

06;07

## Оптические свойства наночастиц $\gamma$ -оксида железа в матрице мезопористого оксида кремния

© М.В. Харламова, Н.А. Саполетова, А.А. Елисеев, А.В. Лукашин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: x-mari-mir@yandex.ru

В окончательной редакции 17 октября 2007 г.

Синтезированы наноконпозиты  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> путем пропитки мезопористого оксида кремния раствором наночастиц  $\gamma$ -оксида железа в гексане. Показано, что термическая обработка образцов в процессе синтеза влияет на оптические свойства получаемых наноструктур. Повышение температуры кристаллизации приводит к уменьшению энергий прямых и не прямых разрешенных переходов.

PACS: 78.67.-n

Оживленный интерес ученых к наноматериалам, проявляемый в последние несколько лет, связан, в первую очередь, с заметным изменением физических свойств веществ при переходе в нанокристаллическое состояние [1]. Например, уменьшение размера частиц полупроводника приводит к заметному увеличению ширины запрещенной зоны и увеличению общей энергии оптических переходов (синий сдвиг края полосы поглощения) [2]. В связи с этим особое внимание привлекает исследование влияния размеров и геометрической анизотропии полупроводниковых наночастиц на их физические свойства. Одной из наиболее интересных полупроводниковых систем является  $\gamma$ -оксид железа, имеющий в объемном состоянии ширину запрещенной зоны 2.2 eV, благодаря возможности применения в качестве элементов нелинейных оптических схем, оптических сенсоров, а также магнитооптических функциональных компонентов запоминающих устройств [3].

Использование свободных наночастиц затруднено из-за их метастабильности, склонности к агрегации и быстрому разрушению структуры [4]. Возможным решением этих проблем является подход, связанный с синтезом анизотропных магнитных наночастиц, заключенных в химически инертную матрицу, например в мезопористый оксид кремния.

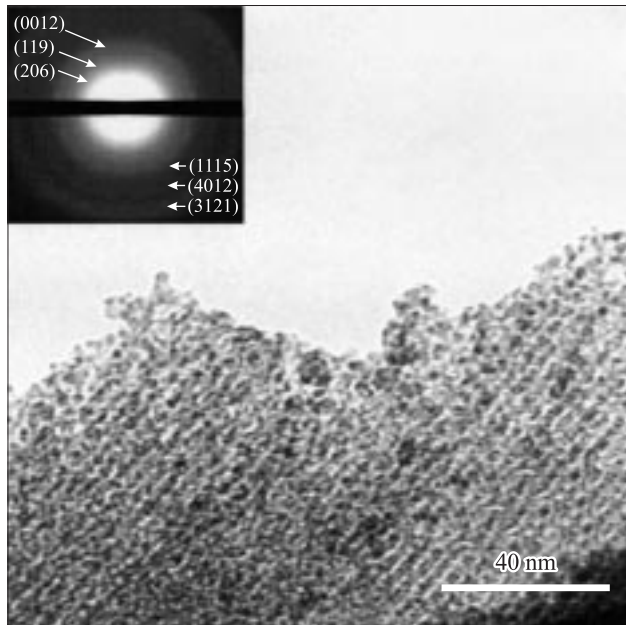
Способы получения нанокompозитов можно условно разделить на две группы [5]: методы, основанные на непосредственном формировании наноструктур в объеме матрицы в процессе химической модификации, и методы, основанные на получении свободных наночастиц с последующим их внедрением в матрицу. Вторая группа методов для получения нанокompозитов  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> ранее не использовалась. В связи с этим в данной работе проведен синтез наночастиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с их последующим внедрением в матрицу мезопористого оксида кремния путем пропитки и исследование свойств полученных нанокompозитов.

Наночастицы  $\gamma$ -оксида железа были синтезированы по методике, описанной в работе [6]. Получение нанокompозитов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> проводили путем пропитки мезопористого оксида кремния раствором наночастиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в гексане при перемешивании в течение трех часов. Интеркалированные матрицы отделяли с помощью фильтрования на бумажном фильтре, промывали гексаном, а затем высушивали на воздухе. Синтезированные образцы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> маркировали как SBA-15-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а затем подвергали отжигу в токе воздуха в течение 3 часов при температурах 350–450°C и обозначали SBA-15-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-T, где T = 350, 400, 425, 450°C.

Спектры поглощения были получены на спектрофотометре Lambda 35 (Perkin Elmer) в интервале длин волн от 190 до 1100 nm. Изучение микроструктуры образцов проводили на просвечивающем электронном микроскопе Philips EM430ST. Метод атомной эмиссионной спектроскопии был реализован на оптическом эмиссионном спектрометре Optima 5300 DV (Perkin Elmer).

