

## ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИКА, ЭЛЕКТРОНИКА, НАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 546.47-31:535.215+621.383

**Вакалов Дмитрий Сергеевич, Валухов Дмитрий Петрович,  
Бондаренко Евгений Алексеевич, Марьяна Ульяна Андреевна**

### ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНОГО ZnO, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

*Исследованы люминесцентные свойства наноразмерного оксида цинка, полученного золь-гель методом. Определен тип и энергетическое положение собственных дефектов, участвующих в процессах люминесценции и фотопроводимости.*

*Ключевые слова: люминесценция, фотопроводимость, ZnO, наночастицы, золь-гель метод.*

**Vakalov Dmitri Sergeevich, Valukhov Dmitri Petrovich,  
Bondarenko Eugenie Alekseevich, Maryina Ul'jana Andreevna**  
**THE STUDY OF LUMINESCENT PROPERTIES OF NANOSIZED ZnO  
 SYNTHESIZED BY SOL-GEL TECHNIQUE**

*Luminescent properties of nanosized zinc oxide synthesized by sol-gel technique were investigated. Type and energy level position of the intrinsic defects involved in luminescence and photoconductivity processes were determined.*

*Key words: luminescence, photoconductivity, ZnO, nanoparticles, sol-gel technique.*

В последние годы наблюдается интерес к исследованию люминесцентных свойств наноматериалов и, в частности, наночастиц оксида цинка. Основными объектами исследования в этой области являются тонкие дисперсные пленки и наноразмерные порошки ZnO, полученные различными методами. Однако для получения тонкопленочных структур необходимо подобрать соответствующую подложку, которая может оказывать влияние на свойства нанесенной пленки. Также возможно возникновение различных дефектов или разного рода деформационных напряжений [1], связанных с процессами роста, что может повлиять на люминесцентные свойства пленок оксида цинка. При исследовании порошковых структур таких затруднений, как правило, не возникает. Кроме того, существует перспектива использования ZnO в качестве материала для электролюминесцентных излучателей [2], что делает более приоритетной задачу по исследованию свойств наноразмерных порошков оксида цинка.

#### Эксперимент

Синтез наноразмерного ZnO осуществлялся золь-гель способом по методике, описанной в работе [3]. Полученные гели подвергались термической обработке (при 125 °С, 225 °С и 400 °С – образцы 1, 2 и 3, соответственно), в результате чего происходило образование наночастиц в виде порошка. Измерение оптических, люминесцентных и фотоэлектрических спектральных характеристик производилось на автоматизированной установке для исследования свойств дисперсных материалов по методикам, представленным в работах [4, 5]. Размеры частиц определялись с помощью спектров малоуглового рентгеновского рассеяния, измеренных на установке «МИНИЛАБ – 6». Проведение измерений и подготовка образцов осуществлялись согласно требованиям [6].

#### Результаты и их обсуждение

Ширина запрещенной зоны ( $\Delta E_g$ ) наноразмерного ZnO была определена в результате анализа спектров диффузного отражения (рис. 1а), измеренных для отдельных образцов. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Основные характеристики наноразмерного ZnO, полученного методом золь-гель

№ образца	$t_{\text{обр.}}$ , С	$\Delta E_g$ , эВ	Средний размер частиц, нм
Образец 1	125	3,45	12
Образец 2	225	3,29	30
Образец 3	400	3,27	38

Смещение края поглощения, наблюдаемое в спектрах диффузного отражения с ростом температуры обработки, связано с увеличением размера наночастиц ZnO, может быть обусловлено квантово-размерным эффектом [3, 7]. Для всех полученных образцов была обнаружена краевая люминесценция (рис. 1б), наличие которой в ZnO объясняется возникновением излучательной рекомбинации свободных экситонов [8]. При увеличении температуры обработки наблюдается смещения максимума спектра люминесценции в длинноволновую область, что также свидетельствует об уменьшении ширины запрещенной зоны. Следует отметить, что положение пика люминесценции энергетически совпадает со значениями  $\Delta E_g$ , полученными при анализе спектров диффузного отражения.

