

ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА

(повне найменування закладу вищої освіти)

Факультет математики, фізики та інформаційних технологій

(повне найменування факультету)

Кафедра фізики та астрономії

(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота

на здобуття ступеня вищої освіти « магістр »

«Дослідження впливу технологічних умов колоїдного синтезу на люмінесцентні властивості наночастинок оксиду цинку»

«Investigation of the effect of technological conditions of colloid synthesis on the luminescent properties of Zinc oxide nanoparticles»

Виконала: здобувачка денної форми навчання

спеціальності 104- Фізика та астрономія

(код, назва спеціальності)

Освітня програма Фізика та астрономія

(назва)

Мамойленко Євгенія Олексіївна

(прізвище, ім'я, по-батькові здобувача)

Керівник д.ф.-м.н. професор Ніцук Ю.А.

(науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали)

(підпис)

Рецензент д.ф.-м.н. с.н.с.Борщак В.А.

(науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали)

Рекомендовано до захисту:

Протокол засідання кафедри

Фізики та астрономії

№ ____ від ____ . ____ . 20 ____ р.

Завідувач кафедри

Гоцунський Володимир

(підпис)

(прізвище, ім'я)

Захищено на засіданні ЕК № ____

протокол № ____ від ____ . ____ . 20 ____ р.

Оцінка ____ / ____ / ____

(за національною шкалою/шкалою ECTS/ бали)

Голова ЕК

(підпис)

Ваксман Юрій

(прізвище, ім'я)

Одеса 2023

ЗМІСТ

Вступ.....	3
1. Властивості та методи синтезу наночастинок ZnO.....	5
1.1. Загальна характеристика оксиду цинку.....	5
1.2. Методи синтезу наночастинок оксиду цинку.....	12
1.3. Особливості люмінесценції наночастинок оксиду цинку.....	19
2. Дослідження фотолюмінесценції наночастинок ZnO, отриманих при різних технологічних умовах.....	36
2.1. Об'єкти та методи дослідження.....	36
2.2. Визначення розмірів наночастинок за величиною зсуву ширини забороненої зони.....	40
2.3. Встановлення природи випромінювальних переходів в колоїдних наночастинок оксиду цинку, отриманих при різних технологічних умовах.....	43
Результати роботи та висновки.....	51
Список використаних джерел.....	52

ВСТУП

Напівпровідникові нанокристали привертають значний науковий та прикладний інтерес завдяки їхнім винятковим оптичними та люмінесцентними властивостями, які виникають внаслідок дії квантово-розмірного ефекту. Можливість змінювати ширину забороненої зони, положення максимуму та ширину спектру люмінесценції наночастинок за допомогою зміни їхнього розміру робить їх об'єктами, перспективними для використання в оптиці та оптоелектроніці.

Одним з перспективних матеріалів, який використовується для створення наночастинок, є оксид цинку. Цей прямозонний напівпровідник n-типу має ширину забороненої зони, яка дорівнює 3,2 еВ за кімнатних температур, та володіє найбільшою, серед інших напівпровідників групи $A^{II}B^{VI}$, енергією зв'язку екситону близько 60 меВ. Завдяки таким властивостям наночастинок оксиду цинку характеризуються яскравою люмінесценцією в УФ та видимій областях спектру навіть за температур вище кімнатної, а тому використовуються при виготовленні випромінюючих приладів в видимій та ультрафіолетовій областях спектру, для створення напівпровідникових лазерів та сенсорів УФ-випромінювання, при виробництві сонячних батарей та для медичної візуалізації клітин.

В даній роботі досліджуються наночастинок оксиду цинку, отримані за допомогою методу колоїдного синтезу. Перевагою даного методу разом з простотою та дешевизною є швидкість отримання наночастинок різних матеріалів, можливість контролю фізико-хімічних властивостей отриманих наночастинок шляхом зміни технологічних умов синтезу. При виконанні роботи основним параметром синтезу, за допомогою якого відбувається керування властивостями наночастинок ZnO , є концентрація прекурсорів – реагентів, які беруть участь у хімічній реакції.

Нажаль, за наявності великої кількості методів синтезу та досліджень, в науковій спільноті досі немає єдиної думки щодо природи фотолюмінесценції наноструктур ZnO або їх походження. Тому подальший пошук в виявленні закономірностей зв'язку параметрів колоїдного синтезу та люмінесцентних властивостей наночастинок ZnO є актуальним.

Метою роботи є визначення природи випромінювальних переходів напівпровідникових квантових точок оксиду цинку та встановлення впливу технологічних умов колоїдного синтезу наночастинок оксиду цинку на їх люмінесцентні властивості.

1. Властивості та методи синтезу наночастинок ZnO

1.1. Загальна характеристика оксиду цинку

Оксид цинку – прямозонний напівпровідник, ширина забороненої зони якого становить 3,2 еВ за кімнатних температур. ZnO відноситься до напівпровідників групи $A^{II}B^{VI}$ та має найбільшу серед них енергію зв'язку екситону – 60 меВ. Хімічний зв'язок носить змішаний ковалентно-іонний характер. Густина основних носіїв заряду $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Будучи алмазоподібним напівпровідником оксид цинку кристалізується в структурі цинкової обманки кубічного (сфалерит) або гексагонального (вюрцит) типу. Оскільки структура вюрцита ZnO є більш термодинамічно стійкою, то вона є і більш поширеною. Кожен катіон цинку Zn^{2+} тетраедрально оточений чотирма аніонами атома кисню O^{2-} та навпаки. Розташування тетраедру в структурі вюрцита має гексагональну симетрію (рис. 1).

Особливістю групи $A^{II}B^{VI}$ є те, що більшість з напівпровідників цієї групи проявляють електропровідність лише одного типу незалежно від умов отримання та характеру легування. Через високий вміст надлишкового цинку, який виникає через існування дефектів типу вакансій кисню та міжвузольних атомів цинку, оксид цинку має власну провідність n-типу. Завдяки властивостям симетрії кристалічної ґратки цей матеріал проявляє корисні п'єзоелектричні властивості.

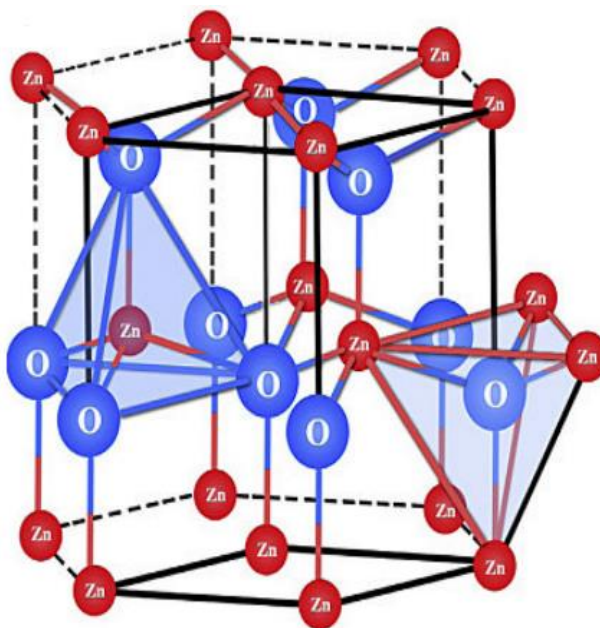


Рис. 1. Кристалічна структура вюрцита ZnO [1].

Оксид цинку володіє рядом додаткових аспектів та переваг: висока електро- та теплопровідність, висока рухливість електронів, хімічна та механічна стабільність. Однак, для практичного застосування ZnO іноді потребується змінювати властивості цього матеріалу відповідно до вимог пристроїв та інтересів дослідження.

Це дослідження зосереджується на властивостях оксиду цинку у формі наночастинок, тобто структур, розміри яких є проміжними між макроскопічними та мікроскопічними об'єктами, включаючи об'єкти, чий розміри порівняні з атомарними. Внаслідок прояву розмірних ефектів, такі структури проявляють особливі властивості.

Розмірний ефект - це явище, зміни властивостей тіл, яка викликана зменшенням їх розмірів. Нові властивості, що виникають через дію розмірного ефекту, можуть істотно відрізнятися від тих, які спостерігаються у макроскопічних тілах. Квантово - розмірні ефекти проявляються, коли геометричні розміри тіла в одному, двох або трьох напрямках стають порівняними або меншими за довжину хвилі де Бройля електрона для конкретного напівпровідникового матеріалу:

$$\lambda_b = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_e^* v} = \frac{h}{\sqrt{2m_e^* E_{\text{кін}}}} \quad (1)$$

тут p – квазіімпульс електрона, h – стала Планка, m_e^* – ефективна маса електрона у кристалі, v – швидкість руху електрона в кристалі, $E_{\text{кін}}$ – кінетична енергія електрона.

Для ZnO це значення становить ~ 16 нм. Отже, в напівпровідникових наноструктурах оксиду цинку, розміри яких досягають декількох десятків нанометрів, можна створити умови для протікання квантово-розмірних ефектів.

Об'єктом даного наукового дослідження є квантові точки оксиду цинку. КТ – сферичний фрагмент напівпровідникового кристала, лінійні розміри якого становлять декілька десятків нанометрів. Носії заряду знаходяться в обмеженому об'ємі точки, і їх рух обмежений у всіх трьох вимірах. Теоретичний опис сферичної КТ зазвичай представляють за допомогою моделі частинки у сферичній потенціальній ямі з непроникними стінками при використанні наближення ефективної маси. В загальному випадку ця модель розглядає частинку з ефективною масою m^* всередині сферичної потенціальної ями радіусом R (який, в свою чергу, дорівнює радіусу квантової точки).

Такий підхід дозволяє знайти енергетичний спектр (або закон дисперсії) частинки, яка утримується всередині КТ [2]:

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2 k_{n,l}^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2 \varepsilon_{n,l}^2}{2m^* R^2} \quad (2)$$

Тут $k_{n,l} = \frac{\varepsilon_{n,l}}{R}$, $\varepsilon_{n,l}$ – n -й нуль функції Бесселя порядку l . Числа $n = 1, 2, 3, \dots$; $l = 0, 1, 2, \dots$ – головне (або радіальне) та орбітальне (або азимутальне) квантові числа відповідно.

При $l=0$ (s – стан) вираз (2) можна записати у аналітичній формі:

$$E_{n,0} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m^* R^2} \quad (3)$$

Тут m^* – ефективна маса частинки, R – радіус сферичної КТ, n – головне квантове число.

Аналізуючи вирази (2) та (3) легко бачити, що:

1. Тривимірне просторове обмеження руху носіїв заряду у квантовій точці призводить до квантування квазінеперервного енергетичного спектру частинки у напівпровіднику на *дискретні енергетичні рівні* $E_{n,l}$.

2. *Енергія* цих рівнів суттєво *залежить від розмірів* квантової точки.

З виразу (3) випливає, що зменшення радіусу КТ приводить до збільшення значень енергії, які можуть мати носії заряду (електрон та дірка). Через це збільшується енергетична щілина між дозволеними рівнями енергій.

Збільшення енергетичної щілини між дозволеними рівнями енергії при зменшенні лінійних розмірів кристалу напівпровідника характеризують величиною, яка називається **ефективною шириною забороненої зони** [3].

$$E_g^{eff} = E_g + \Delta E \quad (4)$$

Тут E_g^{eff} – ефективна ширина забороненої зони, E_g – ширина забороненої зони, яку має напівпровідниковий об’ємний кристал за нормальних умов, ΔE – величина енергетичного зсуву.