Микроструктура образца, полученного после пропитки мезопористого оксида кремния раствором  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в гексане и подвергнутого отжигу в токе воздуха при 400°C, представлена на рис. 1. На продольном сечении пористой структуры четко различимы темные частицы, находящиеся в светлой матрице. Средний диаметр наночастиц оксида железа, находящихся в порах оксида кремния, составляет 4.5 nm. Результаты электронной дифракции нанокompозитов свидетельствуют о том, что фазовый состав наночастиц, расположенных в порах SiO<sub>2</sub>, полностью отвечает  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Следует отметить, что по данным химического анализа в неотожженном нанокompозите содержится 4% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Для практического применения  $\gamma$ -оксида железа в качестве оптических функциональных компонентов важное значение имеют его электронные свойства. В связи с этим с целью исследования влияния



**Рис. 1.** Электронная микрофотография (просвечивающий режим) нанокompозита  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (образец SBA-15\_Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_400).

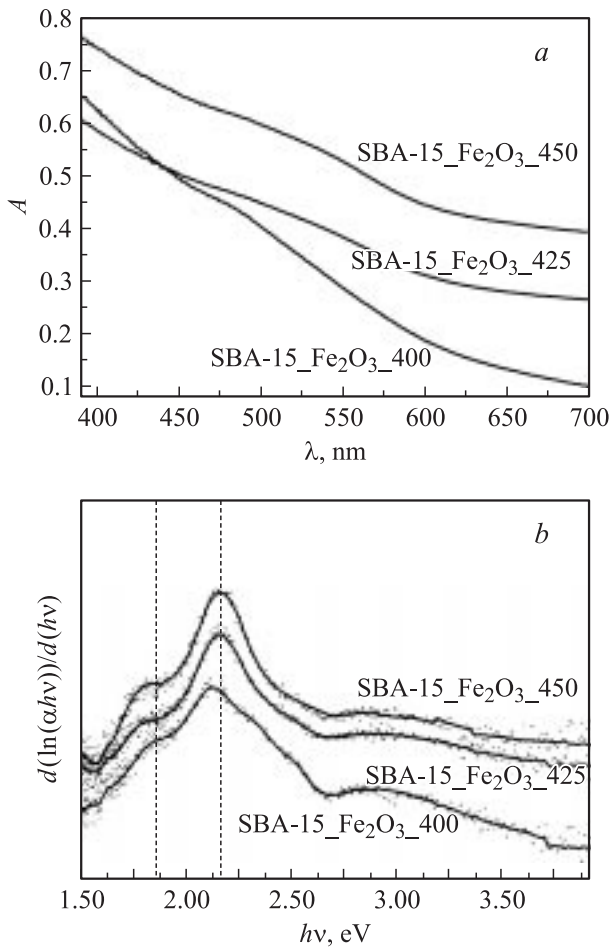
условий синтеза на полупроводниковые свойства наночастиц  $\gamma$ -оксида железа, расположенных в матрице мезопористого оксида кремния, было проведено исследование нанокompозитов  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> методом спектроскопии диффузного отражения в УФ и видимой области.

Зависимость коэффициента оптического пропускания ( $A$ ) от длины волны излучения ( $\lambda$ ) представлена на рис. 2, а.

В общем виде взаимосвязь между шириной запрещенной зоны полупроводника ( $E_g$ ), коэффициентом поглощения ( $\alpha$ ) и частотой излучения ( $\nu$ ) может быть выражена уравнением

$$\alpha = \sum_i \alpha_i = \sum_i \frac{A_i (h\nu - E_{gi})^{m_i}}{h\nu}, \quad (1)$$

где  $h$  — постоянная Планка, а величины  $A_i$ ,  $E_{gi}$  и  $m_i$  соответствуют коэффициенту пропускания, энергии и природе оптического перехода с



**Рис. 2.** Данные спектрофотометрии в УФ- и видимой областях для нанокм-позитов SBA-15- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-T в координатах A от  $\lambda$  (a) и  $d(\ln(\alpha hv))/d(hv)$  от  $h\nu$  (b).

коэффициентом поглощения  $\alpha_i$  [7]. Степенной показатель  $m_i$ , зависящий от природы перехода, может быть равен 1/2, 3/2, 2 или 3 для прямых разрешенных, прямых запрещенных, не прямых разрешенных и не прямых запрещенных переходов соответственно.

