

НАНОСЕНСОРИ (ФІЗИКА, МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЯ)

NANOSENSORS (PHYSICS, MATERIALS, TECHNOLOGY)

PACS: 61.46.+w, 42.25.Bs, 07.07.Df

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.4.294626>

ПРИРОДА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ КОЛОЇДНИХ НАНОКРИСТАЛІВ ОКСИДУ ЦИНКУ

Ю. А. Ніцук, С. Ф. Гусейнова, Є. О. Мамоїленко, Я. І. Лепіх, Ю. Ф. Ваксман, Г. В. Коренкова

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, Одеса, Україна

E-mail: ndl_lepikh@onu.edu.ua

ПРИРОДА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ КОЛОЇДНИХ НАНОКРИСТАЛІВ ОКСИДУ ЦИНКУ

Ю. А. Ніцук, С. Ф. Гусейнова, Є. О. Мамоїленко, Я. І. Лепіх, Ю. Ф. Ваксман, Г. В. Коренкова

Анотація. Проведено дослідження оптичного поглинання та фотолюмінесценції люмінесценцію колоїдних нанокристалів оксиду цинку. Дослідження спектрів оптичного поглинання показало, що основними факторами, що визначають розмір нанокристалітів є концентрація прекурсорів та наявність стабілізаторів росту. Показано, що окрім добре дослідженої крайової та зеленої люмінесценції для нанокристалів оксиду цинку є притаманним ефективно випромінювання в синьо-блакитній та жовто-помаранчевій областях спектру. Встановлено, що випромінювання в видимій області спектру визначаються випромінювальними переходами в межах донорно-акцепторних пар, утворених власними дефектами.

Ключові слова: нанокристали ZnO, колоїдний синтез, оптичне поглинання, фотолюмінесценція, донорно-акцепторні пари, власні дефекти

NATURE OF ZINC OXIDE COLLOIDAL NANOCRYSTALS PHOTOLUMINESCENCE

Yu. A. Nitsuk, S. F. Huseynova, Ye. O. Mamoilenko, Ya. I. Lepikh, Yu. F. Vaksman, G. V. Korenkova

Abstract. Optical absorption and photoluminescence of colloidal zinc oxide nanocrystals were studied. The study of optical absorption spectra showed that the main factors determining the size of nanocrystallites are the concentration of precursors and the presence of growth stabilizers. It is

shown that, in addition to the well-studied edge and green luminescence, zinc oxide nanocrystals have effective emission in the blue-blue and yellow-orange regions of the spectrum. It was established that radiation in the visible region of the spectrum is determined by radiative transitions within donor-acceptor pairs formed by native defects.

Keywords: ZnO nanocrystals, optical absorption, photoluminescence, donor-acceptor pairs, native defects

ВСТУП

Нанокристали оксиду цинку привертають увагу дослідників завдяки великій ширині забороненої зони та сумісності з біологічними системами. Завдяки цим властивостям нанокристали ZnO використовуються в світлодіодах, УФ-лазерах, сонячних батареях, системах біомедицинської візуалізації, транспорту та антибактеріальної обробки.

В останні роки наноматеріали на основі оксиду цинку широко використовуються в якості люмінесцентних сенсорів іонів металів, небезпечних газів та біомолекул [1,2].

Основною перепоною для використання напівпровідникових нанокристалів в сенсоріці є залежність спектрального складу люмінесценції від розміру наночастинок. Це накладає обмеження на використання простих та дешевих методів колоїдного синтезу. Крім великої дисперсії колоїдних наночастинок іншим недоліком даного методу є неконтрольоване легування атомами прекурсорів.

В даній роботі зроблено спробу уникнення вказаних недоліків шляхом використання прекурсорів, які важко вбудовуються в ґратку оксиду цинку (SO_4 та К).

Використання запропонованої технології синтезу дозволило отримати ефективне видиме випромінювання, спектральне розташування якого не залежить від розмірів нанокристалів в діапазоні 3–16 нм.