Енергії основного стану $1s - 1s$ (тобто коли $n_e = 1, l_e = 0; n_h = 1, l_h = 0$) електрона та дірки є поправками до величини забороненої зони. Тому енергетичний зсув можна знайти з урахуванням виразу (3):

$$\Delta E = E_{1,0}^{e^-} + E_{1,0}^{h^+} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (5)$$

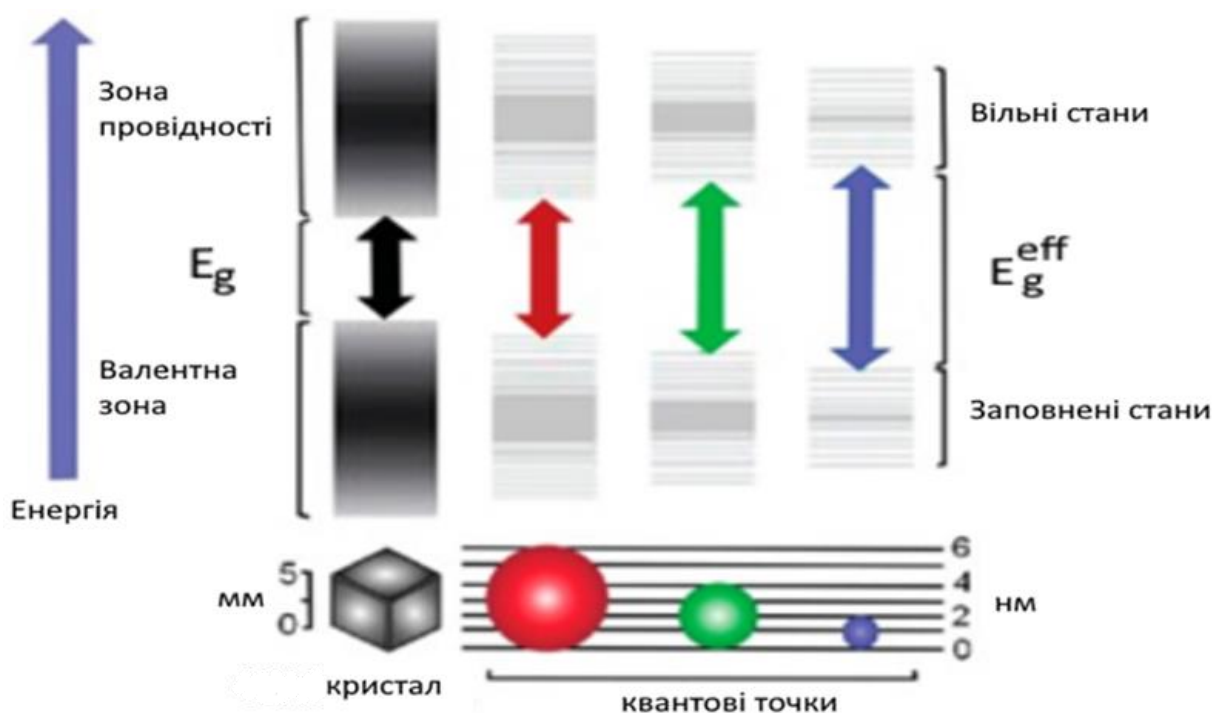


Рис. 2. Схема зміни енергетичної структури напівпровідникового кристалу при зменшенні його розмірів [4].

Отже, вплив квантово-розмірного ефекту на напівпровідникові квантові точки призводить до перебудови їх енергетичної структури в порівнянні з макроскопічними кристалами напівпровідника. Замість енергетичних зон утворюються дискретні енергетичні рівні, а енергетична щільність між цими рівнями збільшується при зменшенні розмірів наночастинок. Це призводить до зсуву спектрів поглинання та люмінесценції наночастинок у бік коротших довжин хвиль при зменшенні розмірів наночастинок. Оскільки коротші довжини хвиль відповідають більшій енергії, явище зсуву у високоенергетичну область спектру називається синім зсувом.

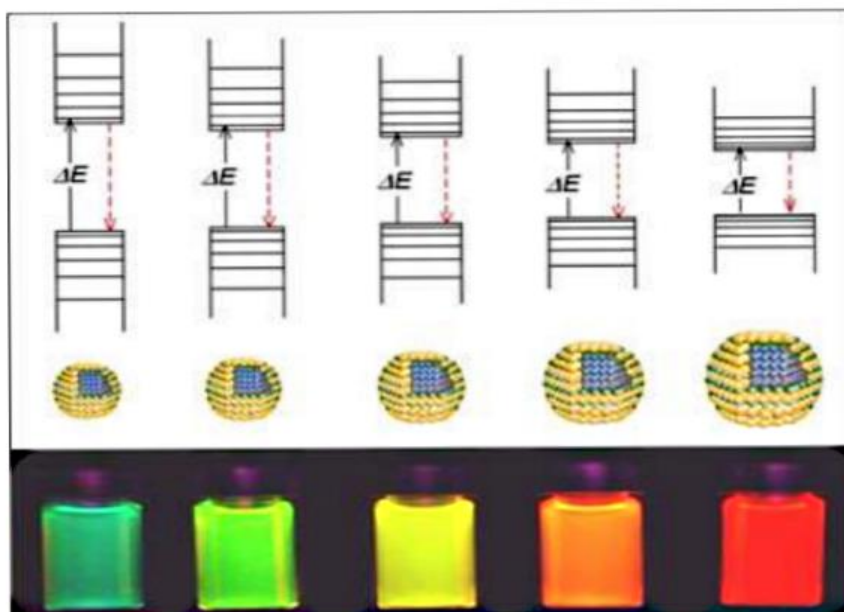


Рис. 3. Зміна кольору випромінювання, яка пов'язана з перебудовою енергетичної структури нанокристалу напівпровідника при зменшенні його розмірів [5].

Унікальні оптичні та люмінесцентні властивості квантових точок відрізняють їх від оптичних та люмінесцентних властивостей макроскопічних кристалів напівпровідників і відкривають можливості для їх ефективного практичного використання. Регулюючи розміри наночастинок, ми можемо керувати довжинами хвиль, які будуть отримані в результаті люмінесценції.

Наноструктури на основі оксиду цинку відрізняються різноманітністю своїх можливих конфігурацій, яка є однією з найбагатших серед інших наноматеріалів. Це нанодроти, наноспіралі, наностержні, наноремні, нанолуки, нанокільця, нанотрубки, полігональні наноклітки, нанопропелери, пористі нанодроти, тетраподи.

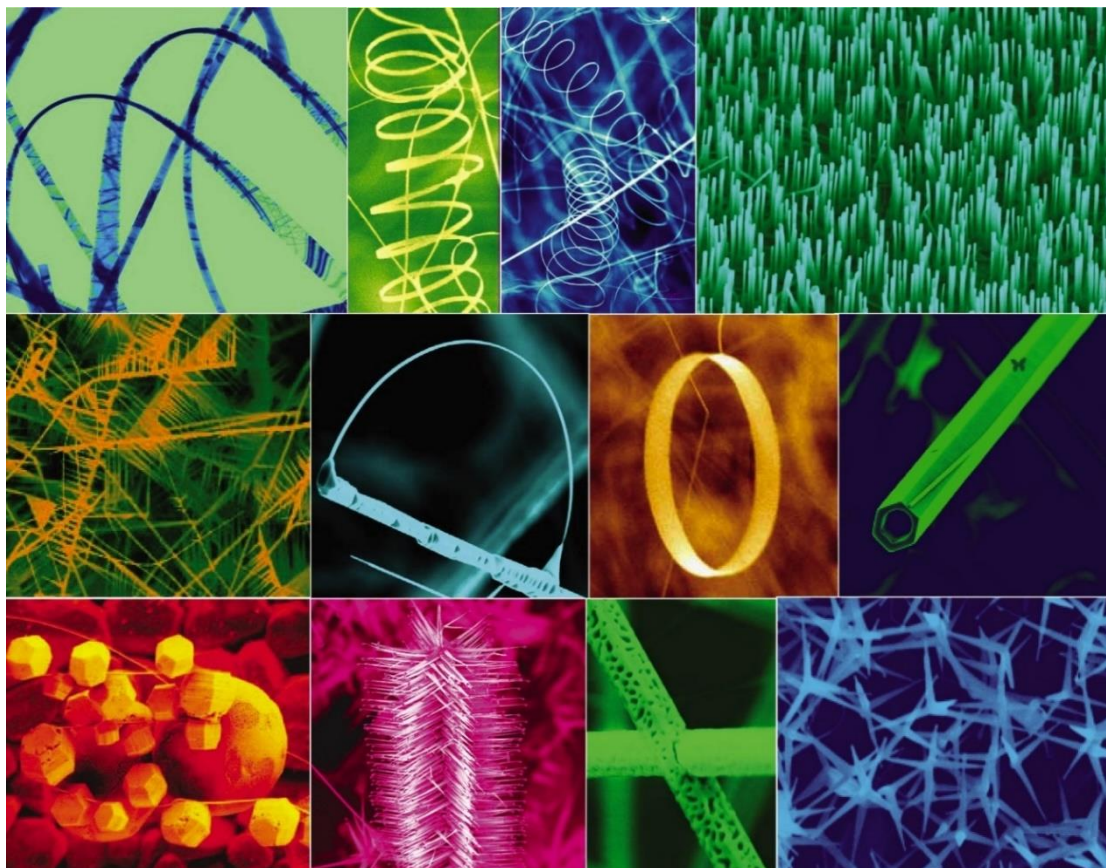


Рис. 4. Різноманітні форми наноструктур оксиду цинку [6].

Завдяки таким властивостям оксид цинку володіє яскравою люмінесценцією в УФ та видимій областях спектру навіть за температур вище кімнатної, а тому використовується як матеріал для оптики та оптоелектроніки.

Зокрема наночастинки ZnO використовуються у FED-дисплеях (дисплеях з автоелектронною емісією): світлодіодах (LED) [7], рідкокристалічних дисплеях (LCD), органічних світлодіодах (OLED). Також наночастинки оксиду цинку є перспективним матеріалом для створення напівпровідникових лазерів в УФ області спектру [8] і сенсорів УФ-випромінювання [9].

Плівки, які складаються з оксиду цинку, проявляють високу чутливість до детекції NO_2 та інших газів, що робить їх популярними кандидатами для використання в газових детекторах.

Завдяки корисним п'єзоелектричним властивостям наночастинки ZnO впроваджуються для створення п'єзоелектричних наногенераторів (PENGs) – нового типу відновлюваних джерел енергії [10]. Говорячи про «зелену» енергетику відзначимо, що ZnO застосовується і у виробництві сонячних батарей [11].

Завершуючи, слід зазначити, що ZnO – це матеріал, який відповідає екологічним стандартам, і є сумісним з біологічними системами, через що є актуальним для використання в медицині. Наприклад, для транспортування ліків до потрібних тканин організму, медичної візуалізації клітин, у біологічних сенсорах для знаходження іонів металів та органічних молекул [12]. Також наноструктури оксиду цинку можуть чинити антибактеріальну дію.

Оксид цинку володіє характеристиками, які роблять його привабливим для різних практичних застосувань, тому вивчення цього матеріалу є важливим напрямком дослідів.

1.2. Методи синтезу наночастинок оксиду цинку

Методи отримання наночастинок ZnO є ключовою темою для обговорення, оскільки вплив технологічних параметрів синтезу визначає такі важливі характеристики КТ ZnO, як розмір, форма та дефекти кристалічної ґратки. Характеристики синтезованих КТ ZnO, в свою чергу, суттєво впливають на їх люмінесцентні властивості, що буде детальніше розглянуто у розділі 1.3.

Удосконалення методів отримання наноструктур є важливою складовою розвитку наукових досліджень в області нанотехнологій, а також їх практичного впровадження в промисловість. Методи виготовлення наноструктур умовно поділяють на дві технології: "згори-вниз" та "знизу-вгору", – або, як їх ще називають, на фізичні та хімічні методи.

Технологія "згори-вниз" передбачає виробництво частинок з меншими розмірами шляхом обробки об'єктів макроскопічних розмірів. Наночастинки, які формуються цим методом, відзначаються широким немонодисперсним розподілом розмірів. Також при використанні деяких фізичних методів іноді доволі важко керувати формою та геометрією частинок.