Уравнение (1) для каждого значения величин  $m$  и  $E_g$  можно записать в виде

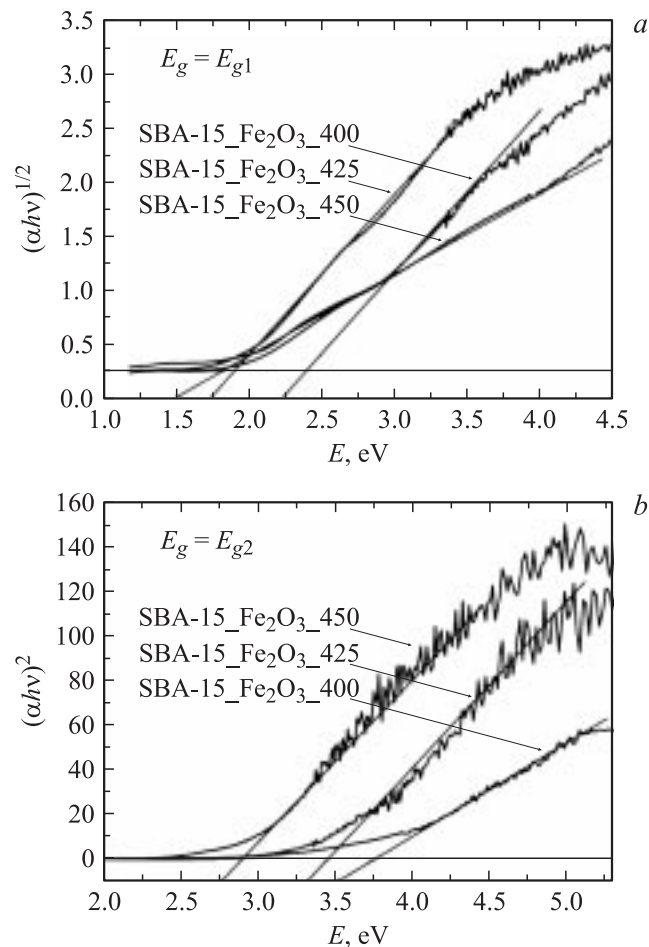
$$\frac{d(\ln(\alpha hv))}{d(hv)} = \frac{m}{hv - E_g}, \quad (2)$$

где  $m = m_i$  и  $E_g = E_{gi}$ . С учетом данного выражения спектры поглощения были перестроены в координатах  $d(\ln(\alpha hv))/d(hv)$  от  $hv$  (рис. 2, *b*).

В общем виде в этом случае оценку величины запрещенной зоны проводили по положению максимума спектра, т.е. по положению пика, соответствующего переходу электрона в зону проводимости. Наличие двух максимумов на полученных графиках свидетельствует о присутствии двух переходов в энергетическом спектре системы.

Учитывая уравнение (1), запишем экспериментальную величину коэффициента поглощения как сумму  $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$ , где  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — коэффициенты поглощения для двух типов электронных переходов. Тогда значения показателя  $m_i$  для каждого из переходов можно вычислить по наклону линейного участка спектра поглощения в координатах  $\ln(\alpha_i hv)$  от  $\ln(E_{gi} - hv)$  [8]. Значения  $m_1$  первого перехода для всех нанокomпозитов, полученных в результате отжига при различных температурах в токе воздуха, оказались близки к 2 (непрямой разрешенный переход), а значения  $m_2$  второго перехода — к 0.5 (прямой разрешенный переход) (см. таблицу). Таким образом, все наблюдаемые на образцах  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> переходы являются разрешенными, и природа перехода не зависит от условий получения соответствующего нанокomпозита. Первый пик (энергия  $E_{g1}$ ) возникает при переходе электрона с ядра на молекулы оксида кремния, близкие к внутренней поверхности каналов матрицы и формированию экситонной пары, в которой дырка находится в центре ядра, а электрон локализуется на приповерхностных уровнях частицы. Тогда максимум, отвечающий переходу с большей энергией ( $E_{g2}$ ), может быть приписан к образованию электрон-дырочной пары в пределах ядра частицы.

Для расчета точных величин энергий прямых и непрямых переходов (обозначенные выше как  $E_{g1}$  и  $E_{g2}$ ) спектры для образцов были перестроены в координатах  $hv$  от  $(\alpha hv)^m$ , где  $n = 1/2$  или 2 соответственно (рис. 3, *a* и *b*) [9]. При этом энергия перехода определялась путем экстраполяции линейного участка графика на ось энергий. Вычисленные величины энергетических переходов  $E_{g1}$  и  $E_{g2}$  приведены в таблице. Полученные значения ширины запрещенной зоны для первого перехода  $E_{g1}$  характеризуются смещением в сторону меньших величин



**Рис. 3.** Расчет энергий прямых (a) и непрямых (b) разрешенных переходов электронов из валентной зоны в зону проводимости для образцов SBA-15- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-T.

