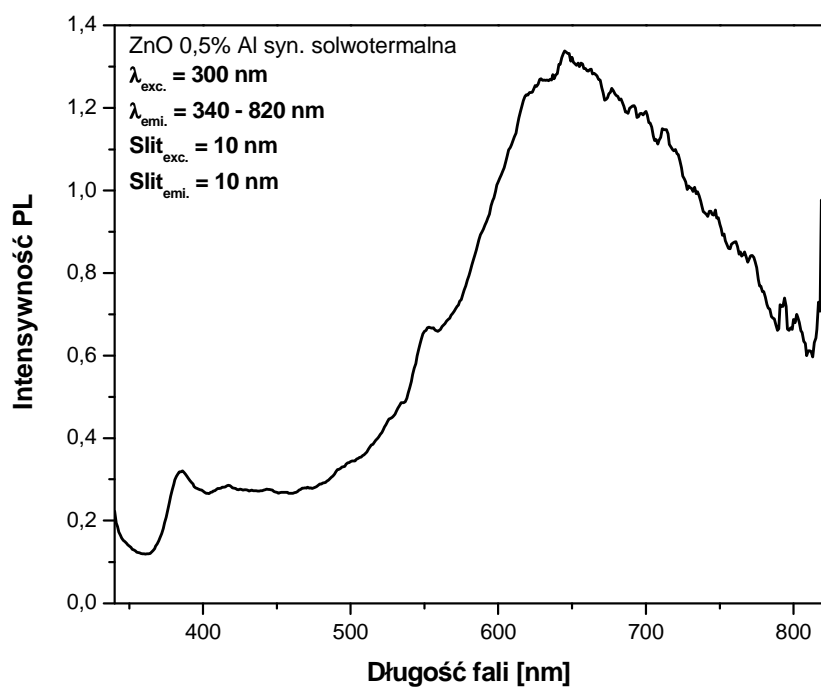


**Rysunek 82.** Obrazy SEM dla próbek o zawartości 0,5% Al: A - kalcynacja, B - mikrofalowa synteza solwotermalna.

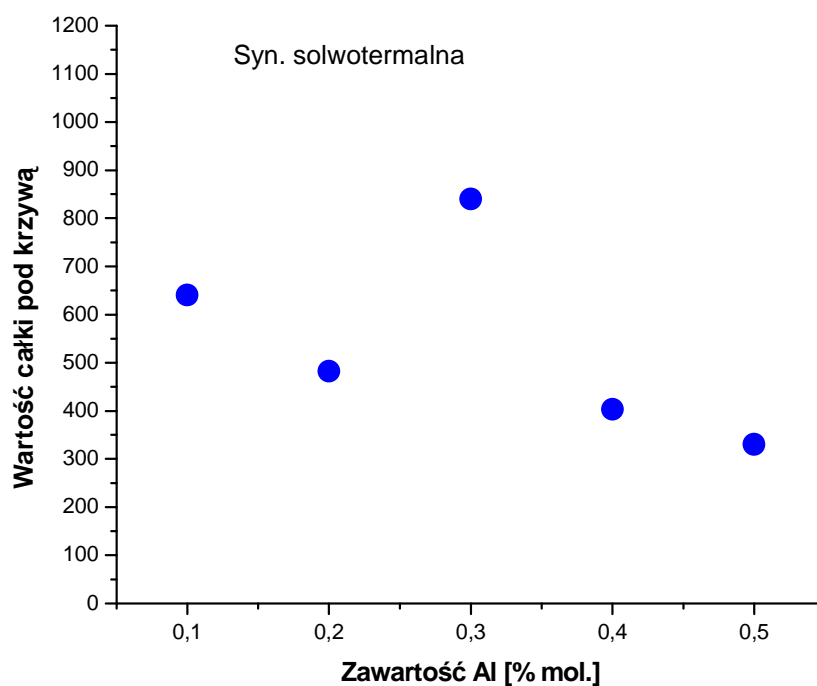
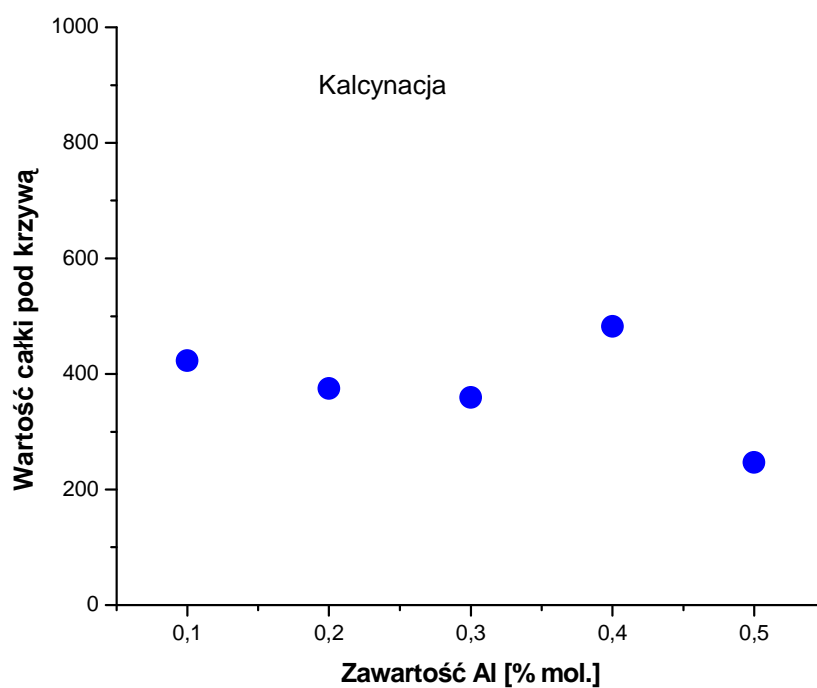
Do pomiarów fotoluminescencji jako źródło wzbudzenia w spektrofluorymetrze wybrano długość fali 300 nm. Na wykresach przy takim wzbudzeniu zaobserwowano dwa piki. Pierwsze maksimum emisji zaobserwowano przy długości fali 387 nm, natomiast drugie maksimum przy długości fali 650 nm, zarówno w próbkach kalcynowanych, jak i w próbkach otrzymanych podczas syntezy solwotermalnej. Dotowanie próbek glinem w zakresie 0,1-0,5% mol. nie wpłynęło znacząco na intensywność emisji fotonów w obszarze UV. Większe różnice zaobserwowano w tak zwanej emisji defektowej w obszarze podczerwieni. Intensywność tej emisji jest wyższa w próbkach otrzymanych w podczas syntezy solwotermalnej. Dzięki policzonym wartościom całki pod krzywą określono intensywność świecenia próbek w zależności od zawartości domieszki w próbkach. Intensywność świecenia maleje wraz ze wzrostem zawartości domieszki w próbkach, wyjątek stanowią próbki o zawartości

0,3% Al – syn. solwotermalna i 0,4% Al – kalcynacja. W tych próbkach intensywność świecenia jest najwyższa co jest związane z najwyższą emisją fotonów w obszarze podczerwieni.





Rysunek 83. Widma fotoluminescencji ZnO dotowanego 0,1% i 0,5% Al.



**Rysunek 84.** Zależność intensywności świecenia od zawartości domieszki.

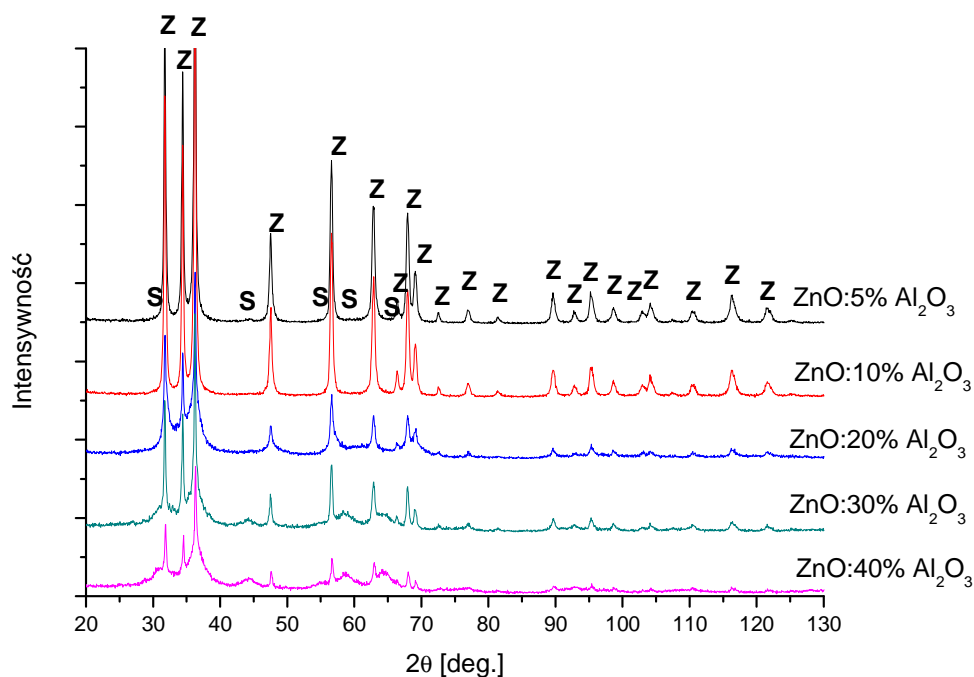
### 2.6.2. Podsumowanie

Na widmach XRD próbek ZnO domieszkowanych niewielką ilością glinu zidentyfikowano tylko fazę ZnO, również w badaniach XPS nie obserwowano