Технологія "знизу-вгору" передбачає складання структури з елементарних частинок (атомів, молекул, кластерів), тобто методи вирощування нанокристалів. Для контролю над властивостями отриманих матеріалів ці частинки мають бути складені в певному порядку. Очевидно, що вручну складати атоми у масовому виробництві не є можливим, тому в таких методах використовується природне прагнення атомів до самоорганізації. Під самоорганізацією мається на увазі прагнення системи до досягнення мінімальної енергії. Якщо об'єднання молекул є енергетично вигідним, тобто призводить до зменшення енергії системи, то молекули самостійно утворюють таку структуру без зовнішнього технологічного втручання. Хімічні методи є більш перспективними та популярними для синтезу наночастинок.

Існують різноманітні фізичні та хімічні методи отримання наноструктурних матеріалів на основі ZnO. Основні методи синтезу люмінесцентних наночастинок ZnO можна умовно поділити на дві категорії відповідно до двох механізмів люмінесценції, притаманних наночастинкам ZnO. Для отримання висококристалізованих та чистих наноструктур ZnO, які, в цілому, проявляють сильне УФ-випромінювання, застосовують спрей-піроліз, конденсацію в інертному газі та методи епітаксiального нарощення. Натомість інтенсивність видимого випромінювання ZnO пов'язана з густиною дефектів, тому для отримання наночастинок ZnO з сильним видимим випромінюванням часто використовують методи соль-гель та лазерної абляції [13].

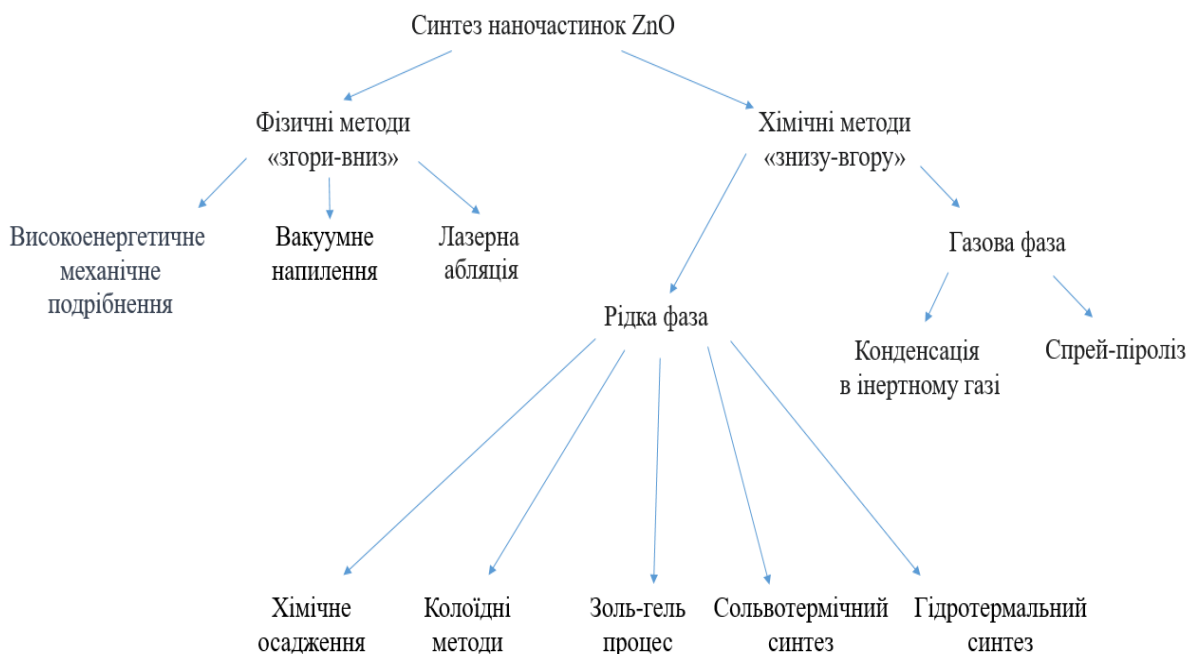


Рис. 5. Найпоширеніші методи синтезу наночастинок ZnO [13].

Колоїдний синтез наночастинок характеризується здатністю вирощувати широкий спектр типів наночастинок, забезпечуючи контроль над їх розміром та формою. При цьому колоїдний метод синтезу є порівняно дешевим методом, який дозволяє підтримувати високу монодисперсність отриманих наночастинок.

В роботі [14] наночастинки оксиду цинку були отримані методом колоїдного синтезу. При цьому було показано, що розмірами наночастинок можна керувати в діапазоні від 5 нм до 25 нм, змінюючи температуру та час хімічної реакції чи варіюючи кількість прекурсорів. Дисперсія розмірів складала 15% для маленьких (<10 нм) частинок та 25% для більших.

Під колоїдними системами ми розуміємо дисперсні системи з частинками дисперсної фази порядку 1-100 нм. В свою чергу, дисперсні системи – гетерогенні системи, що складаються з двох або більше фаз, і мають сильно розвинену поверхню розділу між ними. Одна з фаз формує безперервне дисперсійне середовище, по об'єму якої розпилена друга дисперсна фаза в вигляді малих твердих частинок або крапель.

Основи колоїдного синтезу наночастинок були створені понад 150 років назад, коли Фарадей в ході експерименту отримав колоїдний розчин золота, додавши фосфор до розчину хлориду золота. Звичайний метод отримання наночастинок в колоїдних розчинах полягає у застосуванні хімічної реакції між компонентами розчину, яка припиняється у визначений момент часу. З того часу ця техніка успішно використовується для синтезу нанокристалів різного складу, розміру, форми. Крім того, самі реакції еволюціонували в напрямку використання більш екологічно безпечних прекурсорів та розчинників.

Колоїдні наночастинок синтезуються шляхом створення колоїдних розчинів із монодисперсними частинками через конденсацію твердої фази наночастинок із пересиченого розчину. Колоїдний синтез може виконуватися двома способами: методом гарячої інжекції та методом нагрівання (неінжекційний метод).

Метод гарячої інжекції полягає у тому, що в неперервно перемішуване та нагріте до температури нуклеації (ядерного утворення) середовище, яке містить у собі один з прекурсорів (джерело іонів, які входять у склад напівпровідникової КТ), швидко впорскується другий прекурсор. Синтез проводиться в середовищі інертного газу для уникання окиснення реагентів. Далі відбувається нуклеація та наступний ріст ядер. Розмір частинок, які утворюються, регулюються часом відбору зразків з реакційного середовища.

Виникнення методу гарячої інжекції призвело до зростання обсягу досліджень у галузі колоїдного синтезу напівпровідникових нанокристалів. Однак, через багато недоліків цього методу, таких як високі витрати, токсичність, неможливість масового виробництва та низька стабільність компонентів на повітрі, було створено багато модифікацій оригінального підходу. Таким чином, був розроблений метод нагрівання, також відомий як безінжекційний метод.

Для безінжекційного методу необхідні наступні компоненти: прекурсори майбутніх нанокристалів, реакційне середовище (розчинник), яке буде грати роль дисперсійного середовища, поверхнево-активні речовини, які стабілізують наночастинки та попереджають їх агрегацію.

Безінжекційний метод можна розділити на наступні стадії: нуклеація (утворення зародків), ріст зародків, Оствальдівське визрівання [15]. Суть методу полягає у швидкому змішуванні прекурсорів в присутності розчинника та ПАР.

При змішуванні прекурсори, внаслідок хімічної реакції, утворюють мономери – хімічно активні молекулярні фрагменти напівпровідникового матеріалу. Утворення ядер (нуклеація) стає термодинамічно можливим, коли концентрація мономерів досягає критичного значення, при якому розчин є дуже пересиченим. Унаслідок швидкого протікання реакції спостерігається локальне перенасичення розчину мономерами, що спричиняє кристалізацію розчинених молекул або іонів і початок першої стадії - нуклеації. Розпочинається вибухова реакція нуклеації - раптове збільшення концентрації ядер - зародків нової фази. При нуклеації мономери швидко витрачаються на утворення ядер - зародків, тому коли їх концентрація в розчині поступово зменшується нижче критичної концентрації, утворення нових ядер – зародків припиняється.

Під час утворення зародків у розчині формується межа фаз. Коли нова фаза росте одночасно збільшуються її об'єм та площа. Збільшення об'єму нової фази призводить до зменшення вільної енергії Гіббса системи, тоді як збільшення площі, навпаки, збільшує вільну енергію Гіббса системи. Термодинамічна система прагне мінімізувати поверхневу енергію шляхом розчинення найменших зародків, оскільки найбільший внесок у поверхневу енергію роблять частинки менших розмірів.

Це призводить до існування певного критичного радіуса, який відповідає найменшому можливому стабільному розміру зародка нової фази, і який дорівнює [15]:

$$r_{cr} = \frac{2\sigma\tilde{v}}{RT \ln S} \quad (6)$$

Тут σ – питома поверхнева енергія, R – універсальна газова стала, $\tilde{v}$ – об'єм, який приходить на одну молекулу фази, що осаджується, T – температура, S – ступінь пересичення, який дорівнює: $S = C_{\text{п}} - C_{\text{нас}}/C_{\text{нас}}$. Тут $C_{\text{п}}$ – концентрація пересиченого розчину, $C_{\text{нас}}$ – концентрація насиченого розчину. Отже, чим більший ступінь пересичення розчину, тим менший критичний радіус частинки.

Оскільки система прагне до мінімізації енергії, то зародки з $r \geq r_{cr}$ будуть мінімізувати енергію за рахунок збільшення об'єму (тобто за рахунок зростання), а при $r < r_{cr}$ зародки будуть розчинюватися.

Після утворення ядер-зародків нової фази відбувається їх зростання за рахунок дифузії мономерів до поверхні зародку, за якою слідує включення мономера у кристалічний об'єм зародку. У цьому контексті слід відзначити два ключових аспекти. Перше, ріст нанокристалів із зародків відбувається досить швидко в пересиченому розчині. Це призводить до зниження концентрації розчину та зменшення ступеня пересичення внаслідок витрати реагентів під час росту нанокристалів. Друге, так як ступінь пересичення зменшується з часом, то в кожний момент часу існує певний критичний розмір наночастинки. Наночастинки, які перевищують цей розмір, продовжують рости, тоді як ті, що менші за цей критичний розмір, починають розчинятися. Тому важливо враховувати, що цей критичний розмір з часом зростає, оскільки ступінь пересичення розчину зменшується.

Коли мономер закінчується через ріст ядер, відбувається процес визрівання Оствальда. Це означає, що ядра-зародки продовжують зростати, поглинаючи менші ядра, які розчиняються. Це триває, поки середній

розмір наночастинок у зразку не досягне максимального значення завдяки поглинанню всіх доступних мономерів та нестабільних ядер-зародків. Наночастинки, які залишаються на цьому етапі, зазвичай мають розміри у мікрометрах. Отже, нанокристали з однорідним розподілом за розмірами можна отримати тільки у випадку вибухової нуклеації, яка супроводжується швидким припиненням росту наночастинок перед початком Оствальдівського визрівання.

Для уникнення агрегації та забезпечення стабільності нанокристалів у реакційному середовищі, використовують поверхнево-активні речовини (ПАР). Ці речовини адсорбуються на межі розділу фаз, створюючи структурно-механічний бар'єр, що перешкоджає агрегації. Вибір стабілізатора має вирішальне значення для колоїдного синтезу нанокристалів. Ефективний стабілізатор повинен запобігати агрегації утворених наночастинок, не заважаючи дифузійному зростанню. Молекули стабілізатора повинні міцно адсорбуватися на поверхні нанокристалів за допомогою ковалентного зв'язку, а вільний кінець молекули має бути добре розчинним у реакційному середовищі, щоб забезпечити високу розчинність нанокристалів. Стабілізатори можуть пасивувати поверхню нанокристалів, видаляючи неконтрольовані обірвані ковалентні зв'язки, локалізуючи в наночастинках носії заряду.