Метою даної роботи є визначення природи центрів, відповідальних за видиме випромінювання нанокристалів оксиду цинку.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Досліджено нанокристали, отримані методом колоїдного синтезу. Джерелом іонів цинку був 10% водний розчин сульфату цинку,

а джерелом іонів кисню – 10% розчин гідроксиду калію виробництва компанії Merck. В якості стабілізатора росту наночастинок використовували 5% розчин желатину. Для дослідження оптичного поглинання та фотолюмінесценції на кварцові підкладки наносили плівки.

Дослідження оптичного поглинання та фотолюмінесценції проводили за допомогою монохроматора МДР-6 з двома дифракційними ґратками 2400 та 1200 штр/мм. Перша ґратка використовувалась в ультрафіолетовій області спектру, а друга – в видимій. В якості приймача світлового потоку використовувався фотопомножувач ФЕУ-100.

Для збудження фотолюмінесценції використовувався світлодіод з довжиною хвилі 290 нм.

Розмір наночастинок оцінювали за зсувом краю фундаментального поглинання в наближенні ефективних мас (табл.1) за формулою Вонга [3].

Таблиця 1

Результати розрахунків оптичного поглинання

№	ZnSO ₄ , КОН	Концентрація желатину	E _g , еВ	ΔE _g , еВ	R, нм
1	10%	5%	4.4	1.2	3.7
2	20%	5%	4.2	1.0	4.1
3	50%	5%	4.0	0.8	4.5
4	10%	0%	3.5	0.3	7.7
5	20%	0%	3.3	0.1	13

Результати розрахунків підтверджені дослідженнями скануючого електронного мікроскопу (СЕМ). На рис. 1 показано утворення нанокристалів ZnO розміром до 15 нм.

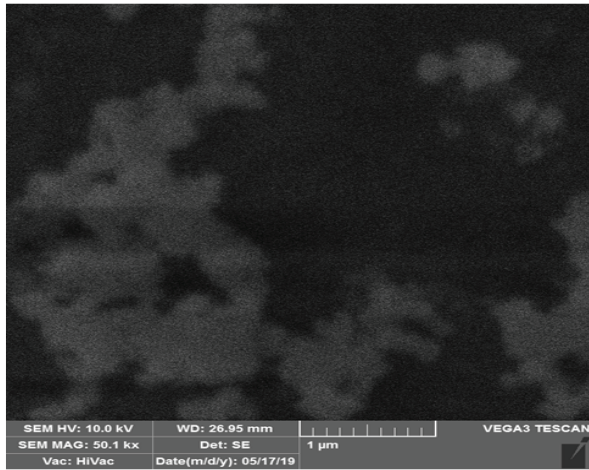


Рис. 1. СЕМ-зображення нанокристалів ZnO (зразок № 4).

ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНОГО ПОГЛИНАННЯ

Дослідження оптичного поглинання проводили в діапазоні довжин хвиль 370–800 нм. На рис. 2 наведено спектри поглинання нанокристалів ZnO в області краю фундаментального поглинання за наявності (а) та відсутності стабілізатора (б). В обох випадках встановлено, що зі збільшенням концентрації прекурсорів край поглинання зсувається в область менших енергій. Це пов'язано зі збільшенням розмірів нанокристалітів (табл.1). В більш низькоенергетичній області спектру будь-які особливості поглинання не виявлені.

ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ

Люмінесценція досліджуваних колоїдних нанокристалів аналізувалася в двох спектральних областях – ультрафіолетовій та видимій.

Спектри фотолюмінесценції в ультрафіолетовій області характеризуються трьома лініями випромінювання, розташування яких залежить від концентрації прекурсорів, тобто від ширини забороненої зони. В зразку № 1, ширина забороненої зони якого (4.4 eV) більша за енергію квантів збуджуючого випромінювання світлодіода (4.27 eV) фотолюмінесценція не збуджувалась.