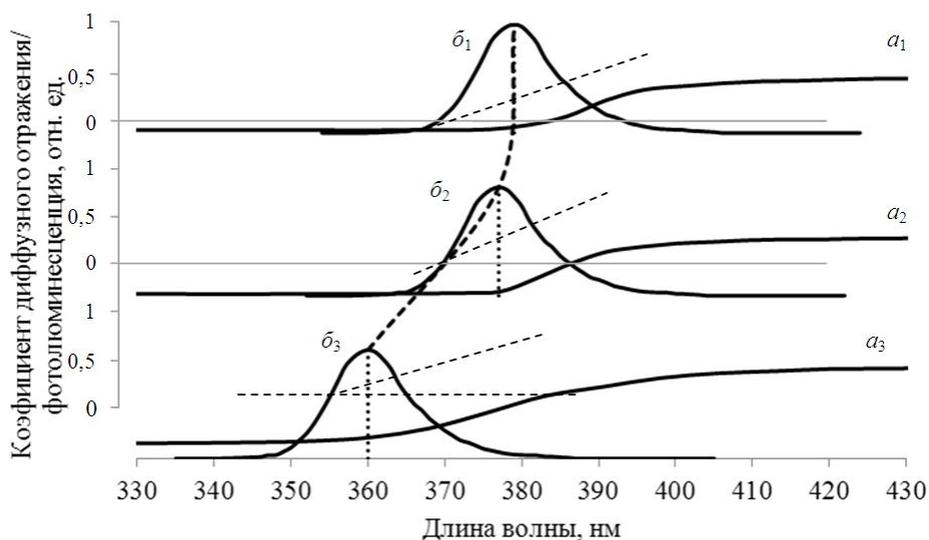


Рис. 1. Спектры диффузного отражения ( $a_1, a_2, a_3$ ) и краевой люминесценции ( $b_1, b_2, b_3$ ) наноразмерного ZnO, где индексы соответствуют номеру образца (см. табл. 1)

Измерение «видимой» люминесценции осуществлялось при возбуждении квантами излучения с энергией, равной ширине запрещенной зоны соответствующего образца. Как видно из рис. 2, полученные спектры имеют неэлементарную форму и могут быть разложены на отдельные гауссовы составляющие. Разложение осуществлялось с помощью программного обеспечения Microcal Origin.

Для всех образцов спектры люминесценции состоят из двух элементарных полос (обозначенных на рис. 2 цифрами 1 и 2, соответственно), при этом наблюдается изменение величины вклада и положения максимумов отдельных полос с увеличением температуры обработки. Все основные характеристики люминесцентных полос наноразмерного оксида цинка представлены в табл. 2.

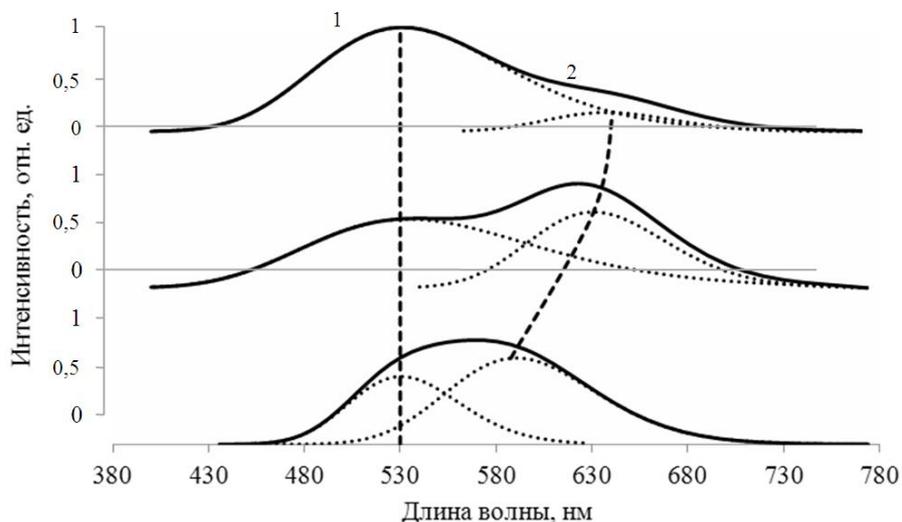


Рис. 2. Спектры люминесценции наноразмерного ZnO при возбуждении в область фундаментального поглощения

Максимум люминесцентной полосы 1 расположен на длине волны 530 нм, а относительный вклад этой полосы увеличивается с ростом температуры обработки. Для полосы 2 наблюдается уменьшение ее относительного вклада с увеличением температуры обработки, при этом положение максимума этой полосы смещается в длинноволновую область. Следует отметить, что смещение максимума люминесцентной полосы 2 происходит пропорционально уменьшению ширины запрещенной зоны и является следствием эффекта размерного квантования.