Колоїдний метод синтезу надає можливість контролювати фізико-хімічні властивості отриманих КТ шляхом зміни параметрів синтезу. Такими параметрами є: природа прекурсора, тип використаного розчинника, температура синтезу, мольне співвідношення та кількість реагентів, рН розчину, обробка перед та після синтезу, тип і кількість ПАР.

Так, при синтезі наночастинок оксиду цинку в якості реакційного середовища можуть бути використані як полярні середовища (водні середовища, ізопропиловий спирт), так і неполярні (желатина). В ролі ПАР та стабілізатора для КТ ZnO використовують: тріетиламін, олеїнова кислота, тіогліцерол, ЕДТА (етилендіамінтетраоцтова кислота),

тетраетиламоній бромід, тетраетилортокремній, поліетиленгліколь, поліетиленфталат, етиленгліколь, желатин, полівініловий спирт (PVA), полівінілпіролідон (PVP) [13]. В якості прекурсорів для синтезу ZnO обирають олеат цинку, ацетат цинку, хлорид цинку та інші солі цинку, а також NaOH, KOH [15].

Існує відомий протокол синтезу наночастинок ZnO з олеату цинку. Сам олеат цинку отримується з реакції хлориду металу з олеїною кислотою. Після отриманий прекурсор додавали до NaOH у метанолі, а затим нагрівали до 300°C. При цьому розмір та форма наночастинок визначаються кількістю олеїнової кислоти, яка була додана до реакційного розчину [15].

В роботі [16] наночастинок оксиду цинку були синтезовані в желатині. В результаті синтезу отримали наночастинок сферичної форми. Середній розмір наночастинок варіювався в залежності від кількості використаних прекурсорів та желатини: чим більше желатини було використано – тим менший розмір наночастинок було отримано. Так, при збільшенні концентрації желатини від 5% до 17% діаметр наночастинок зменшився з 26,5 до 20,5 нм.

1.3. Особливості люмінесценції наночастинок оксиду цинку

Незважаючи на ряд досліджень фотолюмінесценції ZnO, в літературі немає єдиної думки щодо положення піків у спектрі фотолюмінесценції наноструктур ZnO або їх походження. За літературними даними при збудженні наночастинок оксиду цинку квантами світла з області власного поглинання напівпровідника за кімнатної температури спостерігається декілька смуг люмінесценції:

1. Ультрафіолетова смуга люмінесценції.
2. Одна чи більше смуг люмінесценції в видимій області спектру.

Найбільш поширений спектр люмінесценції наночастинок оксиду цинку, при збудженні їх світлом з області власного поглинання напівпровідника, складається з ультрафіолетової смуги люмінесценції та довгохвильової смуги люмінесценції в видимій області спектру, яка відповідає зеленому світінню.

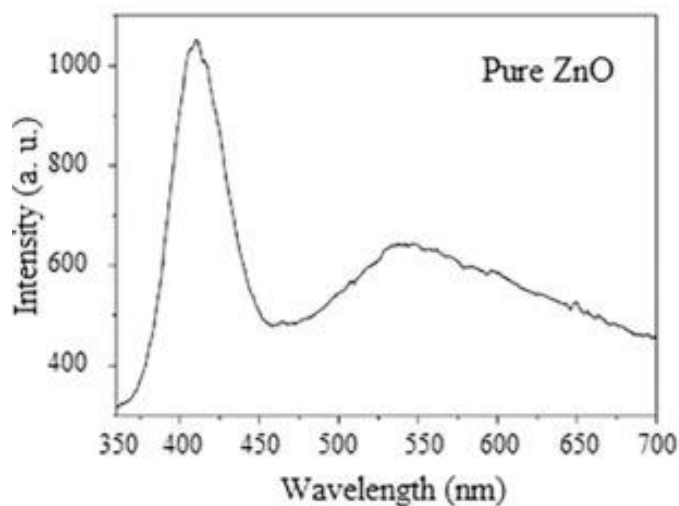


Рис. 6. Типовий спектр фотолюмінесценції КТ ZnO. Наночастинки були отримані методом хімічного осадження та мають одну смугу люмінесценції в Уф-області (388 нм) та іншу у видимій області (550 нм) спектру [17].

Тому прийнята модель люмінесценції КТ ZnO складається з двох частин [12]. Перша пояснює виникнення УФ смуги люмінесценції як наслідок рекомбінації електронів з зони провідності та дірок з валентної зони (міжзонні переходи) або як наслідок випромінювальної рекомбінації екситону (рис. 7. а).

Друга пояснює виникнення смуги випромінювання в видимій області як таку, що пов'язана з існуванням власних дефектів кристалічної ґратки, які спричиняють формування локальних енергетичних станів всередині забороненої зони. Енергетичне положення домішкових або дефектних рівнів у забороненій зоні визначається енергією цих домішкових атомів

або дефектних станів в структурі напівпровідника. У такому разі можливі два випадки: випромінювальна рекомбінація вільного електрона з зони провідності з діркою, яка локалізована на глибокому акцепторному центрі світіння; випромінювальна рекомбінація вільної дірки з валентної зони з електроном, захопленим на глибокий донорний центр світіння (рис. 7. б).

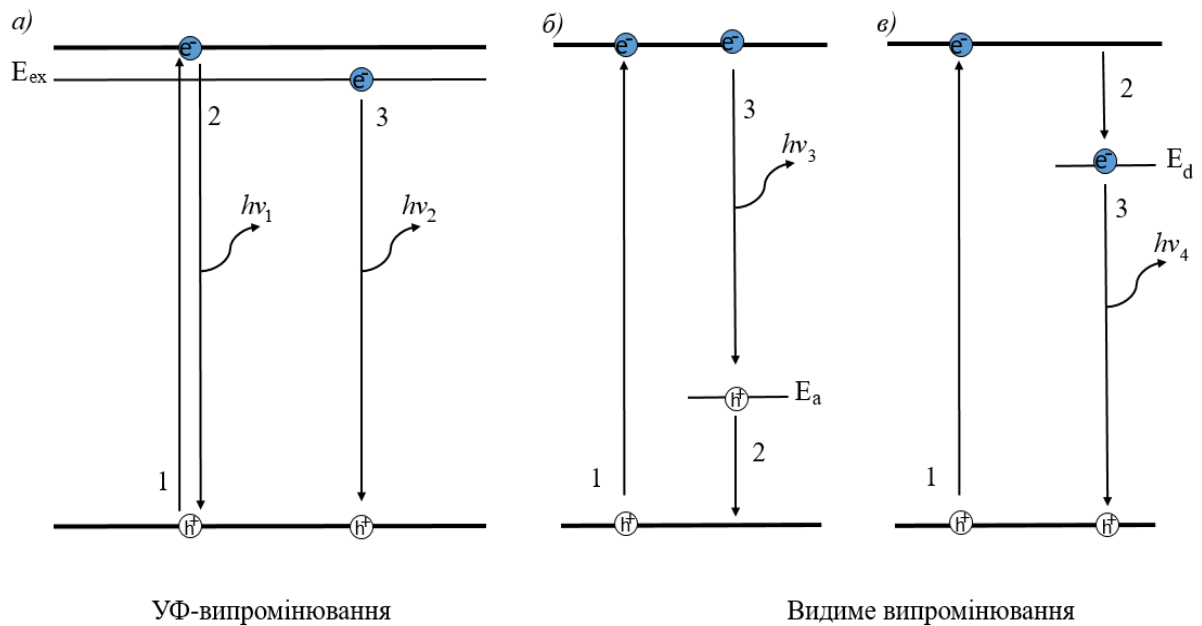


Рис. 7. Схематична ілюстрація основних механізмів люмінесценції КТ ZnO: а) 1 – перехід зона-зона при збудженні, 2 – випромінювальна рекомбінація вільного електрона та вільної дірки, 3 – випромінювальна рекомбінація електронно-діркової пари (рекомбінація екситону); б) 1 – перехід зона-зона при збудженні, 2 – іонізація центру світіння (захоплення вільної дірки), 3 – випромінювальна рекомбінація вільного електрона та захопленої дірки; в) 1 – перехід зона-зона при збудженні, 2 – іонізація центру світіння (захоплення вільного електрона), 3 – випромінювальна рекомбінація вільної дірки та захопленого електрона.

Екситонна люмінесценція виникає в результаті рекомбінації електронно-діркової пари, що входять до складу екситону. Екситон – це електрично нейтральна квазічастинка, яка складається з зв'язаного стану вільних електрона та дірки, що пов'язані між собою силами кулонівського притягання. В першому наближенні екситону можна поставити у відповідність модель атома водню [18].

Це дозволяє записати енергію зв'язку екситону аналогічно величині енергії зв'язку електрона з атомом водню за наступною формулою:

$$E_{ex} = -\frac{R_{ex}}{n'^2} \quad (7)$$

де R_{ex} – стала Рідберга екситону, яка дорівнює $R_{ex} = \frac{\mu^* e^4}{32\pi^2 \hbar^2 \epsilon_0^2 \epsilon^2}$, $\mu^* = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$ – приведена ефективна маса екситону, m_e^* і m_h^* – ефективні маси електрона і дірки, що утворюють екситон, ϵ – діелектрична проникність матеріалу, e – елементарний заряд, $n' = 1, 2, \dots$ (головне квантове число екситону).

Зазвичай екситонні стани проявляються в напівпровідниках за низьких температур [18]. Це пов'язано з тим, що значення енергії зв'язку екситону мале і порівняне з кінетичною енергією теплового руху $\sim kT$ при кімнатних температурах. Тому екситон легко розпадається на електрон та дірку навіть за кімнатних температур.

Характерною особливістю екситонних ліній на експериментальних спектрах є їх мала ширина, що суттєво відрізняє цей вид люмінесценції від випромінювальної рекомбінації вільних носіїв. Проте для ліній вільних екситонів може відбуватися уширення екситонних ліній, яке пов'язане з кінетичною енергією екситону [18].

Взаємодія екситону з дефектом кристалічної ґратки може призвести до його локалізації на дефекті та утворення зв'язаного екситону. Існують різні типи зв'язаних екситонних станів: екситон, зв'язаний на нейтральному донорі (чи нейтральному акцепторі) та екситон, зв'язаний на

іонізованому донорі (чи акцепторі). Характерна особливість випромінювальної рекомбінації зв'язаних екситонів є мала ширина ліній люмінесценції, які вузьчі за лінії вільних екситонів, оскільки зв'язаний екситон не володіє кінетичною енергією.

Основний рівень зв'язаного екситону розташований нижче, ніж основний рівень вільного екситону, на величину енергії іонізації дефекту, на якому він локалізований. Через це лінії випромінювання зв'язаного екситону зміщені у довгохвильову частинку спектру відносно ліній випромінювання вільного екситону [18].

Допоки густина домішок у зразку невелика (до 10^{15} см^{-3}), їх можна розглядати як ізольовані структури, що не взаємодіють між собою. Але зі збільшенням густини дефектів вони починають взаємодіяти між собою. При взаємодії донора та акцептора утворюються донорно-акцепторні пари. Ця взаємодія призводить до зсуву енергетичного положення рівнів як донора, так і акцептора в забороненій зоні. Глибина розташування рівнів залежить від відстані r між донором та акцептором у напівпровіднику: чим ближче знаходяться дефекти, тим менша енергія їх іонізації і тим ближче відповідний енергетичний рівень до зони дозволених енергій.

Завдяки випромінювальній рекомбінації на донорно-акцепторних парах (рис. 8) в спектрах КТ ZnO можуть утворюватися як смуги видимого, так і УФ випромінювання.