В спектрах фотолюмінесценції зразків № 2 та № 3 (рис. 3) перші два максимуми лі-

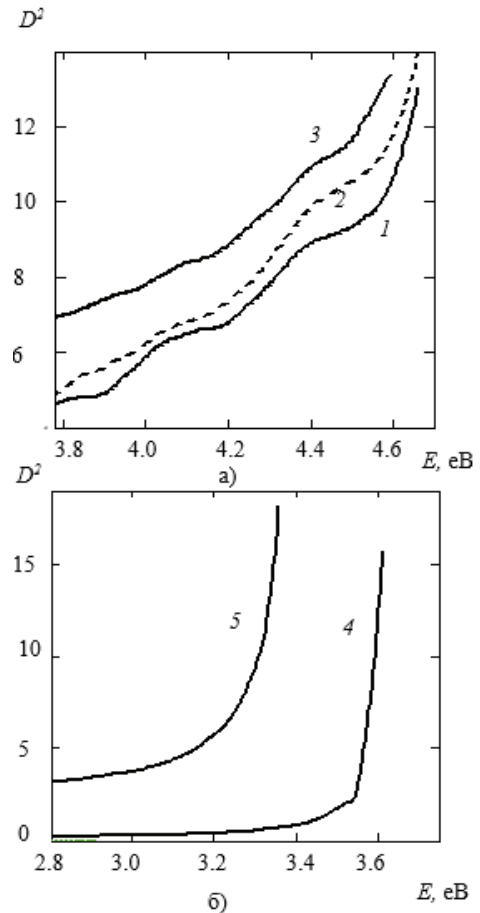


Рис. 2. Спектри оптичного поглинання нанокристалів ZnO. Зразки № 1 (1), № 2 (2), № 3 (3), № 4 (4), № 5 (5). $T_{вим} = 300$ К.

ній випромінювання співпадають з енергіями другої та третьої лінійних ділянок відповідних спектрів оптичного поглинання (рис. 2, а), що свідчить про їх екситонну природу.

Перші лінії випромінювання (3.8 eV та 3.6 eV), відповідно, можуть бути пов'язані з екситонами, зв'язаними з нейтральними донорами. Таким донором, згідно [4], може бути міжвузельний атом цинку Zn_i^0 , з глибиною залягання 0.40 eV від зони провідності. Другі лінії випромінювання на 3.64 та 3.44 eV, відповідно, можуть бути пов'язані з випромінювальними переходами за участю екситонів, зв'язаних з нейтральних вакансіях цинку V_{Zn}^0 , з глибиною залягання 0.56 eV від стелі валентної зони [5].

Третя лінія випромінювання, положення якої корелює з шириною забороненої зони, відноситься до рекомбінаційної люмінесценції за участю глибоких центрів з енергією 0.74 eV.

Такими центрами згідно [6] можуть виступати міжвузельні атоми цинку в зарядовому стані $+2$ (Zn_i^{+2}).

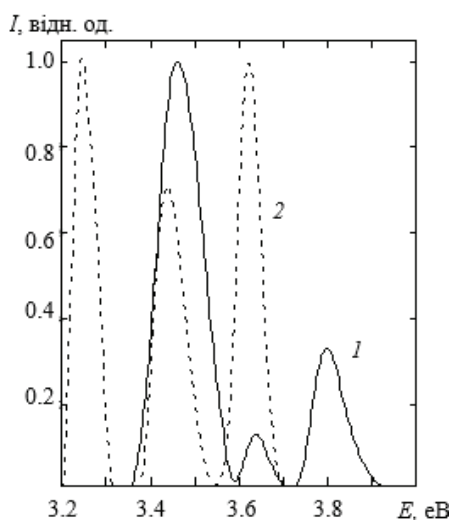


Рис. 3. Спектри фотолюмінесценції в УФ-області. Зразки № 2 (1), № 3 (2). $T_{\text{вим}} = 300$ К.