Таблица 2

Основные характеристики люминесцентных полос наноразмерного ZnO

№ образца	$E_{\text{возб.}}$ , эВ	$\lambda_{\text{возб.}}$ , нм	№ полосы	$\lambda_{\text{люм.}}$ , нм	Относительный вклад
Образец 1	3,45	359	1	530	0,65
			2	587	0,83
Образец 2	3,29	376	1	530	0,66
			2	635	0,73
Образец 3	3,27	378	1	530	1
			2	642	0,18

Что касается дефектной ситуации, то логично предположить, что преобладающими должны быть дефекты с низкой энергией образования, т. к. возникновение наночастиц ZnO происходит на стадии образования геля. Такими дефектами являются вакансии цинка  $V_{\text{Zn}}$  и кислорода  $V_{\text{O}}$  [9]. Поскольку термическая обработка производилась в воздушной атмосфере, то концентрация кислородных вакансий с ростом температуры должна уменьшаться за счет заполнения вакантных кислородных мест адсорбированными атомами кислорода. Одновременно должна увеличиваться концентрация вакансий цинка, за счет выхода металлических ионов на поверхность, что в некоторых случаях приводит к образованию металлической фазы, которая придает порошкам серый цвет [10]. Таким образом, можно предположить, что люминесцентная полоса 1 связана с вакансиями цинка, а полоса 2 – с вакансиями кислорода. Кроме того, при температурах обработки выше 200 °С можно ожидать возникновения и других дефектов, например, таких как междоузельные атомы кислорода  $O_i$  или цинка  $Zn_i$ .

Для выявления отдельных центров рекомбинации были проведены одновременные измерения спектральных характеристик фотовозбуждения и фотопроводимости наноразмерного ZnO. Измерение спектров фотовозбуждения осуществлялось при регистрации люминесцентного излучения в максимумах полос 1 и 2 (см. табл. 2) соответствующих образцов. На рис. 3б представлены спектры возбуждения, измеренные при  $\lambda_{\text{люм.}} = 530$  нм (полоса 1), т. к. спектры возбуждения полосы 2 оказались идентичны.

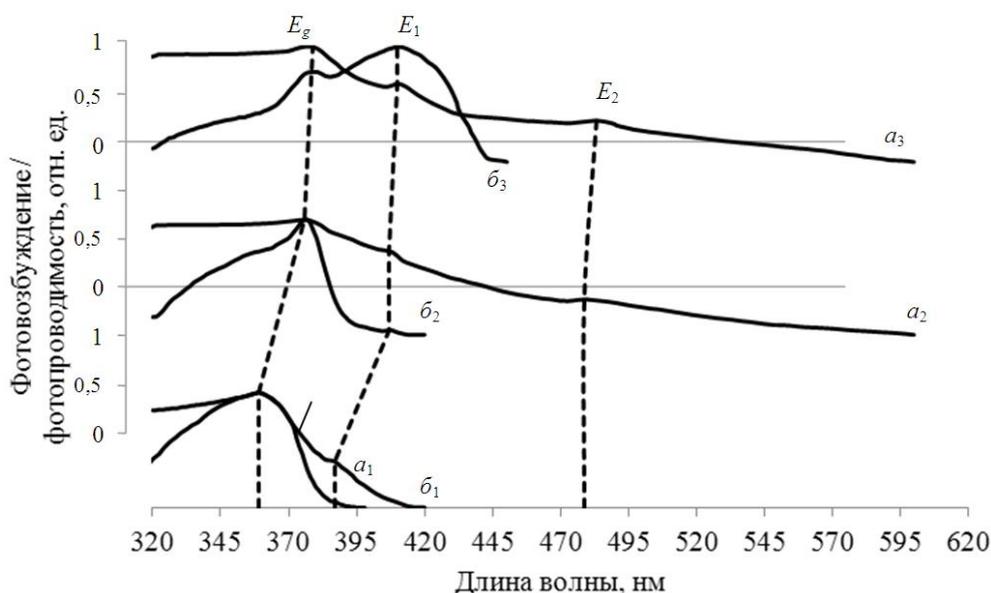


Рис. 3. Спектры фотопроводимости ( $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ) и фотовозбуждения ( $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$ ) наноразмерного ZnO, где индексы соответствуют номеру образца (см. табл. 1)