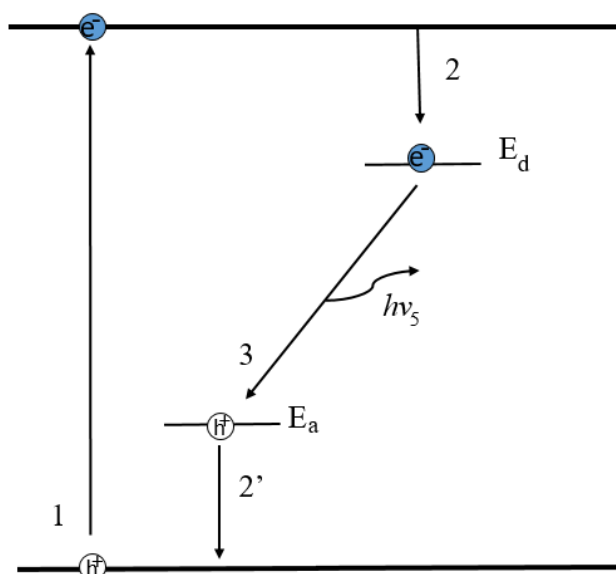


Рис. 8. Люмінесценція на донорно-акцепторних парах. 1 – перехід зона-зона при збудженні, 2 - іонізація центру світіння (захоплення вільного електрона), 2' – іонізація центру світіння (захоплення вільної дірки), 3 – випромінювальна рекомбінація електронно-діркової пари в результаті тунелювання локалізованих носіїв заряду.

УФ-випромінювання при люмінесценції КТ ZnO зникає у двох випадках:

1. Якщо енергія збуджуючих фотонів світла менша, ніж ефективна ширина забороненої зони $h\nu < E_g^{eff}$.

2. Якщо густина дефектів, що виникають при синтезі, у кристалічній ґратці ZnO висока, і як наслідок, вся інтенсивність випромінювання приходить саме на видиме випромінювання.

Навіть при низких концентраціях дефектів їх внесок у люмінесценцію може бути значним, у той же час, вони майже не виявляються на спектрах поглинання. Це пов'язано з тим, що після міжзонного поглинання та утворення вільних носіїв струму, відбувається їх захоплення на дефектах, з яких вони можуть в подальшому здійснити випромінювальну рекомбінацію (рис. 7. б та в).

Власні дефекти – це дефекти кристалічної ґратки, які пов’язані лише з її складовими елементами (Zn та O). Існує ряд дефектних станів у кристалічній ґратці ZnO: донорні дефекти (Zn_i, V_O, Zn_O) та акцепторні дефекти (V_{Zn}, O_i, O_{Zn}). Тут V – вакансія (відсутність атому в вузлі кристалічної ґратки), i – міжвузольний атом (атом, що займає пустий простір в кристалічній ґратці, який в бездефектному стані не зайнятий), Zn_O та O_{Zn} – антиструктурні дефекти (тобто атом, що знаходиться на «чужому» місці в вузлах кристалічної ґратки).

Контроль густини дефектів та баланс між ними є складною задачею при синтезі КТ ZnO. Найпоширенішими дефектами, які виникають частіше, є вакансії кисню V_O та міжвузольний цинк Zn_i , завдяки низькій енергії їх формування. V_O є дефектом по Шотткі, а Zn_i – по Френкелю. При цьому V_O , як правило, є домінуючим дефектом, над нестабільним Zn_i .

Енергетичне положення рівнів центрів світіння, пов’язаних з існуванням дефектів, і визначає колір видимої люмінесценції КТ ZnO, який ми отримаємо в результаті рекомбінаційної люмінесценції за участю центрів світіння (рис. 9). Енергія іонізації енергетичних рівнів, пов’язаних з дефектами, варіюється від $\sim 0,05$ eV до $\sim 2,8$ eV [19].

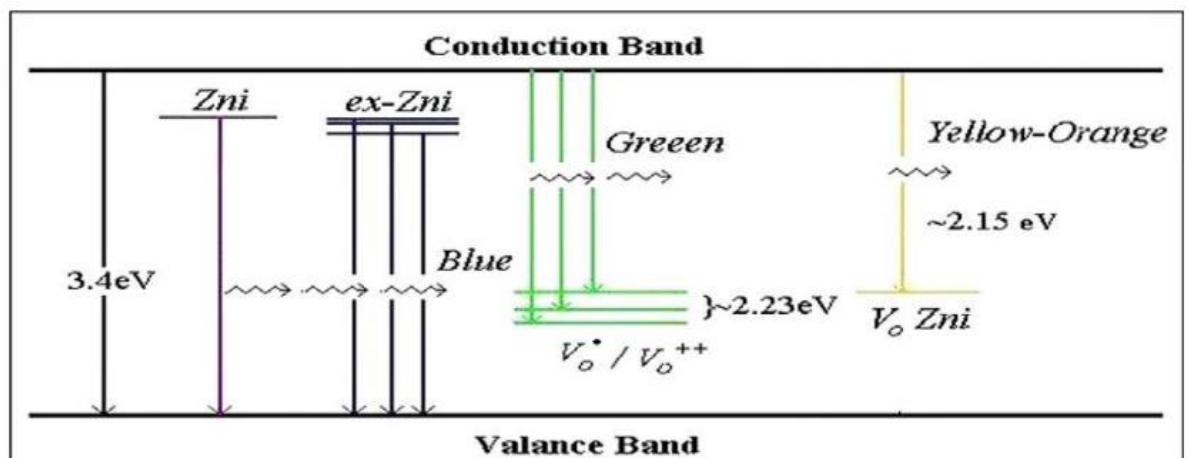


Рис. 9. Приклад зоної схеми КТ ZnO, запропонований авторами [19].

В науковій літературі запропоновано різноманітні можливі переходи, які відповідають за виникнення люмінесценції у видимому спектрі наночастинок ZnO (табл. 1). Проте, не існує єдиної думки стосовно природи смуг у спектрах люмінесценції та їх взаємозв'язку із власними дефектами ZnO. Таким чином, дослідження в даній області залишається актуальним. Наприклад, типову «зелену» люмінесценцію КТ ZnO з $\lambda_{\text{випр}} \sim 500$ нм пов'язують з існуванням у наночастинках неіонізованих та іонізованих вакансій кисню V_O [20].

Таблиця 1.

Люмінесценція КТ ZnO у видимій області спектру та механізми її виникнення, запропоновані у різних джерелах

$\lambda_{\text{випр}}$, нм	$E_{\text{випр}}$, еВ	«Колір» люмінесценції	Механізм випромінювального переходу	Джерело
418	2,97	Фіолетовий	$Zn_i \rightarrow E_V$	[21]
481	2,58	Синій	$Zn_i \rightarrow V_{Zn}$	[21]
525	2,37	Зелений	$E_C \rightarrow V_O^+/V_O^{++}$	[21]
532	2,33	Зелений	$E_C \rightarrow O_i$	[22]
468	2,67	Синій	$E_C \rightarrow V_{Zn}$	[22]
550	2,25	Зелений	$E_C \rightarrow V_O/V_O^{++}$	[19]
585	2,12	Жовто- помаранчева	$E_C \rightarrow O_i$ або $E_C \rightarrow V_O Zn_i$	[19]
395	3,14	Фіолетовий	$Zn_i \rightarrow E_V$	[20]
405	3,06	Фіолетовий	$E_C \rightarrow V_{Zn}$	[20]
440/455	2,82/2,73	Синій	$ex - Zn_i \rightarrow E_V$	[20]
437	2,84	Синій	$Zn_i \rightarrow V_{Zn}$	[20]
500	2,48	Зелений	$V_O^* \rightarrow E_V$	[20]
564	2,20	Зелений	$E_C \rightarrow V_O^{++}$	[20]
580	2,14	Жовтий	$Defect\ levels \rightarrow V_O$	[23]

Продовження табл. 1

$\lambda_{\text{випр}},$ нм	$E_{\text{випр}},$ еВ	«Колір» люмінесценції	Механізм випромінювального переходу	Джерело
440	2,82	Синій	<i>Defect level $\rightarrow$ Surface levels (amine ligand)</i>	[23]
415	2,99	Фіолетовий	$Zn_i \rightarrow E_V$	[24]
445	2,79	Синій	$ex - Zn_i \rightarrow E_V$	[24]
555	2,23	Зелений	$E_c \rightarrow \text{Deep levels}$	[24]
600	2,07	Помаранчевий	$Zn_i \rightarrow \text{Deep levels}$	[24]

У роботі [24] КТ ZnO були отримані методом лазерної абляції. Також була продемонстрована залежність видимого випромінювання від довжини хвилі збудження. На основі дослідів було запропоновано механізми випромінювання (рис. 10).

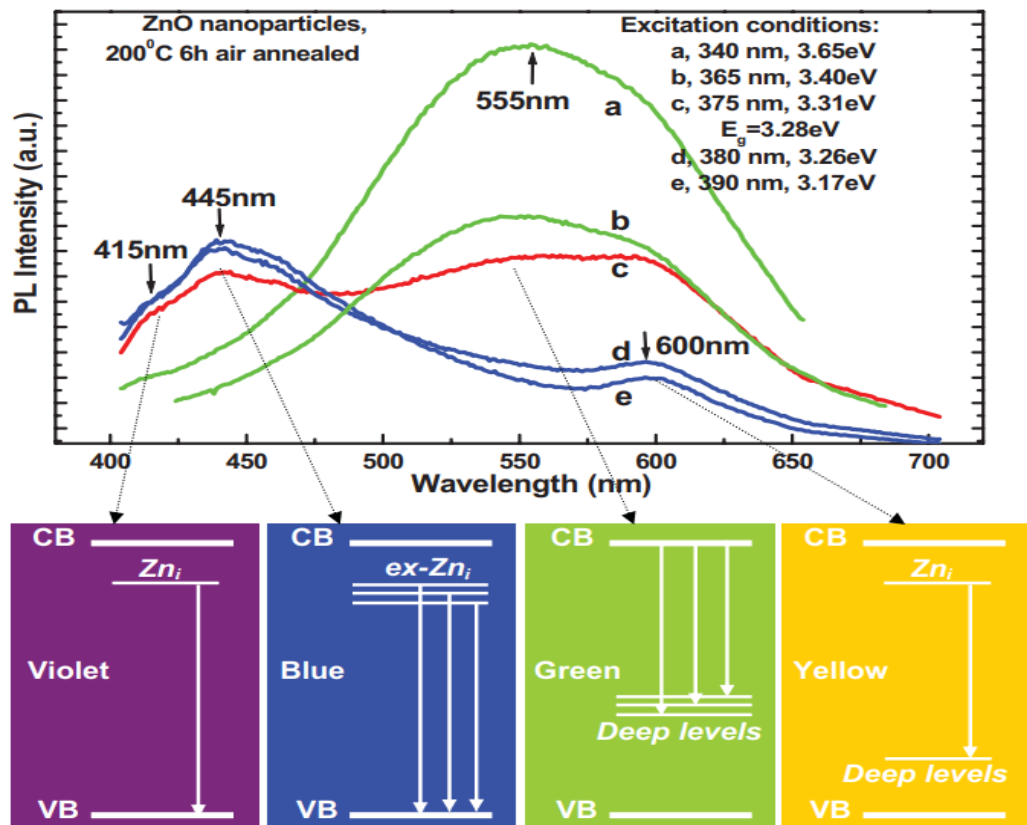


Рис. 10. Залежність інтенсивності люмінесценції від довжини хвилі збудження та модель зонної схеми, запропонована авторами [24].

Окрім власних дефектів кристалічної ґратки на люмінесценцію КТ ZnO також впливають наявність домішків внаслідок легування наночастинок.