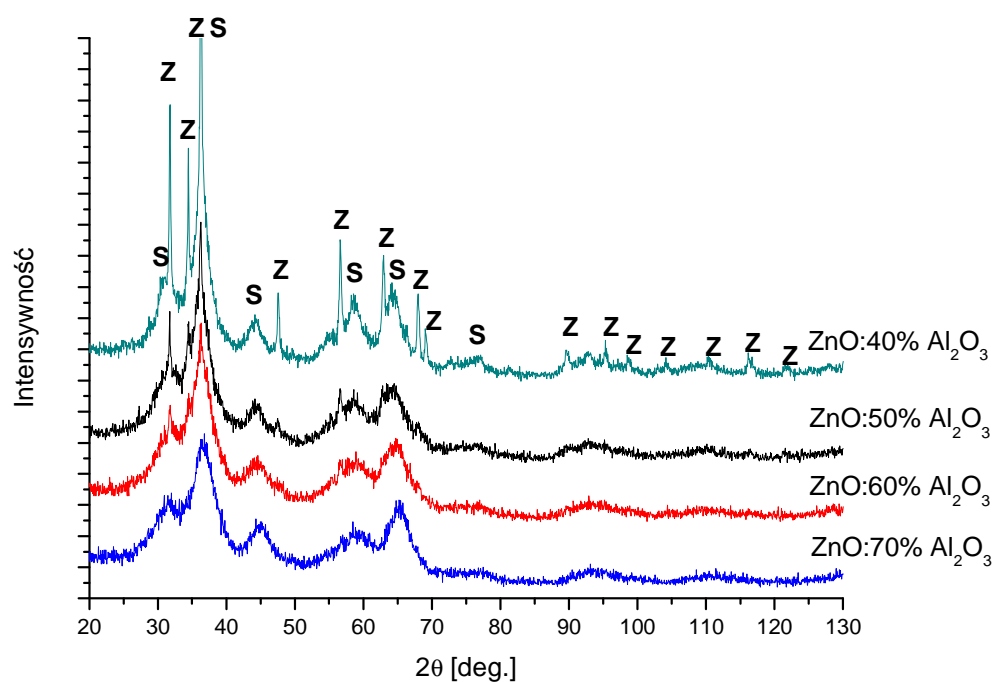
obecności glinu na powierzchni próbek. Proszki otrzymane podczas syntezy solwotermalnej posiadają mniejsze krystality i większe gęstości od próbek kalcynowanych. Wartości powierzchni właściwej są zbliżone w próbkach otrzymanych obiema metodami. Na wykresach fotoluminescencji obserwowano emisję przy długości fali 387 nm i przy długości fali 650 nm, zarówno w próbkach kalcynowanych, jak i w próbkach otrzymanych podczas syntezy solwotermalnej. Intensywność świecenia maleje wraz ze wzrostem zawartości domieszki w próbkach, wyjątek stanowią próbki o zawartości 0,3% mol. Al – synteza solwotermalna i 0,4% mol. Al – kalcynacja, w tych próbkach intensywność świecenia jest najwyższa.

### 2.6.3. Charakterystyka próbek ZnO domieszkowanego $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

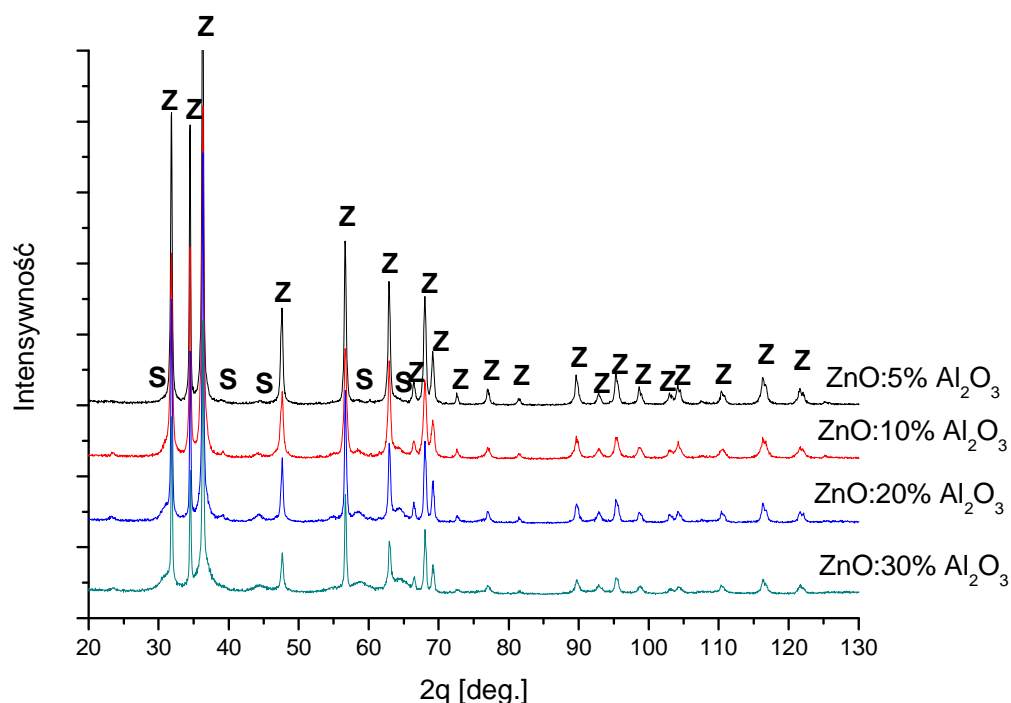
Próbki ZnO zawierające -70% mas.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  po syntezie poddano analizie XRD w celu określenia składu fazowego. Pomiar wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim X Pert (Philips). Do badania próbek wykorzystano promieniowanie  $\text{Cu}_{K\alpha}$ . Wyniki przedstawiono na wykresach 85 – 88.



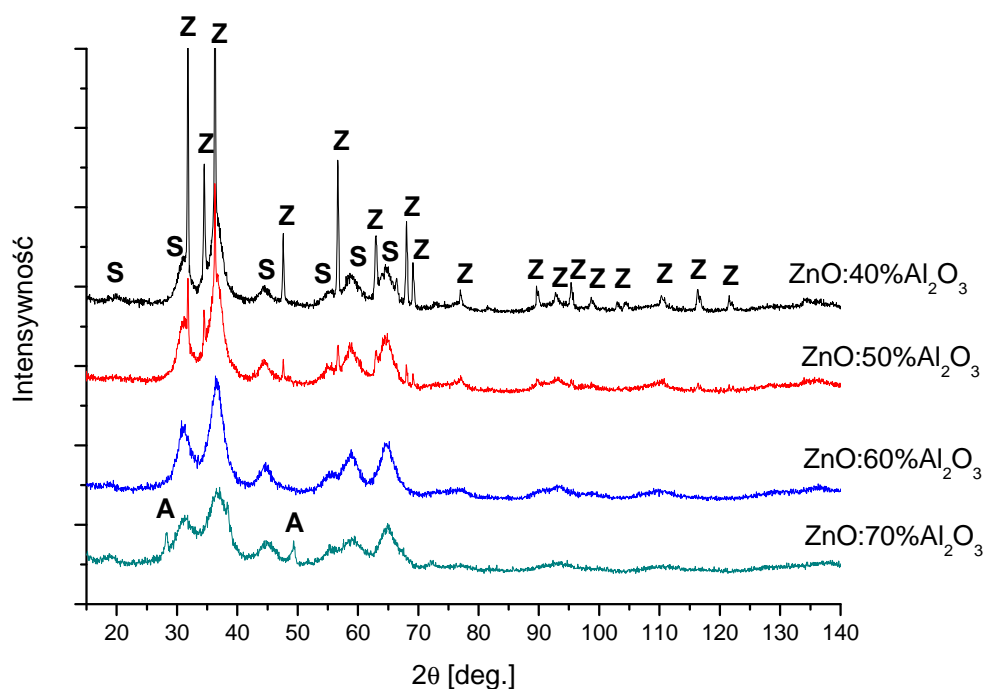
**Rysunek 85.** Dyfraktogramy próbek otrzymanych w procesie kalcynacji, obserwowane refleksy oznaczone symbolem „Z” pochodzą od fazy ZnO, refleksy oznaczone symbolem „S” pochodzą od fazy  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .



