

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

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2025.4.347718>

ЛЮМІНЕСЦЕНТНИЙ СЕНСОР НА ОСНОВІ КОЛОЇДНИХ НАНОКРИСТАЛІВ ОКСИДУ ЦИНКУ

С. Ф. Гусейнова, К. Є. Берков

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Змієнка Всеволода, 2, м. Одеса, 65082, Україна
e-mail: huseynova@stud.onu.edu.ua

Анотація. Проведено дослідження впливу іонів важких металів на довгохвильову люмінесценцію колоїдних нанокристалів оксиду цинку. Показано, що додавання іонів кадмію призводить до зростання інтенсивності червоно-жовтої люмінесценції, а свинцю – блакитної. Запропонований механізм роботи сенсора, який пов'язаний з перерозподілом концентрації власних дефектів, що визначають довгохвильову люмінесценцію оксиду цинку.

Ключові слова: нанокристали ZnO, колоїдний синтез, фотолюмінесценція, люмінесцентний сенсор

ВСТУП

Наноструктури на основі оксиду цинку отримали широке практичне застосування в світлодіодах, сонячних батареях, системах біомедичної візуалізації та антибактеріальної обробки.

За останнє десятиріччя намітився суттєвий прогрес в створенні хімічних, газових та люмінесцентних сенсорів на основі оксиду цинку [1,2]. Через інтенсивні бойові дії на території України збільшилася доля забруднення сполуками кадмію та свинцю, що входять до складу акумуляторів та боєприпасів. Дані сполуки мають шкідливий вплив на організм людини і навколишнє середовище. Тому зараз потрібна розробка дешевих та масових сенсорів. Такими сенсорами є люмінесцентні сенсори на основі оксиду цинку. Спроба створити такий сенсор зроблена в цій роботі.

Для подолання труднощів, пов'язаних з реалізацією випромінювання, що не залежить від розміру наночастинок в якості контрольного взято довгохвильове випромінювання ZnO, спектральне розташування якого не залежить від розмірів наночастинок.

Метою даної роботи є визначення чутливості довгохвильової люмінесценції колоїдних нанокристалів ZnO до сполук кадмію і свинцю, розчинених у воді.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Досліджено фотолюмінесцентну чутливість нанокристалів, отриманих методом колоїдного синтезу. Джерелом іонів цинку виступав 10% водний розчин сульфату цинку, а джерелом іонів кисню – 10% розчин гідроксиду калію виробництва компанії Merck. В якості контрольних використовували водні розчини CdCl₂ та PbCl₂ з різними концентраціями сполук важких металів. Для збільшення активної площі поверхні наночастинок, що взаємодіє зі шкідливими речовинами, в колоїдний розчин наночастинок не додавався полімерний стабілізатор. А сам розчин наночастинок наносився па фільтровальну бумагу і висушувався. Для визначення розміру наночастинок ZnO розчин наносився на кварцову підкладку і висушувався.

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 крайової фотолюмінесценції використовувався ультрафіолетовий світлодіод з довжиною хвилі 290 нм (4.27 eV).

Збудження довгохвильової люмінесценції та всі досліді із зразками, що використовували в якості люмінесцентних сенсорів, здійснювалося промисловими світлодіодами фірм Edison та Cree з енергіями квантів порядку 3.1 еВ.

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

Таблиця 1

Результати розрахунків
оптичного поглинання в нанокристалах ZnO

№.	ZnSO ₄ , КОН	E _g , еВ	ΔE _g , еВ	R, нм
1.	5 %	4.0	0.8	4.5
2.	10 %	3.8	0.5	5.7
3.	20 %	3.5	0.3	10

Результати розрахунків підтверджені дослідженнями скануючого електронного мікроскопу (СЕМ). На рис. 1 показано утворення конгломератів з нанокристалітів ZnO розміром до 10 нм.