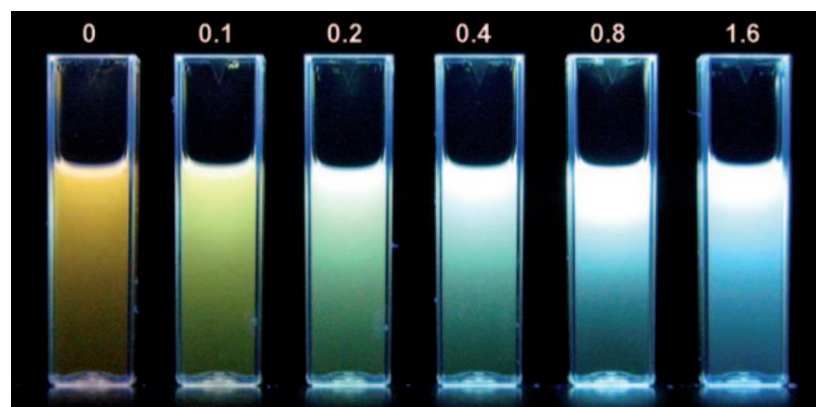


Рис. 11. Колоїдні розчини КТ ZnO в етанолі, леговані Mg [25].

Часто отримані спектри люмінесценції мають неелементарну форму. Тому для їх аналізу проводять декомпозицію (розкладання) кривої на окремі гаусові складові, за допомогою яких можна виділити вклад тих чи інших центрів рекомбінації у люмінесценцію зразка. Наприклад, у роботі [26] досліджувалися оптичні та люмінесцентні властивості КТ ZnO, синтезованих у різних розчинниках за допомогою різних прекурсорів (табл. 2).

Таблиця 2.

Метод	Прекурсор	Розчинник	$d_{nano, \text{нм}}$	E_g^{eff} , еВ
3.1	Хлорид цинку	Дистильована вода	18 ± 2	3,25
3.2	Хлорид цинку	Метанол	17 ± 2	3,21
3.3	Хлорид цинку	Етанол	14 ± 2	3,23
3.4	Нітрат цинку	Дистильована вода	13 ± 2	3,23
3.5	Ацетат цинку	Дистильована вода	12 ± 2	3,20
3.6	Ацетат цинку	Диметилсульфоксид	5 ± 2	3,32

Спектри люмінесценції знімалися за кімнатних температур при довжині збуджуючого випромінювання $\lambda_{36} = 325$ нм.

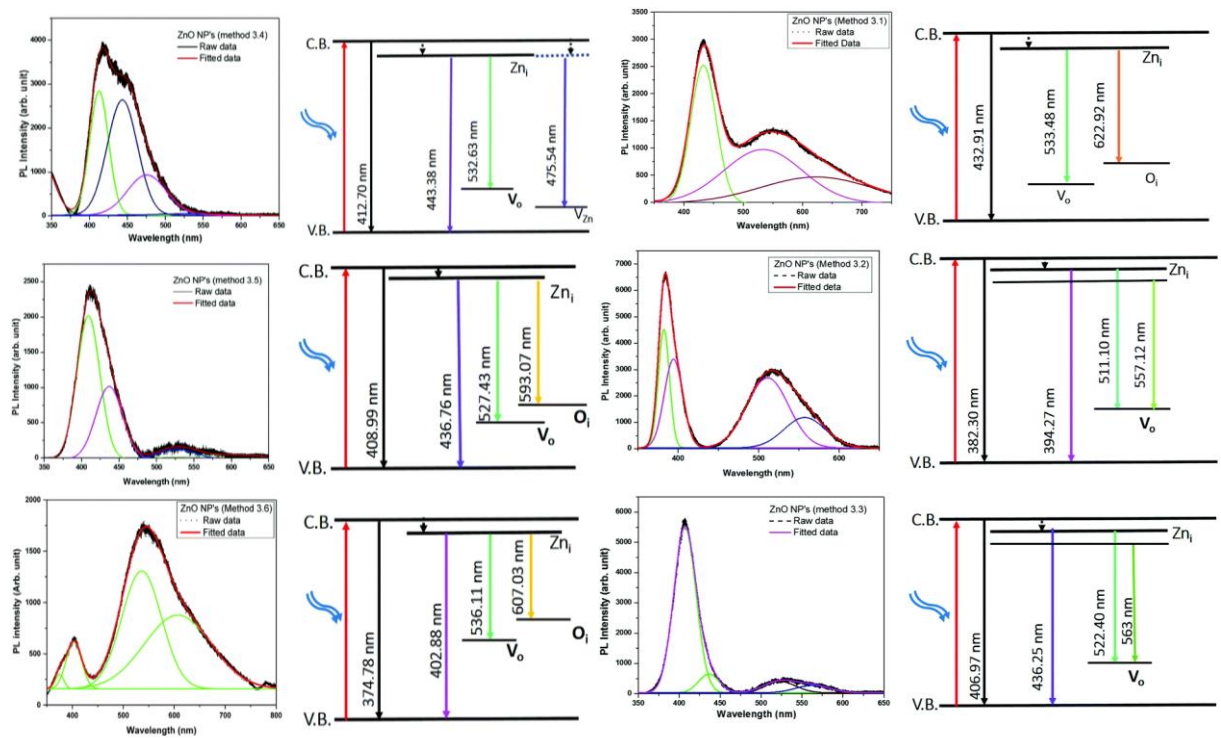


Рис. 12. Приклад розкладення спектру на гаусіани та запропоновані механізми люмінесценції [26].

Так у зразку, отриманому методом 3.4, спостерігається синє випромінювання, виникнення якого автори пов'язують з переходом між Zn_i та V_{Zn} . Також причиною можуть слугувати глибокі пасткові рівні, що пов'язані з існуванням поверхневих дефектів. Помаранчева люмінесценція, що виникає у зразках 3.5 та 3.6, обумовлена переходом від Zn_i до O_i .

Також, автори роботи відмічають, що густина дефектів змінюється з зміною відношення атомів поверхні до атомів об'єму, в відповідності зі зміною у формі та розмірі наночастинок. Відповідно до цього відбуваються зміни у положенні піків в спектрах люмінесценції, які пов'язуються зі змінами густини дефектів на поверхні наночастинок.

У таблицях 3 та 4 представлені результати досліджень, пов'язані з люмінесцентними механізмами КТ ZnO.

Таблиця 3.

Результати досліджень люмінесцентних властивостей КТ ZnO,
представлені в указаних джерелах

Метод отрима- ння	Керуючий параметр/ умови синтезу	r_{nano} , нм	E_g^{eff} , еВ	$\lambda_{зб}$, нм	$\lambda_{випр}$, нм	Механізм
Хім. осадже- ння [17]	-	-	3,13	-	388	Рекомбінація вільного екситону
					550	Дефектна люмінесценція: V_O , Zn_i
Тер. закалюв ання [27]	PVA матриця	5,5	5,77	-	-	-
	PVP матриця	5,1	5,86			
Хім. осадже- ння [21]	-	11	3,62	387	391	Рекомбінація вільного екситону
					418	Дефектна люмінесценція: Zn_i
					481	Дефектна люмінесценція: перехід між Zn_i та V_{Zn}
					525	Дефектна люмінесценція: V_O^+ або V_O^{++}

Продовження табл. 3

Метод отрима- ння	Керуючий параметр/ умови синтезу	r_{nano} , нм	E_g^{eff} , єВ	$\lambda_{зб}$, нм	$\lambda_{випр}$, нм	Механізм
Лазер- на абляція [24]	$\lambda_{зб}$	-	3,28	340	555	Дефектна люмінесценція: V_O , V_O^+ , V_O^{++} , поверхневі дефекти
				365		
				375	415	Дефектна люмінесценція: Zn_i
				380	445	Дефектна люмінесценція: $ex - Zn_i$
				390	600	Дефектна люмінесценція: Zn_i, O_i
Золь- гель [28]	Середовище повітря та вакуум	2,5	3,65	-	375	Міжзонна рекомбінація
					повіт. 592	Поверхневі дефекти: гідроксильні групи, адсорбовані на поверхні КТ
					вак. 527	Дефектна люмінесценція: власні дефекти ґратки

Продовження табл. 3

Золь-гель [25]	Дія ультра звуку	Не діє	3,7	3,50	-	509	Рекомбінація електронів, які були захоплені поверхневими дефектами, з дірками на глибоких дефектних рівнях
		Діє	5,1	3,41		538	
Хім. осадже ння [29]	-		1,66	3,82	325	370	Міжзонна рекомбінація
						548	Дефектна люмінесценція: V_O
Колоїд ний метод [30]	Конц ентра ція прек урсо ру $\frac{\text{моль}}{\text{м}^3}$	0,02 5	2,79	3,72	-	-	-
		0,05	2,89	3,7			
		0,07 5	3,17	3,65			
		0,1	3,37	3,62			
		0,12 5	3,61	3,59			
		0,15	3,81	3,56			
		0,17 5	6,83	3,43			
		0,2	10,25	3,41			

Продовження табл. 3

Гідро-термальний [31]	T _{син}	50 °C	6,0	3,32	280	374	УФ -рекомбінація вільних екситонів. Видиме випромінювання є суперпозицією зеленого (поверхневі дефекти - V_O), жовтого (поверхневі дефекти - гідроксильні групи, адсорбовані на поверхні КТ) та червоного випромінювання.
						564	
		100°C	7,5	3,29		376	
						564	
		150°C	11,5	3,24		380	
						564	
		200°C	14	3,21		387	
						564	

Таблиця 4.

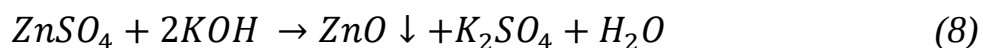
Смути люмінесценції КТ ZnO та механізми їх утворення,
представлені у різних джерелах

Випромінювання	Енергія максимуму смуги, еВ	Походження смуги
УФ 300 – 400 нм	3,36 [32,34]; 3,31 [33]; 3,35 [34]; 3,32 [34]; 3,23 [34]; 3,361 [35]; 3,20 [17]; 3,31 [28]; 3,35 [29];	Міжзонний перехід [32, 28, 29], зв'язаний екситон (A0X) [33,34], вільний екситон [34, 17], зв'язаний екситон (D0X) [34, 35], ДАП [34]
Фіолетове 400 – 430 нм	2,97 [21]; 3,14 [20]; 3,06 [20]; 2,99 [24];	центр світіння Zn_i [21, 20, 24], центр світіння V_{Zn} [20]
Синє 430 – 495 нм	2,79 [24]; 2,58 [21]; 2,67 [22]; 2,82 [20]; 2,73[20]; 2,84 [20];	іонізований центр світіння Zn_i^+ або Zn_i^{++} [24, 20], ДАП (Zn_i , V_{Zn}) [21,20], центр світіння V_{Zn} [22],
Зелене 495 – 560 нм	2,25 [17,19]; 2,23[24]; 2,37 [21]; 2,33 [22]; 2,48 [20]; 2,20 [20]; 2,26 [29];	центр світіння V_O [17, 20, 29], іонізований центр світіння V_O^+/V_O^{++} [21,19,20], центр світіння O_i [22],
Жовте 560 – 590 нм	2,12 [19]; 2,14 [23]	центр світіння O_i [19], ДАП [23]
Помаранчеве 590 – 620 нм	2,07 [24]	ДАП (Zn_i , <i>Deep levels</i>) [24]
Червоне 620 – 750 нм	1,99 [36]	центр світіння O_i [36]

2. Дослідження фотолюмінесценції наночастинок ZnO, отриманих при різних технологічних умовах

2.1. Методика синтезу та оптичних досліджень

Об'єктом даного дослідження є наночастинок ZnO, які містяться в колоїдних розчинах желатини. Квантові точки ZnO були синтезовані за допомогою колоїдного методу, який включає хімічну реакцію:



Для проведення синтезу прекурсори, а саме 10% водний розчин сульфату цинку та 10% водний розчин гідроксиду калію, спочатку змішують у водному розчині 5% желатини в окремих пробірках, а потім об'єднують отримані розчини в одній пробірці. Під час злиття розчинів відбувається хімічна реакція в присутності желатини, що призводить до утворення нанокристалів оксиду цинку. Зміна забарвлення колоїдного розчину на білий колір свідчить про цей процес. Для отримання різних зразків змінювалася концентрація прекурсорів. Важливу роль у процесі відігравали водні розчини желатину, що виступали як стабілізуюча матриця.