**Rysunek 86.** Dyfraktogramy próbek otrzymanych w procesie kalcynacji, obserwowane refleksy oznaczone symbolem „Z” pochodzą od fazy ZnO, refleksy oznaczone symbolem „S” pochodzą od fazy  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .



**Rysunek 87.** Dyfraktogramy próbek otrzymanych podczas syntezy solwotermalnej, obserwowane refleksy oznaczone symbolem „Z” pochodzą od fazy ZnO, refleksy oznaczone symbolem „S” pochodzą od fazy  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .



**Rysunek 88.** Dyfraktogramy próbek otrzymanych podczas syntezy solwotermalnej, obserwowane refleksy oznaczone symbolem „Z” pochodzą od fazy ZnO, refleksy oznaczone symbolem „S” pochodzą od fazy ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, refleksy oznaczone symbolem „A” pochodzą od fazy AlOOH.

We wszystkich analizowanych próbkach zidentyfikowano dwie fazy: ZnO i ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ponadto w próbce zawierającej 70% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> otrzymanej podczas mikrofalowej syntezy solwotermalnej stwierdzono obecność fazy AlOOH. Zawartość fazy spinelowej rośnie wraz ze wzrostem zawartości tlenku glinu zarówno w próbkach kalcynowanych jak i otrzymanych podczas syntezy solwotermalnej. Wykorzystując widma dyfrakcji rentgenowskiej obliczono średnią wielkość krystalitów poszczególnych faz (Tabela 17). Do obliczeń użyto metody Scherrera wykorzystując położenie pików przy kątach  $2\theta = 45$  i  $47$ . Średnia wielkość krystalitów fazy spinelowej jest porównywalna w próbkach otrzymanych dwiema metodami i wynosi w większości próbek 5 nm. W przypadku średniej wielkości krystalitów ZnO zaobserwowano bardzo ciekawą zależność, a mianowicie w przypadku próbek otrzymanych podczas syntezy solwotermalnej wielkość krystalitów jest większa niż w próbkach otrzymanych podczas kalcynacji. Odwrotną zależność obserwowano w próbkach ZnO dotowanego innymi tlenkami metali. Obserwowana zależność prawdopodobnie spowodowana jest wydłużeniem czasu syntezy solwotermalnej do 30



minut w przypadku domieszkowania  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (czas w przypadku pozostałych domieszek wynosił 15 minut). Wydłużenie czasu syntezy spowodowało, że krystality  $\text{ZnO}$  ulegają znacznej aglomeracji co w rezultacie prowadzi do powstania większych krystalitów niż w próbkach kalcynowanych.

**Tabela 17.** Zależność średniej wielkości krystalitów  $\text{ZnO}$  i  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  od zawartości  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w próbkach.

Zawartość $\text{Al}_2\text{O}_3$ [% mas.]	Średnia wielkość krystalitów $\text{ZnO}$ [nm] – kalcynacja	Średnia wielkość krystalitów $\text{ZnO}$ [nm] – syn. solwotermalna	Średnia wielkość krystalitów $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ [nm] – kalcynacja	Średnia wielkość krystalitów $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ [nm] – syn. solwotermalna
5	25	41	-	-
10	26	22	-	-
20	12	50	-	13
30	31	34	-	7
40	81	100	5	5
50	-	-	5	5
60	-	-	5	5
70	-	-	5	5

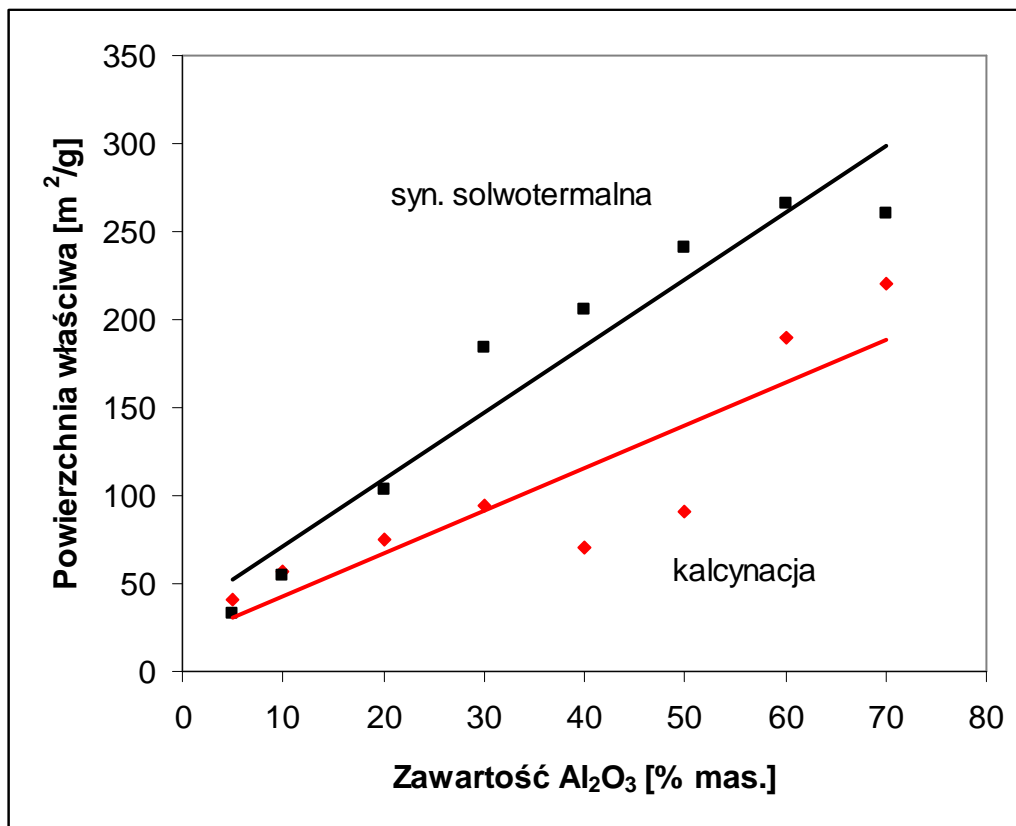
Wydłużenie czasu syntezy nie wpłynęło znacząco na gęstość otrzymywanych proszków. Gęstość próbek z obu metod przyjmuje zbliżone wartości i maleje wraz ze wzrostem zawartości tlenku glinu w próbkach.

**Tabela 18.** Zależność gęstości od zawartości  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w próbkach.

Zawartość $\text{Al}_2\text{O}_3$ [% mas.]	Gęstość [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] - kalcynacja	Gęstość [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] – syn. solwotermalna
5	5,2	5
10	4,7	5
20	4,3	4,5
30	4	4,1
40	3,7	3,7
50	3,4	3,6
60	3,4	3,4
70	3,2	3,1

Pomiary powierzchni właściwej pokazują znaczny wzrost powierzchni właściwej wraz ze wzrostem zawartości tlenku glinu w próbkach. W przypadku domieszkowania  $\text{Al}_2\text{O}_3$  okazało się również, że próbki kalcynowane mają mniejsze

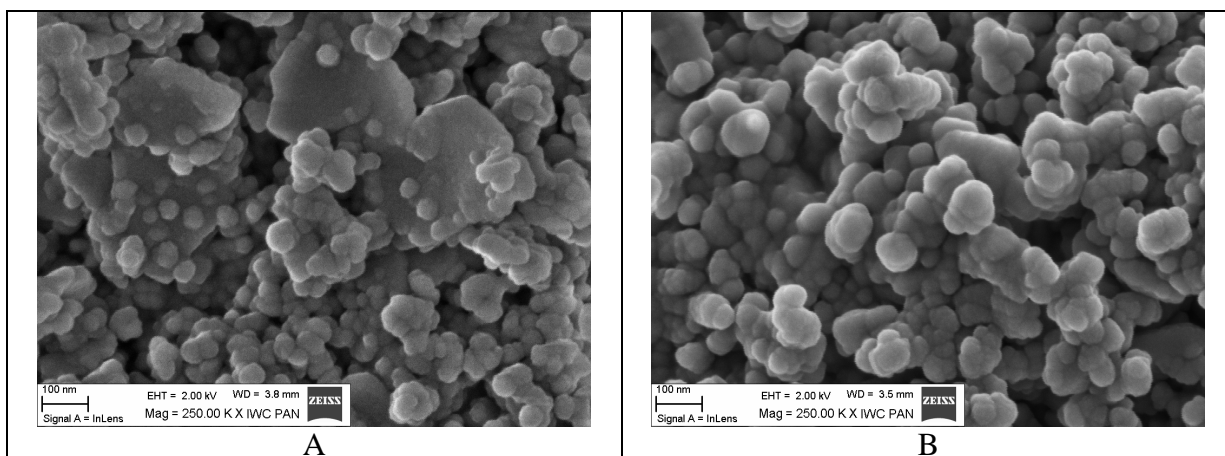
wartości powierzchni właściwej od próbek otrzymanych w reaktorze do syntez solwotermalnych.