относительно объемного  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что указывает на возникновение в запрещенной зоне уровней с высокой плотностью состояний, обусловленное координацией оксида железа приповерхностными молекулами оксида кремния. Появление внутрищелевых состояний приводит к

Расчет ширины запрещенной зоны для прямых и непрямых разрешенных переходов для образцов SBA-15- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-T и диаметра наночастиц  $\gamma$ -оксида железа по данным оптической спектроскопии

Название образца	Ширина запрещенной зоны, eV		Значение $m_i$ ( $E_g = E_{gi}$ )		Средний диаметр наночастиц, nm
	$E_{g1}$	$E_{g2}$	$m_1$	$m_2$	
SBA-15_Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _400	2.23	3.51	0.46	2.08	4.2
SBA-15_Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _425	1.75	3.29	0.52	2.02	4.8
SBA-15_Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _450	1.49	2.76	0.57	1.96	5.3

уменьшению эффективной ширины запрещенной зоны. Величины энергий второго перехода  $E_{g2}$ , соответствующего образованию электрон-дырочной пары в пределах ядра частицы оксида железа, в общем случае смещаются в сторону больших величин относительно значений для объемного материала, соответствуя так называемому „синему“ сдвигу. Поскольку именно второй переход характерен для свободных, не заключенных в матрицу наночастиц оксида железа, то применение величин  $E_{g2}$  для расчетов позволяет наиболее точно оценить средний размер наночастиц. Вычисления были проведены по формуле для синего сдвига края полосы поглощения относительно объемного материала ( $E_g(\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3) = 2.2 \text{ eV}$ ) [10]:

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{eff} R^2},$$

где  $m_{eff}$  — эффективная масса экситона, для  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $m_{eff} = 0.335 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ ,  $R$  — радиус наночастицы,  $E_g$  — разница между запрещенной зоной для объемного образца и синтезированного в порах мезопористого оксида кремния (см. таблицу).

Тенденция уменьшения энергий вторых разрешенных переходов  $E_{g2}$  при повышении температуры обработки свидетельствует об увеличении размеров частиц, находящихся в порах, что полностью согласуется с моделью локализации экситона в наночастице [11]. Действительно, при повышении температуры кристаллизации увеличивается фактор геометрической анизотропии наночастиц, находящихся в матрице, следствием этого является уменьшение энергии, необходимой для перехода

электрона из валентной зоны в зону проводимости. По мере укрупнения частиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , происходящего при увеличении температуры отжига, энергии электронных переходов приближаются по величине к известному для объемного материала  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  значению 2.2 eV: происходит уменьшение ширины запрещенной зоны  $E_{g2}$  от 3.51 до 2.76 eV.

Таким образом, методом внедрения наночастиц  $\gamma$ -оксида железа в матрицу мезопористого оксида кремния получены нанокомпозиты  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . Для каждого из нанокомпозитов, полученных при различных температурах кристаллизации, было установлено присутствие прямого и непрямого разрешенных переходов в энергетическом спектре системы. Показано, что при повышении температуры отжига происходит уменьшение общей энергии оптических переходов.

## Список литературы

- [1] *Volokitin Y., Sinzig J., Dejongh L.J., Schmid G.* // Nature. 1996. V. 384. P. 621.
- [2] *Efros A.L., Rosen M.* // Ann. Rev. Mater. Sci. 2000. V. 30. P. 475.
- [3] *Mikhaylova M., Kim D.K., Bobrysheva N., Osmolowsky M.* // Langmuir. 2004. V. 20. P. 247.
- [4] *Murray C.B., Kagan C.R., Bawendi M.G.* // Science. 1995. V. 270. P. 1335.
- [5] *Jin X.H., Gao L.* // Inorg. Mater. 2001. V. 16. P. 200.
- [6] *Kim J.M., Han Y.J., Bradley F.* // Chem. Commun. 2000. V. 41. P. 2437.
- [7] *Park J., Lee E., Hwang N., Kang M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. P. 2872.
- [8] *Chakrabarti S., Ganguli D., Chaudhuri S.* // Physica E. 2004. V. 24. P. 333.
- [9] *Konoshi Y., Kawamura T., Asai S.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1993. V. 32. P. 2888.
- [10] *Brus L.E.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 79. P. 5566.
- [11] *Beecroft L.L., Ober C.K.* // Chem. Mat. 1997. V. 9. P. 1302.