В видимій області спектри фотолюмінесценції колоїдних нанокристалів ZnO характеризуються широкими неелементарними смугами випромінювання в синьо-зеленій та жовто-червоній областях спектру. При ретельному аналізі спектрів виділяються елементарні лінії випромінювання на 2.82 eV, 2.72 eV, 2.62 eV, 2.50 eV, 2.38 eV, 2.30 eV, 2.17 eV, 2.06 eV, 1.88 eV та 1.70 eV (рис. 4). На відміну від ліній ультрафіолетового випромінювання, смуги видимого випромінювання не зсуваються зі зміною ширини забороненої зони. Відсутність ліній видимого поглинання свідчить про відсутність домішкових центрів в досліджуваних нанокристалах ZnO, тому спостережувані лінії видимого випромінювання обумовлені оптичними переходами в межах донорно-акцепторних пар, утворених власними дефектами.

На противагу люмінесценції об'ємних кристалів та більшості наноструктурованих матеріалів оксиду цинку лінія зеленого випромінювання на 2.5 eV має найменшу інтенсивність. Це можна пояснити тим, що вакансії цинку, що входять до складу центрів $(Zn_i^0, V_{Zn}^0)^*$, при високих концентраціях прекурсорів переважно заповнені.

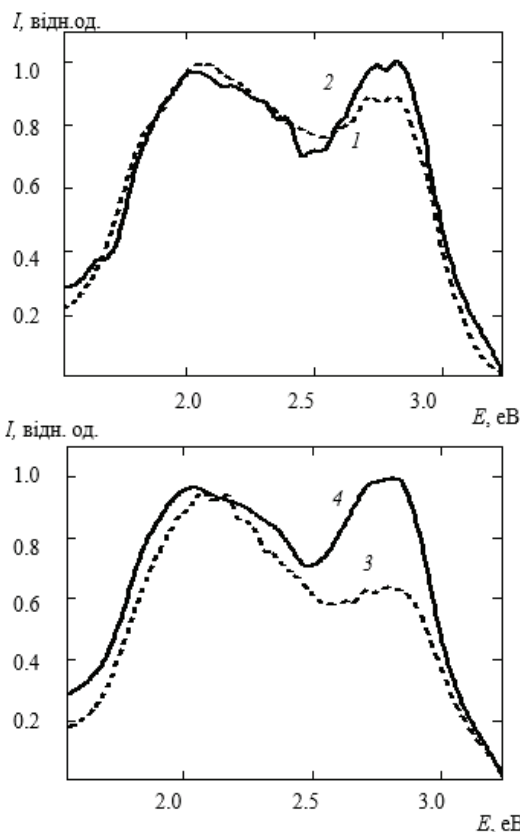


Рис. 4. Спектри фотолюмінесценції в видимій області спектру. Зразки № 2 (1), № 3 (2), № 4 (3) та № 5 (4). $T_{\text{вим}} = 300$ К.

В підтвердження цього твердження спостерігається зростання інтенсивності ліній в синій області спектру (2.82 eV, 2.72 eV та 2.62 eV) із збільшенням концентрації прекурсорів цинку та кисню. Вказані лінії можуть бути обумовлені міжвузловинними атомами цинку та кисню [7]. Аналіз енергетичних станів в нанокристалах оксиду цинку дозволяє припустити, що блакитні лінії на 2.82, 2.72 та 2.62 eV можуть бути обумовлені переходами за участю центрів $(Zn_i^0, O_i^0)^*$ з різними відстанями між донорами та акцепторами. В [8] глибина залягання донорного рівня Zn_i^0 варіюється від 0.4 eV до 0.46 eV від дна зони провідності та 0.98–1.04 eV від стелі валентної зони для рівня центрів O_i^0 [9].

Зростання інтенсивності блакитного випромінювання корелює зі зростанням інтенсивності першої лінії екситонного випромінювання, пов'язаної з екситонами, зв'язаними на нейтральних донорах.