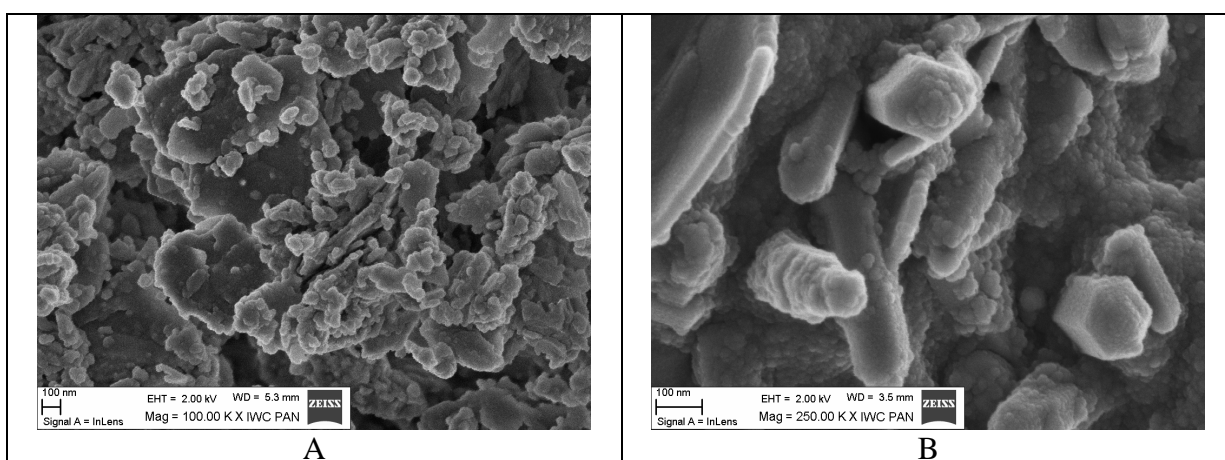
**Rysunek 89.** Zależność powierzchni właściwej od zawartości Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w próbkach.

Znaczny wzrost wartości powierzchni właściwej jest spowodowany powstawaniem większych ilości fazy spinelowej w próbkach, co jednocześnie powoduje spadek ich gęstości.

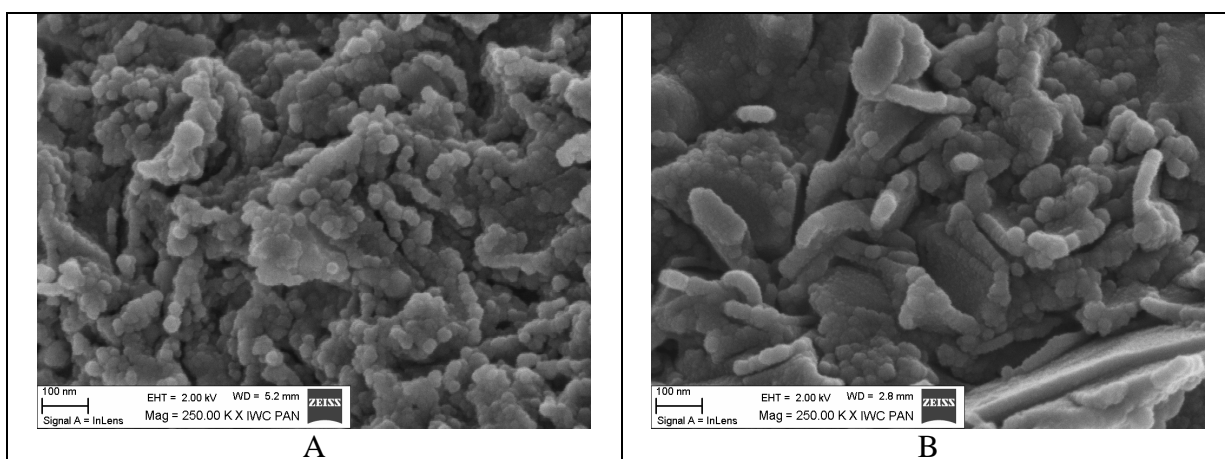
Badania morfologii proszków przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej pokazały duże zróżnicowanie próbek. W próbkach kalcynowanych zaobserwowano dwie struktury aglomeratów: płytkowate i sferyczne, natomiast w próbkach z syntezy solwotermalnej zaobserwowano, oprócz wymienionych wcześniej struktur, dodatkową heksagonalną. W przypadku proszków otrzymanych dwiema metodami najmniejszą aglomerację obserwuje się w próbkach o dużej zawartości tlenku glinu.



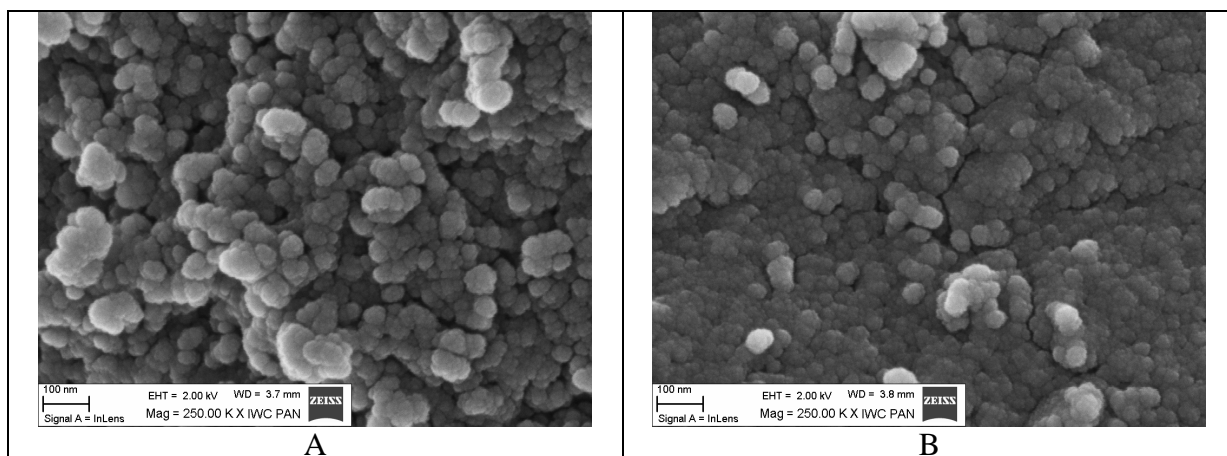
**Rysunek 90.** Obrazy SEM dla próbek o zawartości 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : A - kalcynacja, B - mikrofalowa synteza solwotermalna.



**Rysunek 91.** Obrazy SEM dla próbek o zawartości 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : A - kalcynacja, B - mikrofalowa synteza solwotermalna.



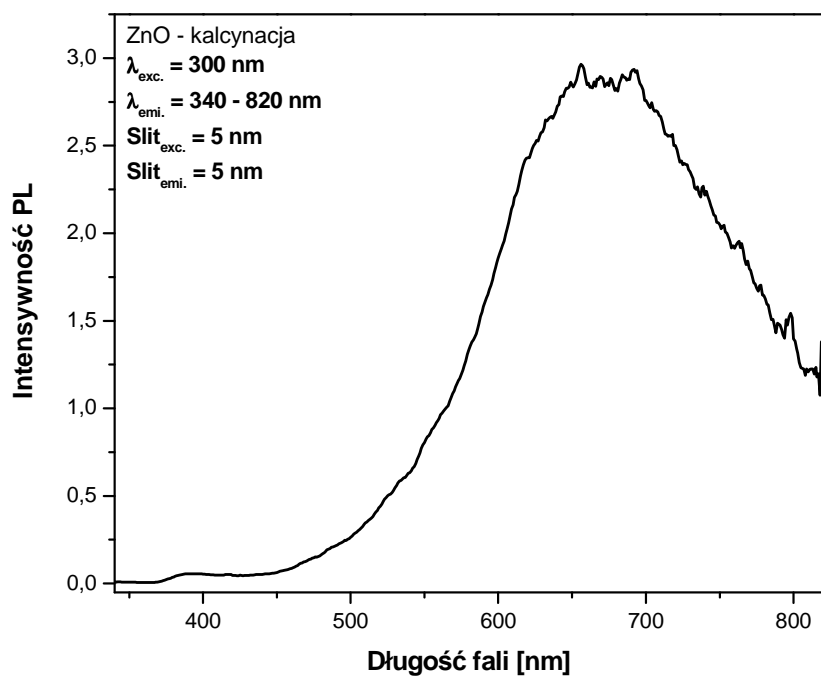
**Rysunek 92.** Obrazy SEM dla próbek o zawartości 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : A - kalcynacja, B - mikrofalowa synteza solwotermalna.