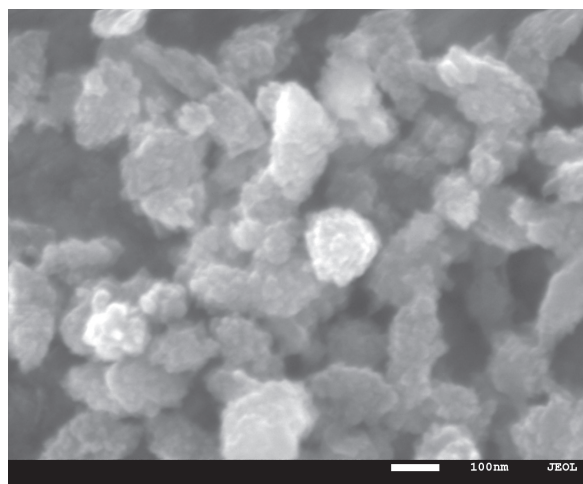


Рис. 1. СЕМ-зображення нанокристалів ZnO без стабілізатора. Зразок № 3.

ЕКСПЕРИМЕНТ

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

Спектри фотолюмінесценції в ультрафіолетовій області характеризуються трьома лі-

ніями випромінюваннями, розташування яких залежить від концентрації прекурсорів, тобто від ширини забороненої зони (рис. 2).

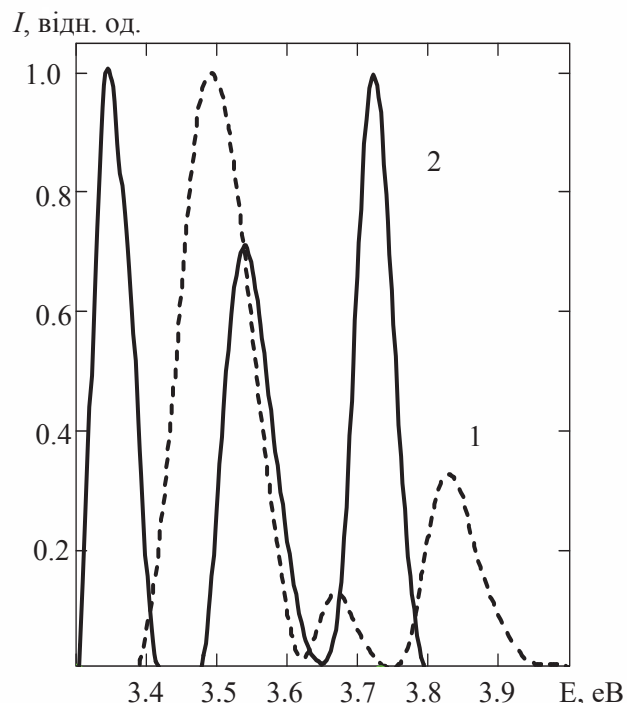


Рис. 2. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів ZnO в УФ-області. Зразок № 1(1), № 2(2). $T_{\text{вим}} = 300 \text{ K}$.

Як показали дослідження, лінії крайового випромінювання змінюють своє спектральне розташування і не можуть бути використані в якості еталонних при додаванні розчинів з забруднювачами. Крім того збудження цих ліній потребує джерела високоенергетичного ультрафіолетового випромінювання, використання яких на даному етапі є економічно необґрунтованим та потребує додаткових мер безпеки при роботі з такими сенсорами.

В видимій області спектри фотолюмінесценції колоїдних нанокристалів ZnO характеризуються широкими неелементарними смугами випромінювання в синьо-зеленій та жовто-червоній областях спектру. При малих концентраціях прекурсорів низькоенергетичні лінії є домінуючими в спектрах випромінювання. Як і в [3], їх спектральне розташування є стбільним і не залежить від температури і розміру нанокристалітів (ширини забороне-

ної зони). При розкладанні на елементарні Гаусові складові в програмному середовищі OriginPro 7 в спектрах фотолюмінесценції виділяються елементарні лінії випромінювання на 2.82 еВ, 2.72 еВ, 2.62 еВ, 2.50 еВ, 2.38 еВ, 2.30 еВ, 2.17 еВ, 2.06 еВ, 1.88 еВ та 1.70 еВ суцільні лінії на рис. 3).