До основних характеристик люмінофорів відносять спектри поглинання та люмінесценції. Спектр люмінесценції – це залежність спектральної випромінювальної здатності (інтенсивності) випромінювання люмінофора від довжини хвилі, частоти або енергії цього випромінювання. Інтенсивність виражається у вигляді енергії, яка випромінюється з одиниці площі зразку за одиницю часу в розрахунку на одиницю спектрального інтервалу. Спектр поглинання характеризує наскільки добре люмінофор поглинає світло на заданій частоті або довжині хвилі.

Спектроскопія поглинання – один з методів дослідження колоїдних квантових точок, що надає змогу отримати відомості про електронну структуру досліджуваного зразка і, отже, про середній розмір отриманих квантових точок.

Нагадаємо, що поглинання світла в напівпровідниках призводить до змін у енергетичних станах електронної системи та іонів кристалічної ґратки. Через це виділяють наступні основні типи оптичного поглинання: власне, домішкове, пов'язане з поглинанням вільними носіями заряду та поглинання кристалічною ґраткою. Поглинання, викликане переходами електронів із валентної зони в зону провідності, називається власним або фундаментальним. Дослідження цього типу поглинання представляє для нас найбільший інтерес, оскільки воно дозволяє визначити ширину забороненої зони зразка.

Коефіцієнт поглинання, який залежить від енергії кванта світла, описує фундаментальне поглинання і визначається наступним чином [2]:

$$\alpha(h\nu) = B(h\nu - E_g)^n \quad (9)$$

В цьому виразі, де B - стала, $h\nu$ - енергія кванта світла, E_g - ширина забороненої зони напівпровідника, і n - індекс, який приймає значення $1/2$, $3/2$, 2 або 3 в залежності від типу електронного переходу. Кожне значення n визначає характер переходу: для $n=1/2$ - прямий дозволений перехід; $n=3/2$ - заборонений прямий перехід; $n=2$ - непрямий дозволений перехід; $n=3$ - заборонений непрямий перехід.

Для нанокристалів ZnO властиві прямі дозволені оптичні переходи [2]. Тому коефіцієнт поглинання визначається виразом:

$$\alpha(h\nu) = \text{const} * (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (10)$$

Коефіцієнт поглинання α можна визначити з закону Бугерта-Ламберта:

$$I = I_0 * e^{-\alpha d} \quad (11)$$

Тут I_0 – інтенсивність падаючого паралельного монохроматичного пучка світла, I – інтенсивність пучка, що пройшов крізь напівпровідник, d – товщина напівпровідника.

Тому метод спектроскопії поглинання ґрунтується на знаходженні відношення інтенсивності I пучка світла, що пройшов крізь зразок до інтенсивності I_0 пучка світла, що падає на зразок.

Результат вимірювань може бути представлений у вигляді коефіцієнту пропускання:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (12)$$

Або у вигляді оптичної густини поглинання:

$$D = \ln\left(\frac{1}{T}\right) = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (13)$$

Підставивши (12) у (10) легко бачити, що оптична густина поглинання прямо пропорційна коефіцієнту поглинання, а оскільки для оксиду цинку $n = \frac{1}{2}$, то нас цікавить саме величина:

$$D^2 = \ln^2\left(\frac{1}{T}\right) = \ln^2\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (14)$$

Для проведення досліджень спектрів поглинання використовувалася установка, схема якої подана на рис. 13. Оптичні спектри отримували експериментально на монохроматорі МДР – 6 з подвійною дифракційною ґраткою. Для отримання монохроматичного світла з довжиною хвилі від 200 до 400 нм використовувалися ґратки з 2400 штр/мм, а для діапазону від 400 до 800 нм – ґратки з 1200 штр/мм. Галогенна лампа потужністю 60 Вт виступала в ролі джерела світла. Фотоелектронний помножувач ФЕП – 100 використовувався як фотоприймач, а сигнал з його аноду, пропорційний інтенсивності світла, яке пройшло через зразок, подавався на підсилювач ІМТ – 05. Далі сигнал підсилювався та реєструвався за допомогою USB – осцилографа чи вольтметра В7 – 21.

У даній роботі люмінесценція збуджувалася світлодіодом з довжиною хвилі випромінювання $\lambda = 290$ нм ($E_{36} = 4,27$ eV).

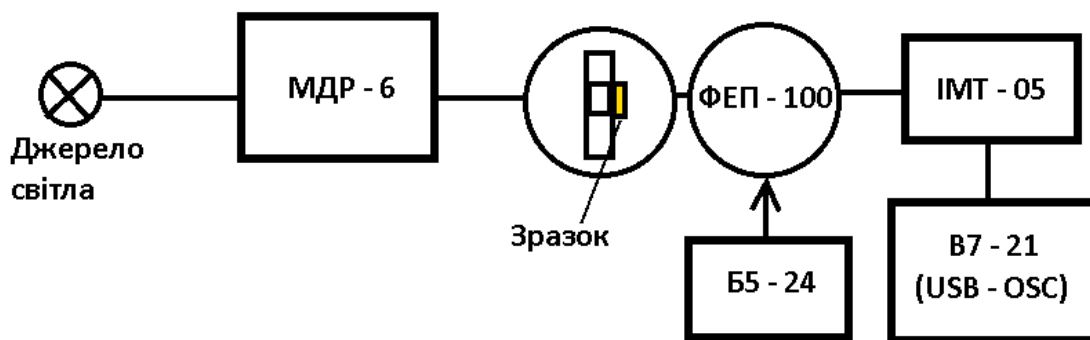


Рис. 13. Схема установки для виміру спектрів поглинання.

Погрішність вимірювання спектрів оптичного поглинання визначається інструментальними похибками вимірювань. Для дифракційної ґратки, що використовувалася при вимірюваннях краю оптичного поглинання, величина відносної похибки складає:

$$\varepsilon_{\lambda} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{0,63 \text{ [нм]}}{1000000 \text{ [нм]}} = 6,3 \cdot 10^{-7} \quad (15)$$

Люмінесцентна спектроскопія є потужним інструментом для дослідження фізичних властивостей люмінофорів. За її допомогою можна дослідити структуру речовини зразка, наявність та густину дефектів кристалічної ґратки, проаналізувати електронні переходи та на їх основі побудувати зонну схему зразка.

Дослідження фотолюмінісцентних спектрів у видимій області виконувалося відповідно до стандартної методики на установці з схемою, представленою на рис. 14. Світлодіодне (1) випромінювання від джерела з $\lambda = 290 \text{ нм}$ ($E_{\text{зб}} = 4,27 \text{ еВ}$) направляється на зразок (2), який розміщено у кріостаті (3). Збуджене випромінювання зразка фокусується за допомогою конденсора (4) на вхідну щілину призмового спектрографа ІСП-51. Випромінювання реєструється на виході спектрального приладу фотоелектронним помножувачем ФЕП-100 (5). ФЕП-100 має область спектральної чутливості в інтервалі 300 – 800 нм. Фотопомножувач живиться стабілізованим джерелом постійного струму Б5-24 (6). Сигнал з аноду фотопомножувача, що пропорційний інтенсивності

фотолюмінесценції, підсилюється за допомогою підсилювача ІМТ – 05 (7) і записується за допомогою USB-осцилографа або вольтметра В7-21 (8).

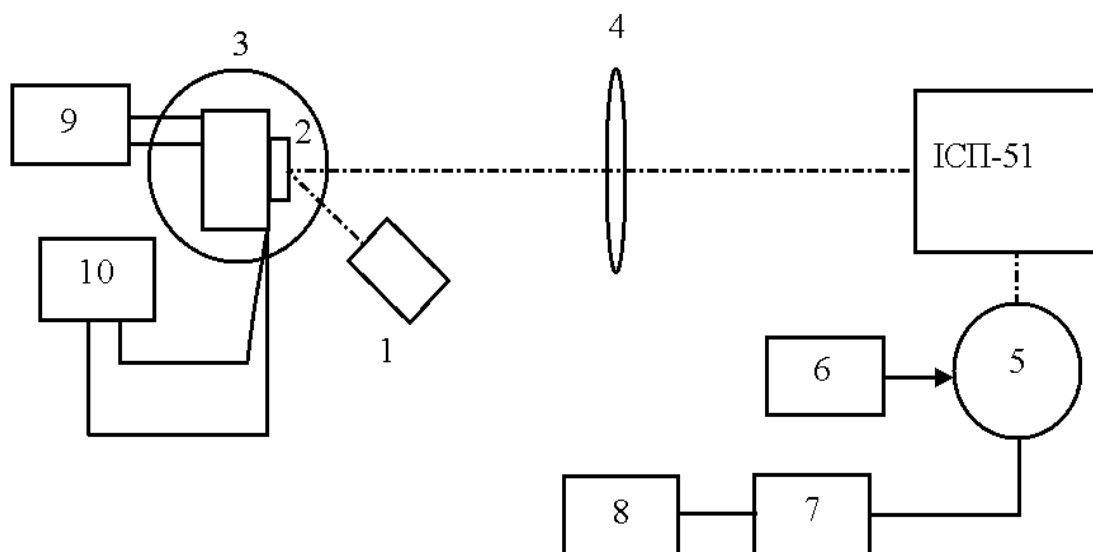


Рис. 14. Схема установки для дослідження спектрів фотолюмінесценції.

Для дослідження спектрів фотолюмінесценції в ультрафіолетовій області спектру використовували установку для вимірювання оптичного поглинання, за винятком того, що зразок розташовувався перед входною щілиною монохроматора, а джерелом був світлодіод з $\lambda = 290$ нм ($E_{36} = 4,27$ еВ).

2.2. Визначення розмірів наночастинок за величиною зсуву ширини забороненої зони

На рисунку 15 зображено спектри оптичної густини наночастинок оксиду цинку з різною концентрацією прекурсорів. Усі досліджувані зразки відзначаються зсувом краю поглинання в високоенергетичну область порівняно з краєм поглинання макроскопічного кристалу оксиду цинку. Синій зсув спостерігається внаслідок просторового утримання

носіїв заряду в квантовій точці, тобто в результаті дії квантово-розмірного ефекту, який виникає у досліджених зразках. Тому отримані результати свідчать про те, що під час синтезу оксид цинку був отриманий саме у вигляді наночастинок.

Ефективна ширина забороненої зони зразків була знайдена шляхом екстраполяції лінійної частини графіку $D^2(h\nu)$, яка відповідає за край поглинання, до перетину з віссю енергій. Визначені значення подані у таблиці 5.