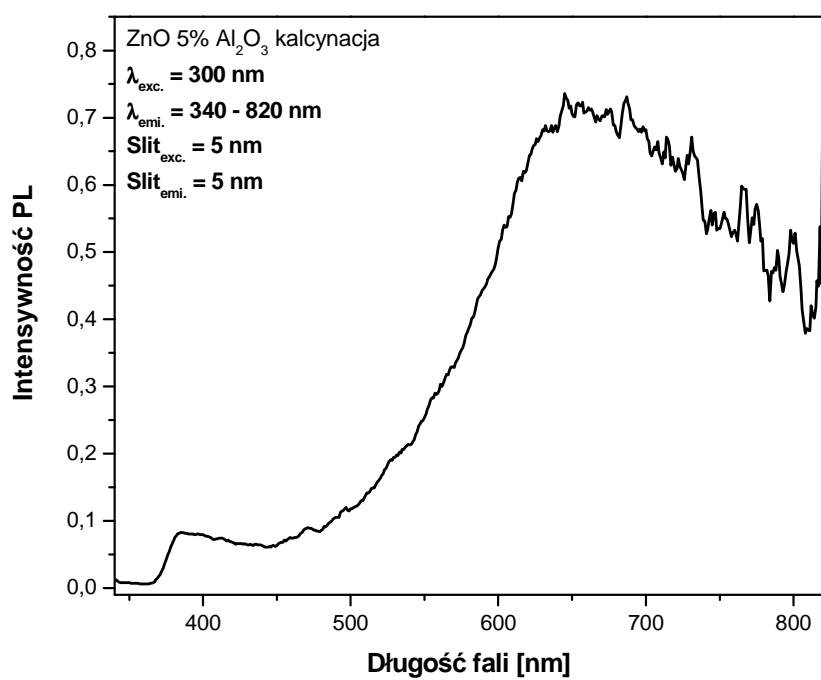
**Rysunek 93.** Obrazy SEM dla próbek o zawartości 70%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : A - kalcynacja, B - mikrofalowa synteza solwotermalna.

Pomiary fotoluminescencji badanych próbek wykonano przy pobudzeniu falą o długości 300 nm. Na widmach fotoluminescencji zaobserwowano dwie emisje fotonów przy długości fali 387 i około 650 nm (Rysunki 94 i 95). Intensywność pików w obszarze UV rośnie wraz ze wzrostem zawartości tlenku glinu w próbkach otrzymanych w obu metodach. Maksima obu pików przesuwają się w prawą stronę: od 387 do prawie 400 nm i od 650 do 750 nm wraz ze wzrostem zawartości domieszki. Ponadto jak widać na rysunku 94D w próbce zawierającej 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powstałej podczas kalcynacji zaobserwowano emisję fotonów przy długości fali 480 nm. Jest to emisja, która jest wywołana przez defekty w sieci krystalograficznej (występowanie luk tlenowych oraz międzywęzłowych jonów Zn). W przypadku próbek otrzymanych podczas syntezy solwotermalnej zaobserwowano bardzo wyraźny wzrost intensywności świecenia próbek w obszarze UV spowodowany przez wzrost zawartości tlenku glinu w próbkach (Rysunek 96). Ponadto w próbkach zawierających 60 i 70%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zaobserwowano przesunięcie maksimum emisji w obszarze UV do 340-350 nm. Spowodowane jest to tym, że w tych próbkach istnieje praktycznie tylko faza spinelu  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Chen *et al.* w swojej pracy w próbkach otrzymanych podczas syntezy hydrotermalnej obserwowali emisję tego pików przy długości fali 323 nm<sup>110</sup>.

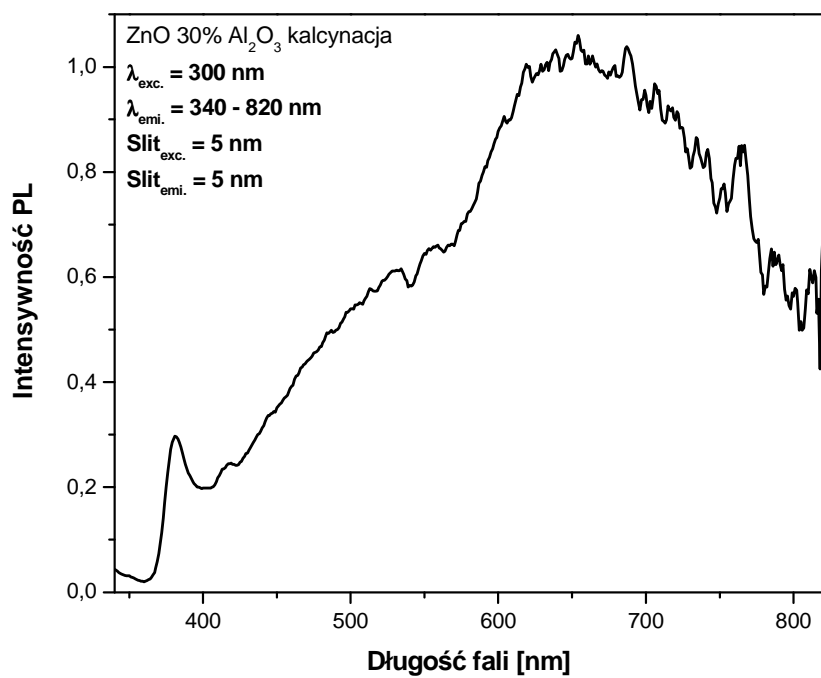
<sup>110</sup> X. Y. Chen, C. Ma, Z. J. Zhang and B. N. Wang, *Materials Science and Engineering B* **151**, 224 (2008).