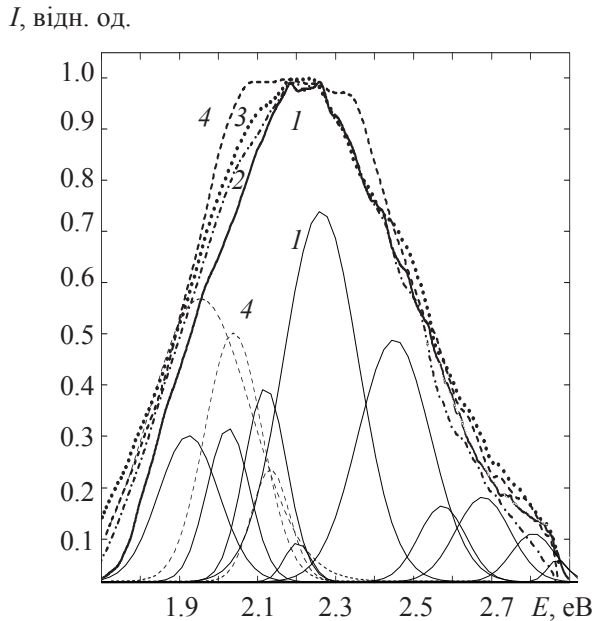


Рис. 3. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів ZnO з додаванням CdCl₂:
1 – еталонний зразок, 2 – 0.0001, 3 – 0.0005, 4 – 0.001 г/мл CdCl₂. $T_{\text{вим}} = 300 \text{ К}$.

При нанесенні на зразки розчинів хлориду кадмію в спектрах довгохвильової люмінесценції збільшується інтенсивність лінії випромінювання на 2.06 еВ (рис. 3, криві 2-4). В [3] зазначені лінії випромінювання обумовлені переходами в межах нейтральних асоціативних центрів $(\text{Zn}_i^{+2}, \text{O}_i^{-2})^*$ з різними відстанями між донорами та акцепторами. Збільшення інтенсивності при додаванні розчину хлориду кадмію можна пояснити тим, що іони кадмію витісняють атоми цинку в міжвузловини.

При додаванні хлориду свинцю (рис. 4, криві 2-4) збільшується питома вага ліній блакитного 2.82 еВ, 2.72, 2.62 та 2.5 еВ.

Згідно попередніх досліджень [4,5], перші три лінії можуть бути обумовлені міжвузловинними атомами цинку та кисню $(\text{Zn}_i^0, \text{O}_i^0)^*$.

I , відн. од.

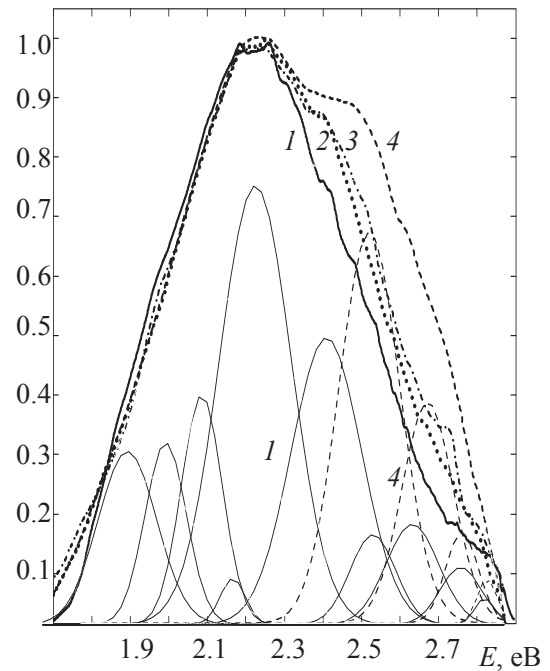


Рис. 4. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів ZnO з додаванням PbCl₂:
1 – еталонний зразок, 2 – 0.0001, 3 – 0.0005, 4 – 0.001 г/мл PbCl₂. $T_{\text{вим}} = 300 \text{ К}$.