При цьому існує певна кореляція інтенсивності синіх ліній в спектрах люмінесценції та концентрації прекурсорів. Це може свідчити про те, що при збільшенні концентрації прекурсорів з 20% до 50% відбувається збільшення вмісту міжвузольних атомів цинку Zn_i^0 . Тоді це може пояснити, чому у короткохвильових спектрах інтенсивність лінії D^0X зростає в зразку № 3.

Лінії жовто-зеленого випромінювання на 2.3 та 2.38 еВ можуть бути обумовлені переходами в межах донорно-акцепторних центрів $(Zn_i^+, V_{Zn}^-)^*$ з глибиною залягання донорних центрів Zn_i^+ 0.5 еВ від дна зони провідності та глибиною залягання 1.2 еВ від стелі валентної зони для V_{Zn}^- [10].

Лінії випромінювання в червоно – помаранчевій області з енергіями 2.17 еВ, 2.06 еВ, 1.88 еВ обумовлені, скоріше за все, переходами в межах нейтральних асоціативних центрів $(Zn_i^{+2}, O_i^{-2})^*$ або $(V_O^{+2}, O_i^{-2})^*$ з різними відстанями між донорами та акцепторами. Глибина залягання рівнів Zn_i^{+2} варіюється в [11] від 0.63 до 0.74 еВ в залежності від ширини забороненої зони зразків, а глибина залягання V_O^{+2} становить порядку 0.6 еВ від дна зони провідності [12].

Таким чином, крайове випромінювання колоїдних нанокристалів ZnO характеризується головним чином екситонним випромінюванням, а довгохвильове – виключно випромінюванням на донорно-акцепторних парах, до складу яких входять власні дефекти.

ВИСНОВКИ

Результати проведених досліджень дозволили сформулювати наступні висновки:

Ультрафіолетове випромінювання колоїдних наночастинок оксиду цинку пов'язане з переходами за участю зв'язаних екситонів.

Видиме випромінювання обумовлено переходами в межах донорно-акцепторних пар. Встановлена природа центрів рекомбінації.

Зміною технологічних умов синтезу можна контролювати спектральні характеристики ультрафіолетового випромінювання (енергетичний зсув) та інтенсивність випро-

мінювання в видимій області спектру (перехід від теплого білого кольору випромінювання до холодного білого).

Список використаної літератури

- [1]. Wibowo A., Marsudi M. A., Amal M. I., Ananda M. B., Stephanie R., Ardy H., Diguna L. J. ZnO nanostructured materials for emerging solar cell applications // RSC Adv.– 2020. – V. 10. – P. 42838–42859.
- [2]. Zhang Z. -Y., Xiong H. -M. Photoluminescent ZnO Nanoparticles and Their Biological Applications // Mater. 2015. – V. 8. – P. 3101–3127.
- [3]. Nitsuk Yu. A., Kiose M. I., Vaksman Yu. F., Smyntyna, V. A., Yatsunskyi I. R. . Optical Properties of CdS Nanocrystals Doped with Zinc and Copper // Semiconductors.– 2019. – V. 53, N3. – P. 361–367.
- [4]. Meyer B. K., Sann J., Lautenschläger S., Wagner M. R., Hoffmann A. . Ionized and neutral donor-bound excitons in ZnO // Phys. Rev. B.– 2007. – V. 76. – N18. – P. 4120–4131.
- [5]. Zhou J., Zhao F., Wang Y., Zhang Y., Yang L. Size-controlled synthesis of ZnO nanoparticles and their photoluminescence properties // Journal of Luminescence.– 2007. – V. 122–123. – P. 195–197.
- [6]. Willander M., Nur O., Sadaf J., Qadir M., Saima Z., Zainelabdin A., Bano N., Hussain I. Luminescence from Zinc Oxide Nanostructures and Polymers and their Hybrid Devices // Materials.– 2010. – V. 3. – P. 2643–2667.
- [7]. Sharma A., Singh B. P., Dhar S., Gondorf A., Spasova M. Effect of surface groups on the luminescence property of ZnO nanoparticles synthesized by sol–gel route // Surface Science.– 2012. – V. 606. – L13 – L17.
- [8]. Vempati S., Mitra J., Dawson P. One-step synthesis of ZnO nanosheets: A blue-white fluorophore // Nanoscale research letters.– 2012. – V. 7. – P. 470.
- [9]. Raji R., Gopchandran K. G., Raji R., Gopchandran K. G. ZnO nanostructures with tunable visible luminescence: Effects of kinetics of chemical reduction and annealing // Journal