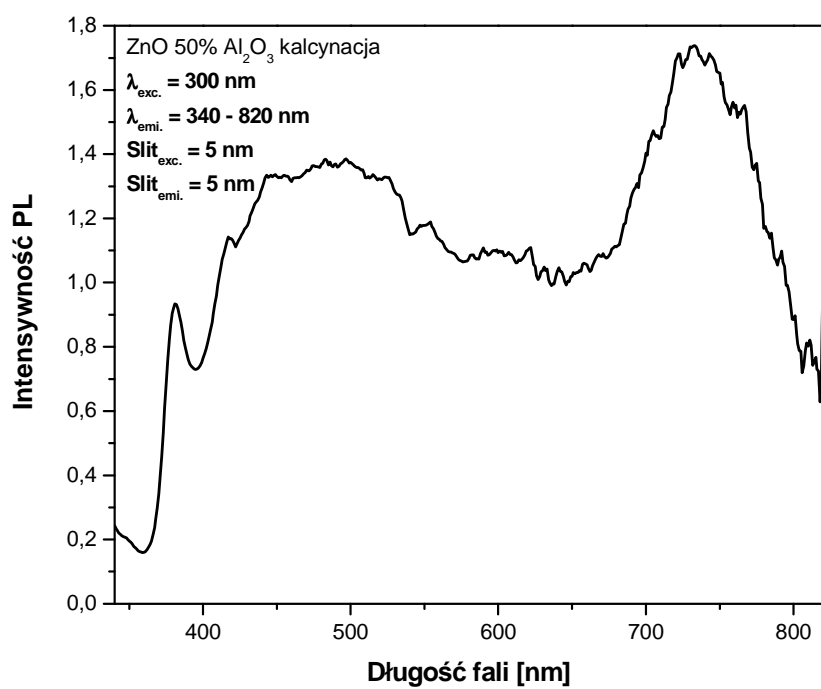
**A**



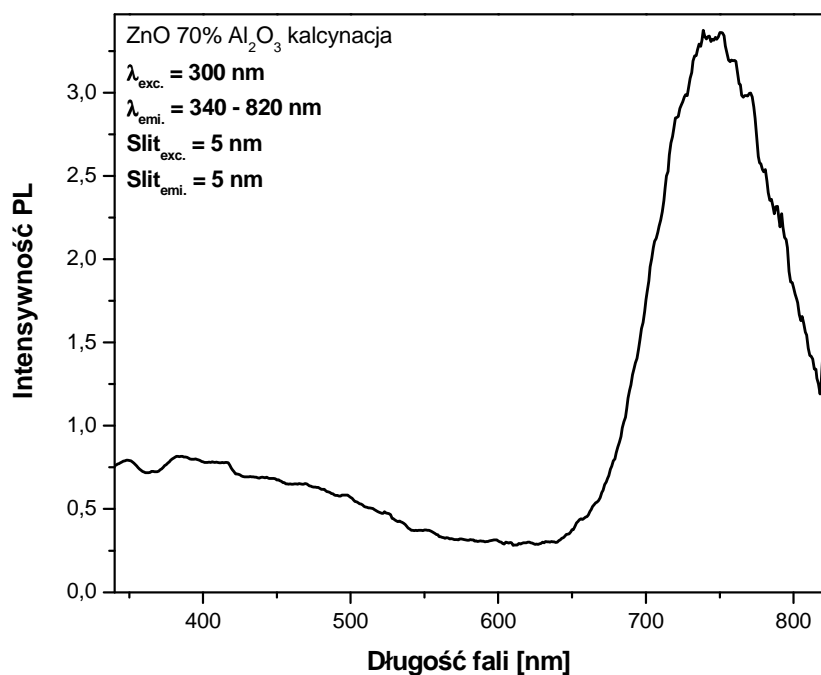
**B**



**C**

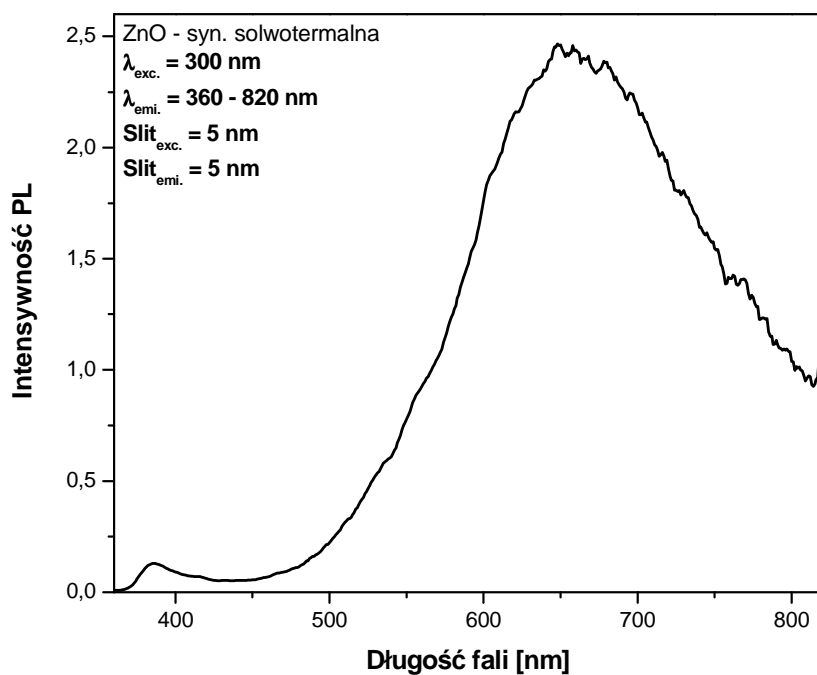


**D**

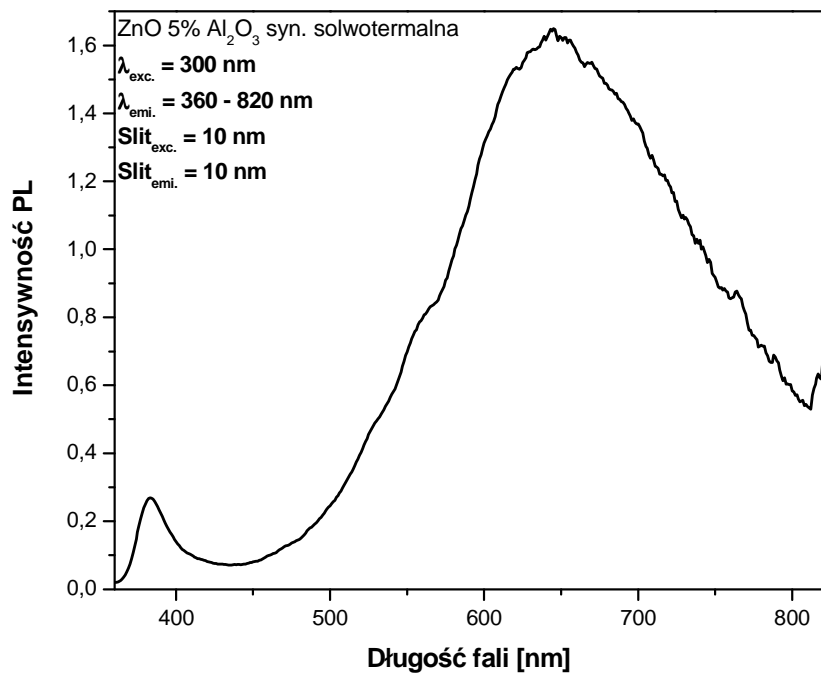


**E**

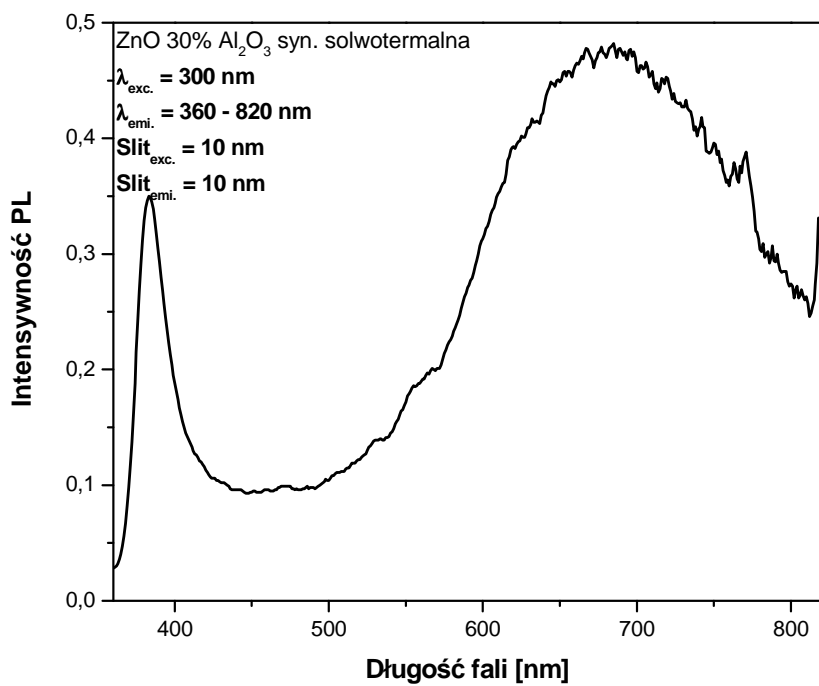
**Rysunek 94.** Widma fotoluminescencji czystego ZnO i dotowanego Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - kalcynacja.