Как видно из рисунков, на спектрах фотопроводимости и фотовозбуждения всех образцов наблюдаются характерные пики  $E_g$  и  $E_1$ , кроме того, на спектрах фотопроводимости образцов 2 и 3 в области 470 – 490 нм наблюдается пик  $E_2$ . С ростом температуры обработки положение этих пиков смещается в длинноволновую область, что, по всей видимости, связано с влиянием квантово-размерного эффекта. Очевидно, что пик  $E_g$  по своему положению (табл. 3) связан с электронными переходами зона-зона. Пики  $E_1$  и  $E_2$  по своим энергетическим характеристикам можно связать с  $V_{Zn}''$  и  $Zn_i$  [9, 11], соответственно. Как правило, именно эти дефекты отвечают за увеличение электропроводности (а, следовательно, и фотопроводимости) в ZnO.

Таблица 3

Основные характеристики спектров фотовозбуждения и фотопроводимости наноразмерного ZnO

№ образца	Пик						Относительная величина фотопроводимости
	$E_g$		$E_1$		$E_2$		
	нм	эВ	нм	эВ	нм	эВ	
Образец 1	359	3,45	387	3,2	–	–	0,17
Образец 2	376	3,29	407	3,04	479	2,58	0,19
Образец 3	378	3,27	410	3,02	484	2,56	1

Сравнение величины относительного вклада люминесцентных полос 1 и 2 с относительной величиной фотопроводимости (рис. 4) показало, что с ростом вклада  $V_{Zn}$  в фотопроводимость происходит увеличение интенсивности полосы 1, а также уменьшение интенсивности полосы 2 с ростом вклада  $Zn_i$ . Таким образом, очевидно, что люминесцентная полоса 1 действительно связана с цинковыми вакансиями. Междоузельный цинк, по всей видимости, является центром тушения люминесцентной полосы 2.

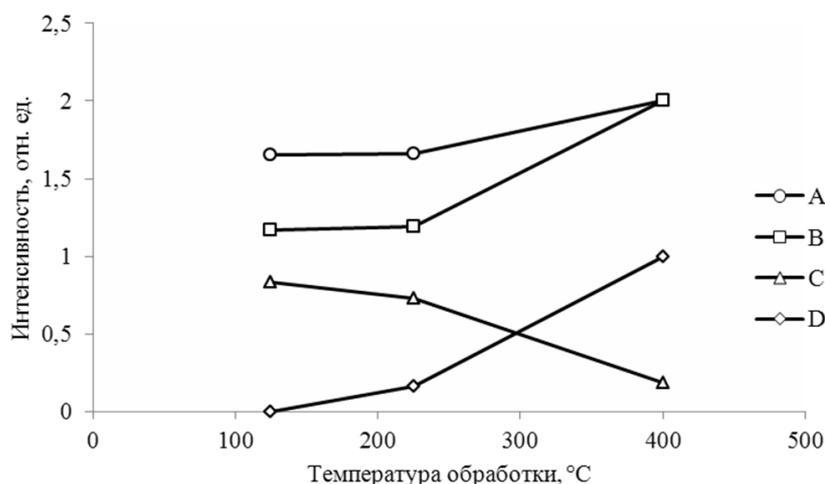


Рис. 4. Сравнение отдельного вклада люминесцентных полос с относительной величиной фотопроводимости наноразмерного ZnO: А и С – вклад люминесцентных полос 1 и 2, соответственно; В и D – относительный вклад в фотопроводимость  $V_{Zn}''$  и  $Zn_i$ , соответственно

Поскольку  $V_{Zn}$  являются глубокими акцепторами [9], можно утверждать, что люминесцентная полоса 1 реализуется в результате перехода  $E_c \rightarrow V_{Zn}$ . Близкое по значению (см. табл. 1) положение энергетического уровня было рассчитано авторами [12] для  $V_{Zn}'$ . Учитывая, что кислородные вакансии являются глубокими донорами [9], соответствующие им энергетические уровни должны быть расположены выше середины запрещенной зоны. Таким образом, люминесцентная полоса 2 может быть связана с вакансией кислорода в зарядовом состоянии  $2+ - V_O''$ . Энергетическое положение такого типа дефектов, теоретически рассчитанное в работе [9], хорошо коррелирует с полученными нами экспериментальными данными (см. табл. 1).