Лінія на 2.5 еВ добре відома з досліджень об'ємних кристалів і обумовлена переходами в межах центру $(\text{Zn}_i^0, \text{V}_{\text{Zn}}^0)$ [4]. Збільшення інтенсивності цих ліній можна пояснити витісненням атомів цинку атомами свинцю, і, можливо, кисню атомами хлору. Для перевірки цього в досліді водний розчин хлориду свинцю був замінений сульфатом свинцю. В результаті, спектри фотолюмінесценції не зазнали суттєвих змін.

ВИСНОВКИ

Результати проведених досліджень дозволили сформулювати наступні висновки:

Розроблено люмінесцентний сенсор на основі колоїдних нанокристалів ZnO, чутливий до концентрацій сполук кадмію та свинцю в воді до 10^{-4} г/мл.

Показано, що взаємодія з іонами кадмію призводить до збільшення інтенсивності жовто-червоних ліній випромінювання, а свин-

цю – блакитних. Подібний «блакитний» зсув спектрів випромінювання при додаванні іонів свинцю спостерігався нами в спектрах самоактивованої люмінесценції нанокристалів CdS, що можна пояснити тим, що атом свинцю має більший радіус за радіуси атомів цинку і кадмію, тому міжвузловинні атоми цинку і кадмію утворюються з меншою енергією і, відповідно, меншим електричним зарядом.

Запропонований механізм роботи люмінесцентного сенсору, який полягає в перерозподілі концентрацій власних дефектів, переважно міжвузловинних атомів цинку, що входять до складу донорно-акцепторних пар, що визначають довгохвильову люмінесценцію оксиду цинку.

Подальше збільшення чутливості сенсорів можливе за додаванням домішок-соактиваторів в нанокристали ZnO.

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]. A. S. Korniyushchenko, V. V. Natalich, and V. I. Perekrestov, Formation, Structural, Morphological Characteristics and Sensor Properties of ZnO/CuO // Nanosystems, Metallofiz. Noveishie Tekhnol.-2019. – V. 41, No. 7. – P.953—963.
- [3]. Yu. A. Nitsuk, S. F. Huseynova, Ye. O. Mamailenko, Ya. I. Lepikh, Yu. F. Vaksman, G. V. Korenkova. Nature of zinc oxide colloidal nanocrystals photoluminescence // Sensor Electronics and Microsystem Technologies. – 2023. – Vol. 20 No.4., P. 19.-26. DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2023.4.294626>.
- [4]. Yu. A. Nitsuk, V. M. Salmanov, G. B. Ibragimov, A. G. Guseinov, R. M. Mamedov, S. F. Huseynova. Photoluminescence of Zinc Oxide Nanocrystals Obtained by chemical Method // AJP Fizika. – 2025. – V. 31, No. 2. – P. 23-25.
- [5]. 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, No. 3-4. – P. L13-L17.

Стаття надійшла до редакції 05.11.2025 р.

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

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2025.4.347718>

LUMINESCENT SENSOR BASED ON COLLOIDAL ZINC OXIDE NANOCRYSTALS

S. F. Huseynova, K. E. Berkov

Odesa I. I. Mechnikov National University,
2 Vsevoloda Zmiiienka St, Odesa, 65082, Ukraine
e-mail: huseynova@stud.onu.edu.ua

Abstract. The influence of heavy metal ions on the long-wavelength luminescence of colloidal zinc oxide nanocrystals was studied. It was shown that the addition of cadmium ions leads to an increase in the intensity of red-yellow luminescence, and lead ions lead to an increase in the intensity of blue luminescence. The mechanism of the sensor operation is proposed, which is associated with the redistribution of the concentration of intrinsic defects that determine the long-wavelength luminescence of zinc oxide.

Keywords: ZnO nanocrystals, photoluminescence, luminescent sensor