**A**

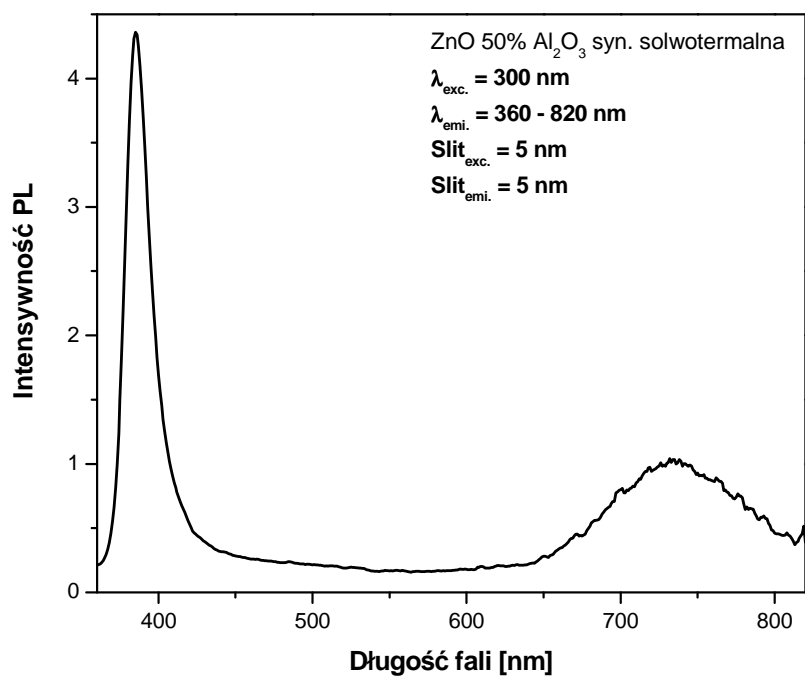


**B**

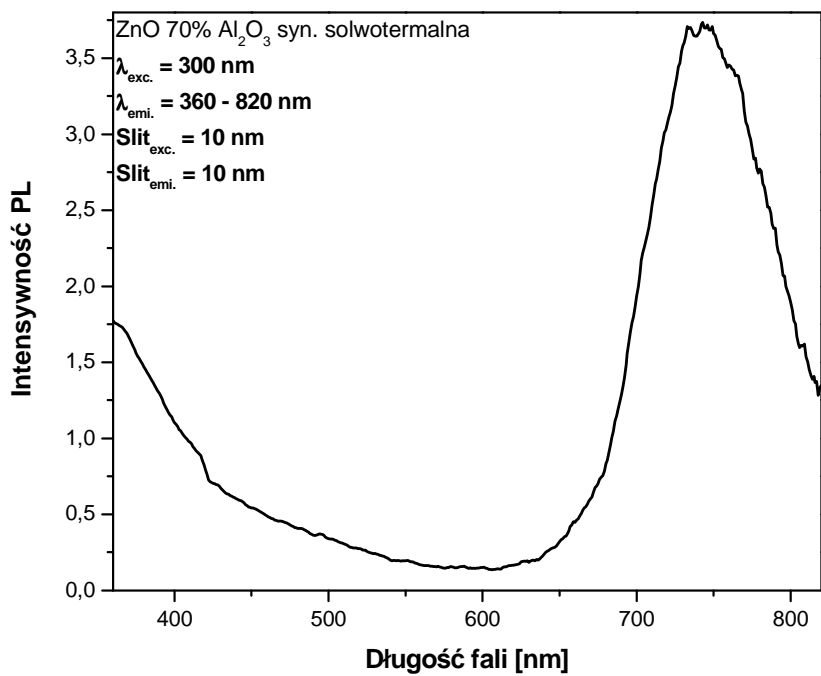


**C**



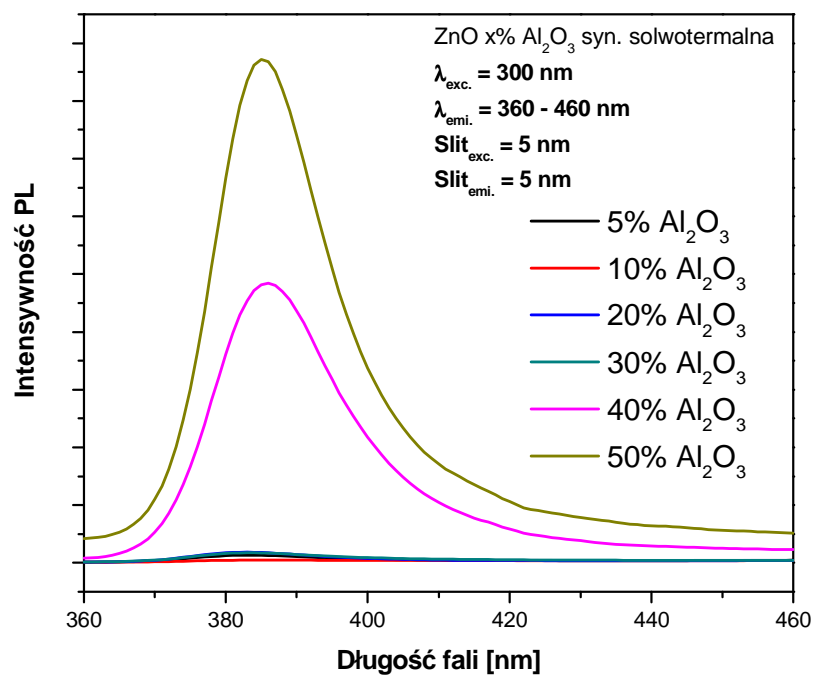


**D**

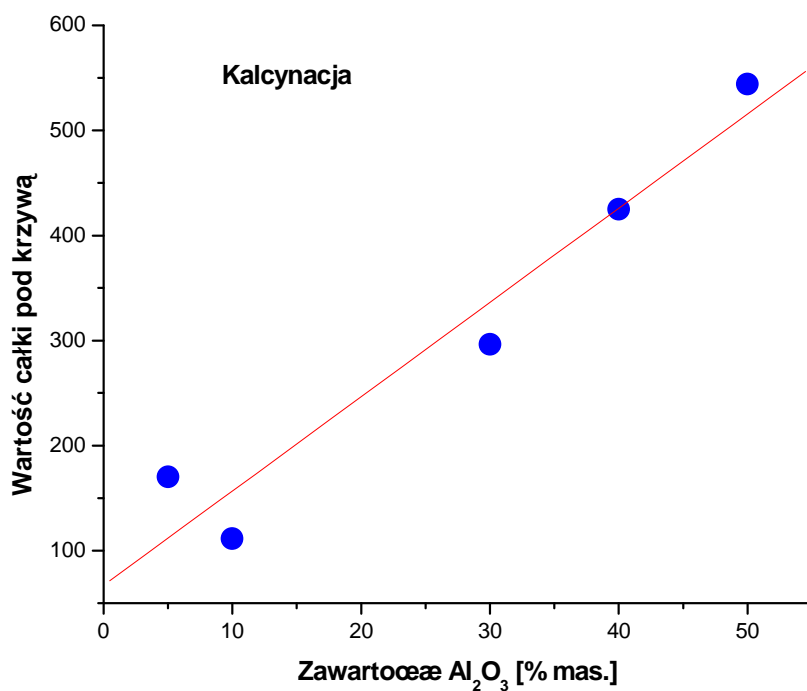


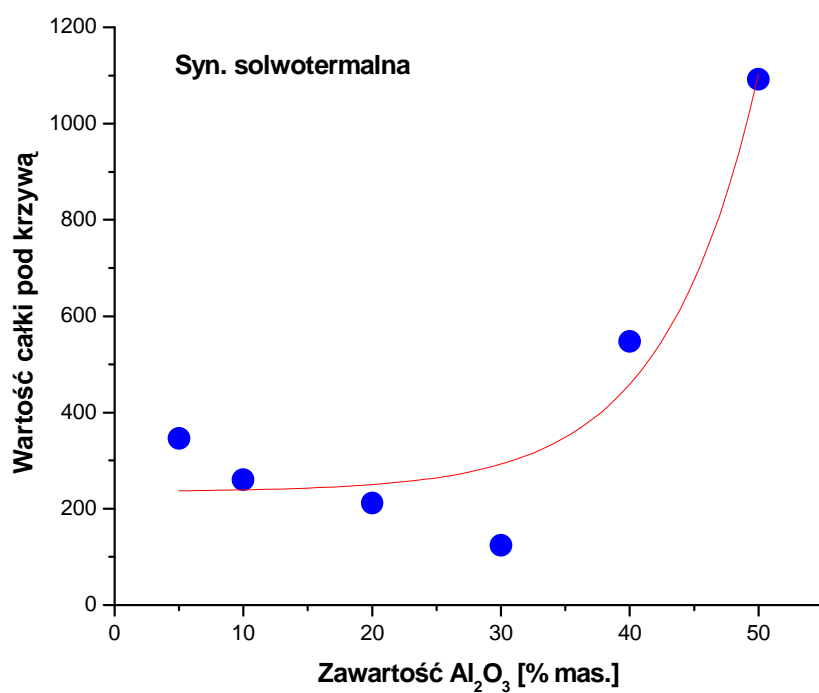
**E**

**Rysunek 95.** Widma fotoluminescencji czystego ZnO i dotowanego Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – syn. solwotermalna.

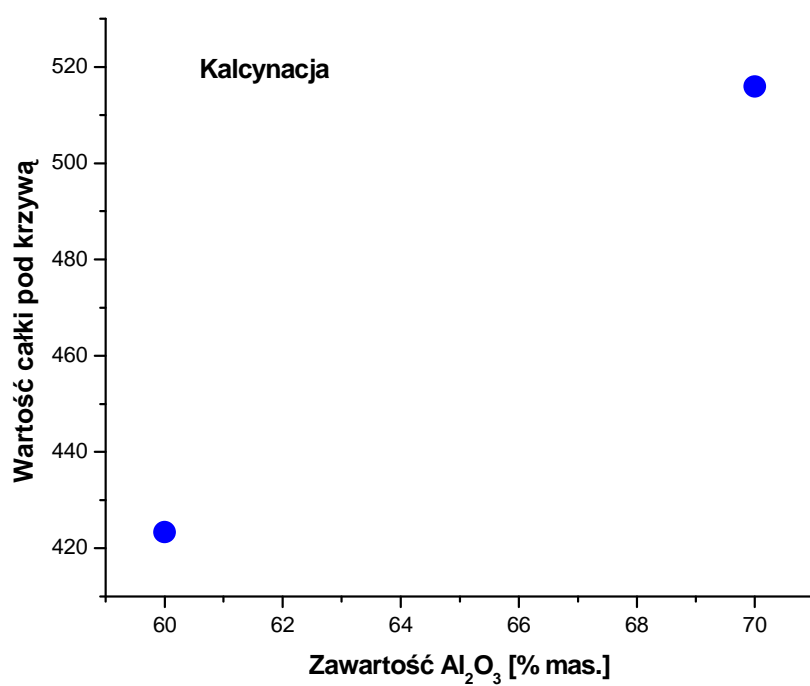


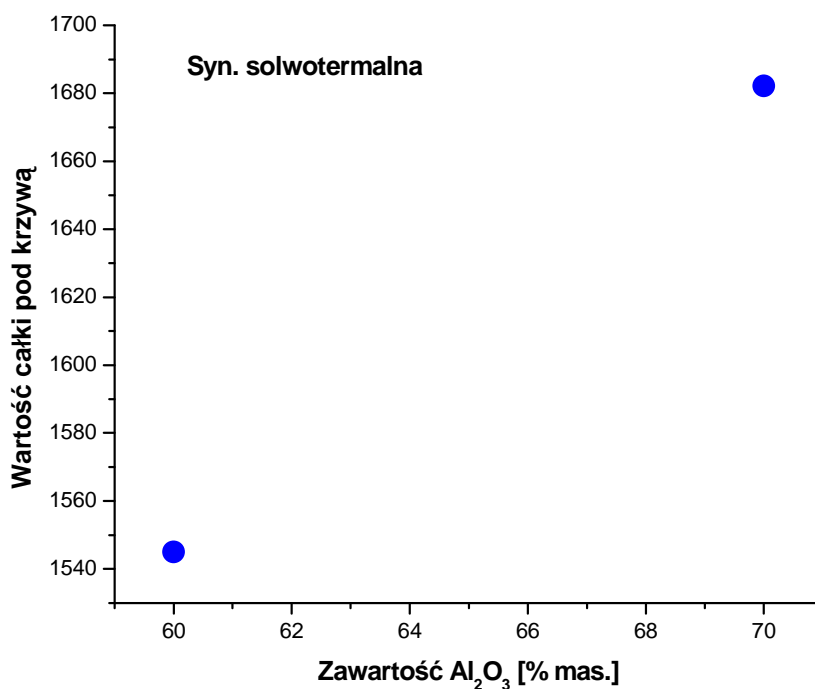
**Rysunek 96.** Zależność intensywności fotoluminescencji w obszarze UV ZnO dotowanego Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – synteza solwotermalna.