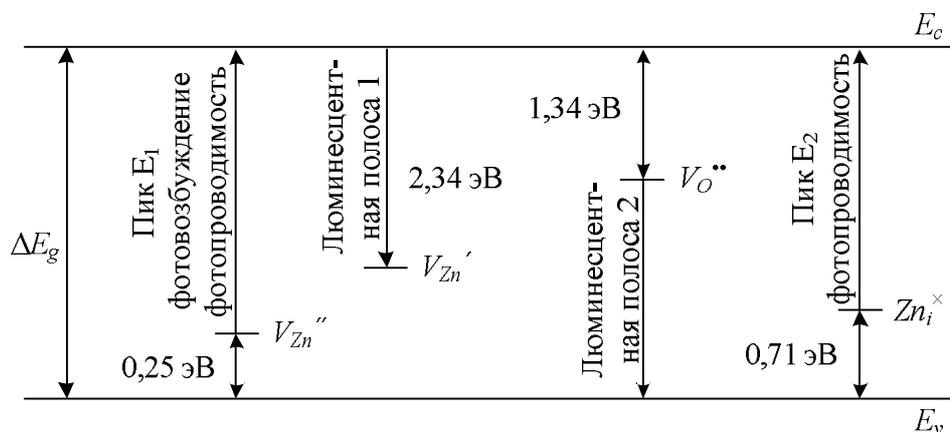


Рис. 5. Схема переходов, реализующиеся в процессах люминесценции и фотопроводимости

Таким образом, процессы фотолюминесценции и фотопроводимости в наноразмерном ZnO в общем виде можно охарактеризовать электронными переходами, схема которых представлена на рис. 5.

#### Заключение

Проведено исследование люминесцентных свойств наноразмерного ZnO, полученного методом золь-гель. В полученных образцах обнаружен квантово-размерный эффект, на что указывает смещение края поглощения и максимума краевой люминесценции в длинноволновую область. Кроме того, было показано, что спектр видимой люминесценции состоит из двух полос: коротковолновая связана с вакансиями цинка  $V_{Zn}'$ , длинноволновая – с кислородными вакансиями  $V_{O}''$ . Было показано, что положение энергетических уровней собственных дефектов в наноразмерном ZnO не изменяется относительно краев зон, вследствие чего наблюдается смещение длинноволновой полосы люминесценции с ростом температуры термообработки. Также было определено положение этих уровней и построена схема переходов, реализующихся в процессах люминесценции и фотопроводимости.

#### Литература

1. Characterization of biaxial stress and its effect on optical properties of ZnO thin films / Y. F. Li, B. Yao, Y. M. Lu et al // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 91. № 2. P. 021915–1 – 021915-3.
2. Hahn D., Nink R. Electroluminescence of zinc oxide // Physica status solidi (a). 1971. Vol. 4. № 1. P. K41–K44.
3. Эффект размерного квантования в наночастицах ZnO, полученных золь-гель методом / Д. С. Вакалов, С. О. Крандиевский, Д. П. Валухов [и др.] // Вестник СевКавГТУ. 2012. № 4(33). С. 11–15.
4. Вакалов Д. С., Крандиевский С. О., Михнев Л. В. Разработка установки для исследования люминесцентных и фотоэлектрических характеристик мелкодисперсных порошковых кристаллофосфоров // Вестник СевКавГТУ. 2011. № 4(29). С. 6–11.
5. Исследование фотопроводимости и фото-ЭДС мелкодисперсного  $SrTiO_3:Pr^{3+}, Al$  / Д. С. Вакалов, С. О. Крандиевский, А. А. Скоморохов [и др.] // Вестник СевКавГТУ. 2012. № 2(31). С. 10–12.
6. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматгиз, 1961. 654 с.
7. Brus L. E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state / L. E. Brus // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 80. № 9. P. 4403–4409.
8. Photoluminescence spectra of nano-structured ZnO thin films / Y. Feng, Y. Zhou, Y. Liu et al // J. Lumin. 2006. Vol. 119–120. P. 233–236.
9. Anderson J., Van de Walle C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor // Rep. Prog. Phys. 2009. Vol. 72. № 12. P. 126501.
10. Гурвич А. М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М.: Высшая школа, 1971. 336 с.
11. Механизм компенсации дырочной проводимости пленок ZnO:N / И. В. Рогозин, А. Н. Георгобиани, М. Б. Котляровский [и др.] // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. № 4. С. 440–448.
12. Lee C.-T. Fabrication methods and luminescent properties of ZnO materials for light-emitting diodes // J. Materials. 2010. Vol. 3. № 4. P. 2218–2259.