of Science: Advanced Materials and Devices.– 2017. – V. 2. – P. 51–58.

[10]. Sharma P. K., Pandey A. C., Zolnierkiewicz G., Guskos N., Rudowicz C. Relationship between Oxygen Defects and the Photoluminescence Property of ZnO Nanoparticles: A Spectroscopic View // Journal of Applied Physics.– 2009. – V. 106. – No. 9. P. 094314–094314–5.

[11]. A. Oudhia, A. Choudhary, S. Sharma, S. Aggrawal, S. J. Dhoble. Study of defect

generated visible photoluminescence in zinc oxide nano-particles prepared using PVA templates // Journal of Luminescence.– 2014. – V. 154. – P. 211–217.

[12]. Kumar S., Sahare P.D. Observation of band gap and surface defects of ZnO nanoparticles synthesized via hydrothermal route at different reaction temperature // Optics Communications.– 2012. – V. 285. – P. 5210–5216.

Стаття надійшла до редакції 21.11.2023 р.

PACS: 61.46.+w, 42.25.Bs, 07.07.Df

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.4.294626>

NATURE OF ZINC OXIDE COLLOIDAL NANOCRYSTALS PHOTOLUMINESCENCE

Yu. A. Nitsuk, S. F. Huseynova, Ye. O. Mamoilenko, Ya. I. Lepikh, Yu. F. Vaksman, G. V. Korenkova

Odesa I. I. Mechnikov National University, Odesa, Ukraine

E-mail: ndl_lepikh@onu.edu.ua

Summary

The purpose of the study is to determine the nature of the radiative transitions responsible for the visible radiation of zinc oxide nanocrystals. Show that the size of nanocrystallites does not affect the spectral composition and location of long-wave luminescence.

ZnO nanocrystals obtained by the method of colloidal synthesis with or without gelatin stabilization were investigated in the paper. The size of the nanocrystallites was determined in the approximation of the effective masses by the magnitude of the fundamental absorption edge shift. The results of calculating the size of nanocrystallites agree well with the results of SEM studies. It is shown that the main factor affecting the size of nanocrystallites is the concentration of precursors.

Photoluminescence spectra of colloidal ZnO nanocrystals were studied in two spectral regions – ultraviolet and visible. Photoluminescence spectra in the ultraviolet region are characterized by three emission lines, the location of which depends on the concentration of precursors, that is, on the width of the band gap. Analysis of the energy states of intrinsic defects in nanostructured zinc oxide showed that the first two emission lines are associated with radiative transitions of excitons bound on neutral interstitial zinc atoms and on neutral zinc vacancies. The third line of ultraviolet radiation is caused by radiative transitions with the participation of deep donors, which are interstitial zinc atoms in the +2 charge state.

The visible radiation spectra of colloidal ZnO nanocrystals are characterized by broad non-elemental emission bands in the blue-green and yellow-red regions of the spectrum. A detailed analysis of the spectra at different concentrations of precursors showed that the change in concentrations of precursors does not affect the spectral location of elementary emission lines. The absence of impurity absorption lines indicates that the centers responsible for visible radiation are donor-acceptor pairs. The analysis of the ratio of the emission lines intensities with increasing concentrations of the

precursors shows that interstitial zinc and oxygen atoms dominate in the studied nanocrystals at high concentrations. As a result, in samples with a high concentration of precursors, blue radiation dominates over yellow and green.