**Rysunek 97.** Zależność intensywności świecenia od zawartości domieszki.





**Rysunek 98.** Zależność intensywności świecenia od zawartości domieszki.

Intensywność świecenia próbek w zależności od zawartości domieszki w próbkach określono na podstawie obliczonych wartości pod krzywą. Intensywność świecenia w próbkach z obu metod rośnie wraz ze wzrostem zawartości domieszki. Wyliczone wartości pokazują, że próbki otrzymane podczas syntezy solwotermalnej posiadają większą intensywność świecenia od próbek kalcynowanych. Wyniki przedstawiono na rysunkach 97 i 98.

#### 2.6.4. Podsumowanie

W próbkach ZnO domieszkowanych tlenkiem glinu otrzymanymi metodą solwotermalną oraz kalcynacji stwierdzono występowanie nanokrystalicznego tlenku cynku oraz dodatkowej fazy spinelu ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Próbki otrzymane w wyniku syntezy solwotermalnej charakteryzuje wyższa powierzchnia właściwa, niższa gęstość i mniejsza aglomeracja od próbek kalcynowanych. Na widmach fotoluminescencji zaobserwowano dwie emisje fotonów przy długości fali 387 i około 650 nm. Intensywność pików w obszarze UV rośnie wraz ze wzrostem zawartości tlenku glinu w

próbkach otrzymanych w obu metodach. Intensywność świecenia w próbkach z obu metod rośnie wraz ze wzrostem zawartości domieszki. Próbki otrzymane podczas syntezy solwotermalnej wykazują większą intensywność świecenia od próbek kalcynowanych.

## **Wnioski:**

1. Nanokrystaliczny tlenek cynku dotowany tlenkami metali przejściowych oraz glinem i tlenkiem glinu można otrzymać zarówno tradycyjną metodą współstrącania i kalcynacji, jak również metodą solwotermalną.
2. W trakcie syntez w próbkach powstawały dodatkowe związki tlenkowe i spinelowe złożone z tlenku cynku i domieszki.
3. Metodą współstrącania można otrzymywać znacznie większe ilości materiału i łatwiej zwiększyć skalę procesu, natomiast zastosowanie metody solwotermalnej umożliwia otrzymanie próbek o bardziej jednorodnej morfologii.
4. Próbki otrzymane metodą solwotermalną w większości przypadków miały wyższe powierzchnie właściwe, niższe gęstości i mniejszą aglomerację od próbek kalcynowanych.
5. Mniejsza gęstość próbek otrzymanych metodą solwotermalną związana jest z obecnością grup wodorotlenowych na powierzchni.
6. Właściwości magnetyczne próbek nanokrystalicznego tlenku cynku dotowanego tlenkami metali przejściowych zależą od rodzaju i stężenia domieszki.
7. Próbki otrzymane metodą solwotermalną domieszkowane tlenkiem żelaza, manganu i kobaltu posiadają właściwości para i superparamagnetyczne.
8. Próbki otrzymane podczas współstrącania i kalcynacji domieszkowane tlenkiem żelaza, manganu i kobaltu posiadają właściwości szkła spinowego oraz para i superparamagnetyczne.
9. Próbki nanokrystalicznego tlenku cynku domieszkowanego glinem, tlenkiem glinu lub tlenkiem manganu wykazują właściwości luminescencyjne.
10. Dodatek do próbek tlenku glinu powoduje wzrost intensywności świecenia.
11. Dodatek do próbek tlenku manganu powoduje spadek intensywności świecenia.
12. Próbki otrzymane metodą solwotermalną domieszkowane tlenkiem glinu wykazują większy wzrost intensywności świecenia od próbek kalcynowanych.

## Spis publikacji:

1. W. Arabczyk, U. Narkiewicz, Z. Lendzion-Bielun, D. Moszynski, I. Pełech, E. Ekiert, M. Podsiadły, R. Pelka, R. Jedrzejewski, D. Sibera, *Utilization of spent iron catalyst for ammonia synthesis*, Polish Journal of Chemical Technology **9**, 108 (2007).
2. U. Narkiewicz, D. Sibera, I. Kuryliszyn-Kudelska, L. Kilanski, W. Dobrowolski, N. Romcevic, *Synthesis by wet chemical method and characterization of nanocrystalline of ZnO doped with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Acta Physica Polonica A **113**, 1695 (2008).
3. N. Romcevic, R. Kostic, M. Romcevic, B. Hadzic, I. Kuryliszyn-Kudelska, W. Dobrowolski, U. Narkiewicz and D. Sibera, *Raman Scattering from ZnO(Fe) Nanoparticles*, Acta Physica Polonica A **114**, 1221 (2008).
4. D. Sibera, U. Narkiewicz, N. Guskos and G. Żołnierkiewicz, *The preparation and EPR study of nanocrystalline ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*, Journal of Physics: Conference Series **146**, 012014 (2009).
5. R. Kostić, N. Romcević, M. Romcević, B. Hadzić, R. Rudolf, I. Kuryliszyn-Kudelska, W. Dobrowolski, U. Narkiewicz and D. Sibera, *Low-Frequency Raman Scattering from ZnO(Fe) Nanoparticles*, Acta Physica Polonica A, **116**, 65 (2009).
6. D. Sibera, R. Jedrzejewski, J. Mizeracki, A. Presz, U. Narkiewicz and W. Łojkowski, *Synthesis and characterization of ZnO doped with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — hydrothermal synthesis and calcination process*, Acta Physica Polonica A, **116**, S-133 (2009).
7. D. Sibera, J. Kaszewski, D. Moszyński, E. Borowiak-Paleń, W. Łojkowski, U. Narkiewicz, *ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO nanoparticles obtained by coprecipitation route, XPS and TEM study*, Physica Status Solidi C, **7**, 1420 (2010).
8. N. Guskos, G. Żołnierkiewicz, J. Typek, D. Sibera, U. Narkiewicz, *Magnetic resonance study of ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> system*, Reviews on Advanced Materials Science, **23**, 224 (2010).
9. N. Guskos, S. Glenis, G. Żołnierkiewicz, J. Typek, D. Sibera, J. Kaszewski, D. Moszynski, W. Łojkowski, U. Narkiewicz, *Magnetic study of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO nanocomposites*, Physica B **405**, 4054 (2010).
10. I. Kuryliszyn-Kudelska, W. D. Dobrowolski, Ł. Kilański, B. Hadzić, N. Romčević, D. Sibera, U. Narkiewicz, P. Dziawa, *Magnetic properties of nanocrystalline ZnO doped with MnO and CoO*, Journal of Physics: Conference Series, **200**, 072058 (2010).
11. N. Romcevic, R. Kostic, B. Hadzic, M. Romcevic, I. Kuryliszyn-Kudelska, W.D. Dobrowolski, U. Narkiewicz, D. Sibera, *Raman scattering from ZnO incorporating Fe*

*nanoparticles: Vibrational modes and low-frequency acoustic modes*, Journal of Alloys and Compounds, **507**, 386 (2010).

**12.** D. Sibera, T. Strachowski, W. Łojkowski, U. Narkiewicz, T. Chudoba, R. Jędrzejewski, A. Majcher, A. Presz, *Nano-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – hydrothermal mw assisted synthesis in a stop-flow reactor and characterization*, Problemy Eksploatacji **4**, 91 (2010).

**13.** I. Kuryliszyn-Kudelska, B. Hadzic, D. Sibera, M. Romcevic, N. Romcevic, U. Narkiewicz, W. Dobrowolski, *Dynamic magnetic properties of ZnO nanocrystals incorporating Fe*, Journal of Alloys and Compounds, **509**, 3756 (2011).