Thus, the study shows that by changing the concentrations of precursors, it is possible to influence both the spectral location of the edge ultraviolet luminescence and the intensity of individual long-wave luminescence components. The resulting colloidal ZnO nanocrystals can be used as luminescent sensors.

Keywords: ZnO nanocrystals, optical absorption, photoluminescence, donor-acceptor pairs, native defects

PACS: 61.46.+w, 42.25.Bs, 07.07.Df

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.4.294626>

ПРИРОДА ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІ КОЛОЇДНИХ НАНОКРИСТАЛІВ ОКСИДУ ЦИНКУ

Ю. А. Ніцук, С. Ф. Гусейнова, Є. О. Мамойленко, Я. І. Леніх, Ю. Ф. Ваксман, Г. В. Коренкова

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, Одеса, Україна

E-mail: ndl_lepikh@onu.edu.ua

Реферат

Метою дослідження є визначення природи випромінювальних переходів, відповідальних за видиме випромінювання нанокристалів оксиду цинку. Показати, що розмір нанокристалітів не впливає на спектральний склад та розташування довгохвильової люмінесценції.

В роботі досліджено нанокристали ZnO, отримані методом колоїдного синтезу зі стабілізацією або без стабілізації желатином. Розмір нанокристалітів визначався в наближенні ефективних мас за величиною зсуву краю фундаментального поглинання. Результати розрахунку розмірів нанокристалітів добре співпадають з результатами досліджень СЕМ. Показано, що основним фактором, що впливає на розмір нанокристалітів є концентрація прекурсорів.

Спектри фотолюмінесценції колоїдних нанокристалів ZnO досліджувалися в двох спектральних областях – ультрафіолетовій та видимій. Спектри фотолюмінесценції в ультрафіолетовій області характеризуються трьома лініями випромінюваннями, розташування яких залежить від концентрації прекурсорів, тобто від ширини забороненої зони. Аналіз енергетичних станів власних дефектів в наноструктурованому оксиді цинку показав, що перші дві лінії випромінювання пов'язані з випромінювальними переходами екситонів, зв'язаних на нейтральних атомах міжвузловинного цинку та на нейтральних вакансіях цинку. Третя лінія ультрафіолетового випромінювання обумовлена випромінювальними переходами за участю глибоких донорів, якими виступають міжвузельні атоми цинку в зарядовому стані +2.

Спектри видимого випромінювання колоїдних нанокристалів ZnO характеризуються широкими неелементарними смугами випромінювання в синьо-зеленій та жовто-червоній областях спектру. Детальний аналіз спектрів при різних концентраціях прекурсорів показав, що зміна концентрацій прекурсорів не впливає на спектральне розташування елементарних ліній випромінювання. Відсутність ліній домішкового поглинання свідчить про те, що центрами, відповідальними за видиме випромінювання є донорно-акцепторні пари. Аналіз співвідношення

інтенсивностей ліній випромінювання при збільшенні концентрацій прекурсорів свідчить, що в досліджуваних нанокристалах при високих концентраціях домінують міжвузловинні атоми цинку та кисню. Як наслідок цього в зразках з високою концентрацією прекурсорів блакитне випромінювання домінує над жовтим і зеленим.

Таким чином, в роботі показано, що зміною концентрацій прекурсорів можна впливати як на спектральне розташування крайової ультрафіолетової люмінесценції так і на інтенсивність окремих індивідуальних компонент довгохвильової люмінесценції. Отримані колоїдні нанокристали ZnO можуть бути застосовані в якості люмінесцентних сенсорів.

Ключові слова: нанокристали ZnO, колоїдний синтез, оптичне поглинання, фотолюмінесценція, донорно-акцепторні пари, власні дефекти