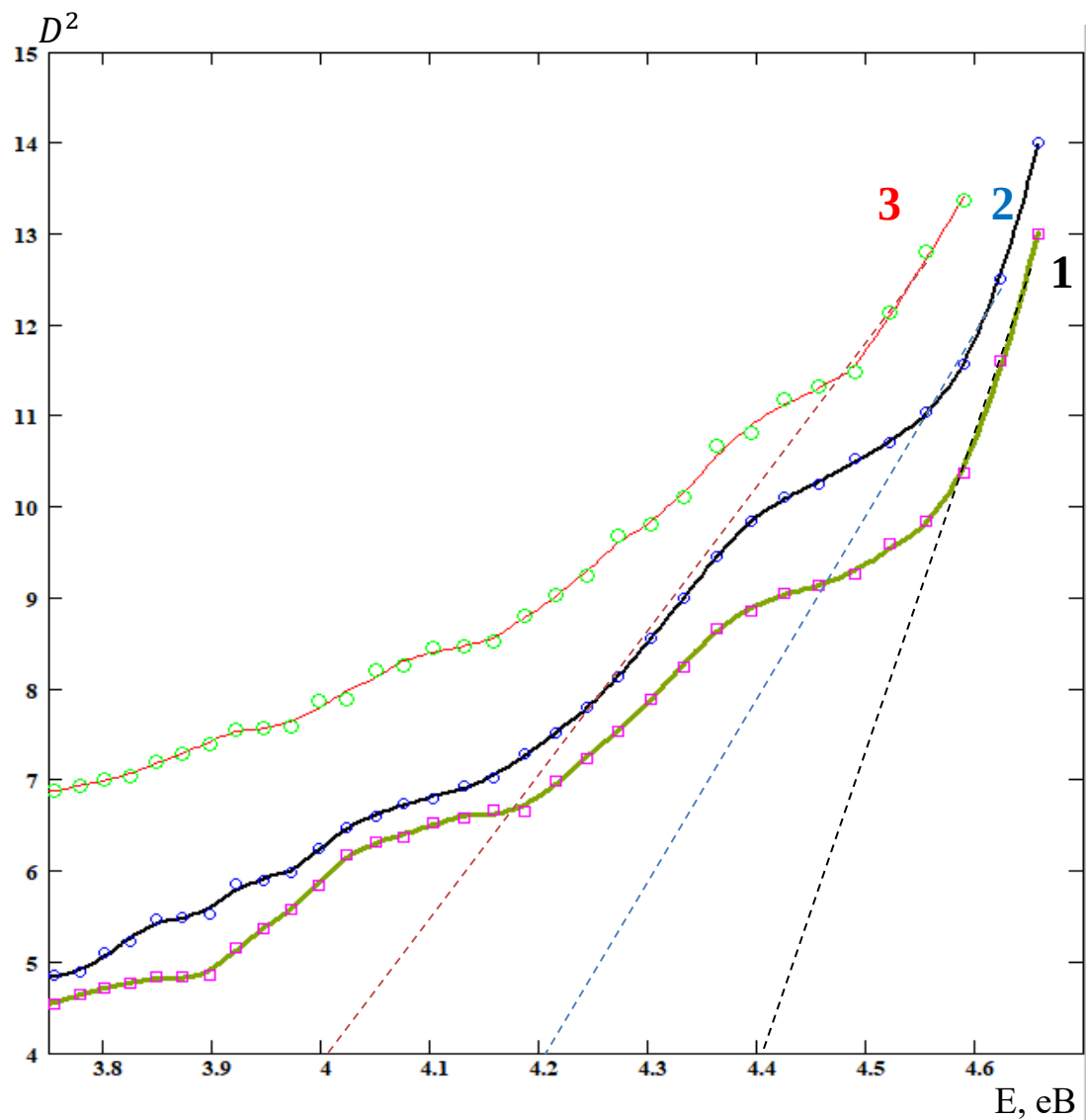


Рис. 15. Спектри оптичної густини КТ ZnO з концентрацією прекурсорів 10% (1), 20% (2), 50% (3). Температура вимірювання складає 300 K.

Залежність ефективної ширини забороненої зони зразка від розмірів КТ дається виразом:

$$E_g^{eff} = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu^* R^2} \quad (16)$$

Тут E_g^{eff} – ефективна ширина забороненої зони, E_g – ширина забороненої зони, яку має напівпровідниковий об’ємний кристал за нормальних умов, $\mu^* = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$ – приведена ефективна маса електрона та дірки, m_e^* і m_h^* – ефективні маси електрона і дірки, R – радіус сферичної КТ.

Тоді з (16) слідує, що середній радіус квантових точок оксиду цинку у зразку становить:

$$R = \frac{\hbar}{\sqrt{8\mu^* \Delta E}} \quad (17)$$

Тут $\mu^* = \left(\frac{1}{m_h^*} + \frac{1}{m_e^*} \right)^{-1}$ – приведена ефективна маса електрона m_e^* та дірки m_h^* для матеріалу зразка, ΔE – енергетичний зсув, що виникає в результаті дії квантово-розмірного ефекту і дорівнює:

$$\Delta E = E_g^{eff} - E_g \quad (18)$$

E_g^{eff} – ефективна ширина забороненої зони, яку ми визначаємо експериментально зі спектрів оптичної густини зразків КТ ZnO, E_g – ширина забороненої зони напівпровідникового кристалу ZnO за нормальних умов.

Формула (17) розраховувалася при наступних числових значеннях для ZnO: $\hbar = 4,13 * 10^{-15}$ еВ * с; $m_h^* = 0,35m_0$; $m_e^* = 0,24m_0$; $m_0 = 9,1 * 10^{-31}$ кг; $E_g = 3,20$ еВ - ширина забороненої зони об’ємного кристала ZnO при $T=300$ К.

Таблиця 5.

Результати визначення ширини забороненої зони та
розрахунків розмірів КТ ZnO

No	E_g^{eff} , eV	ΔE , eV	R, нм	D, нм
1	4,40	1,20	3,71	7,42
2	4,20	1,00	4,06	8,12
3	4,00	0,80	4,53	9,06

Точність формули (17) обмежується в основному точністю визначення ефективних мас дірки та електрона для даного матеріалу.

Результати розрахунків ширини забороненої зони корелюють зі спектрами збудження фотолюмінесценції. Наявне джерело збудження з енергією квантів 4,27 eV не збуджує фотолюмінесценцію в зразках з шириною зони 4,40 eV.

2.3. Встановлення природи випромінювальних переходів в колоїдних наночастинках оксиду цинку, отриманих при різних технологічних умовах

З метою дослідження люмінесцентних властивостей КТ ZnO нами було проведено аналіз спектрів люмінесценції попередньо отриманих зразків.

На рис. 16. зображено спектри короткохвильової люмінесценції зразків 2 та 3. Збудити люмінесценцію зразка 1 ми не можемо, бо енергія збуджуючого світла $E_{36} = 4,27$ eV менша, ніж ефективна ширина забороненої зони 1-го зразка. На спектрах люмінесценції виділяються три лінії випромінювання: для другого зразка на 3,80 eV, 3,64 eV та 3,46 eV. Зі збільшенням концентрації прекурсорів для третього зразка відбувається зсув ліній випромінювання в область менших енергій. Величина зсуву

становить порядку 0,20 еВ. Аналогічний зсув спостерігався і в спектрах поглинання відповідних зразків, що може свідчити про наявність переходів за участю енергетичних зон напівпровідника.

I, відн. од.

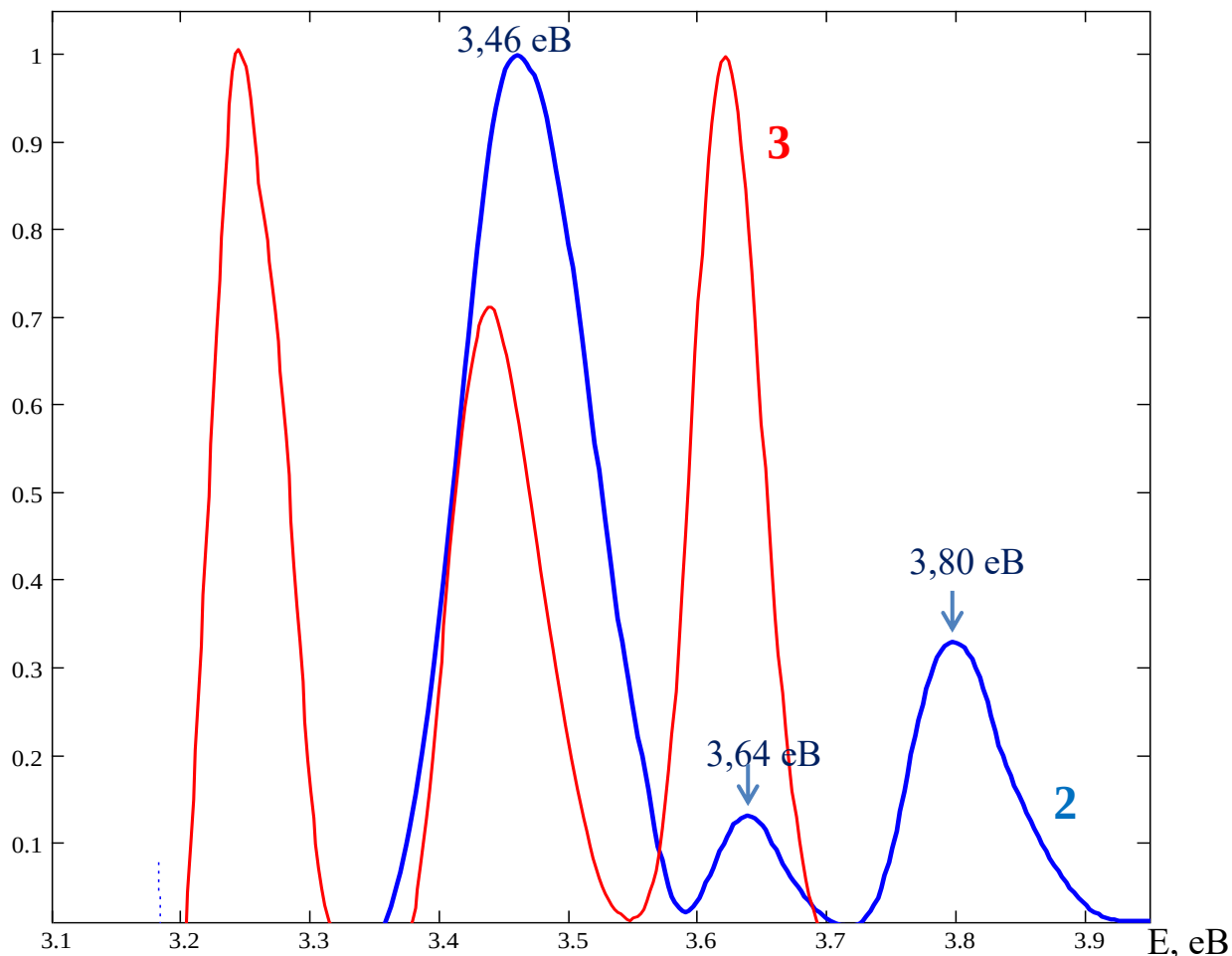


Рис. 16. Спектри фотолюмінесценції КТ ZnO. Концентрації прекурсорів 20% (2) та 50% (3). Довжина хвилі збуджуючого випромінювання складала $\lambda_{зб} = 290$ нм.

Ширина перших двох ліній (порядку 60 – 80 меВ), дозволяє припустити, що вони можуть бути віднесені до ліній екситонного випромінювання. Залежність енергії випромінювання екситонів від розміру наночастинок ZnO була описана багатьма авторами [32]. Величина

зсуву першого максимуму відносно краю оптичного поглинання (0,4 еВ) не дозволяє вважати, що це випромінювальні переходи за участю вільних екситонів (60 меВ).

Ймовірним є припущення, що зафіксовані переходи можуть бути зумовлені екситонами, зв'язаними з донорами, та екситонами, зв'язаними з акцепторами. З наукової літератури відомо, що енергія випромінювання зв'язаного з донором екситона більша, ніж енергія випромінювання екситона, зв'язаного на акцепторі [37]. Тому лінія випромінювання в області 3,80 еВ може бути викликана екситонами, зв'язаними з нейтральним донором. Наприклад, з міжвузельним цинком Zn_i^0 , з глибиною залягання 0,40 еВ від зони провідності. Схоже значення 0,46 еВ було вказано в [38]. А лінію випромінювання в області 3,64 еВ можна пов'язати з випромінювальними переходами за участю екситонів, зв'язаних на акцепторах. Наприклад, з нейтральною вакансією цинку V_{Zn}^0 , з глибиною залягання 0,56 еВ від валентної зони. Схожі значення в 0,94 та 0,4 еВ є в роботі [38] та [26].

Третя лінія випромінювання в області 3,47 еВ має півширину порядку 200 меВ, тому відноситься до рекомбінаційної люмінесценції. Наприклад, за участю донорів Zn_i^{+2} з глибиною залягання 0,74 еВ від зони провідності. Схоже значення для глибини залягання Zn_i^{+2} в 0,63 еВ було знайдено в [39].

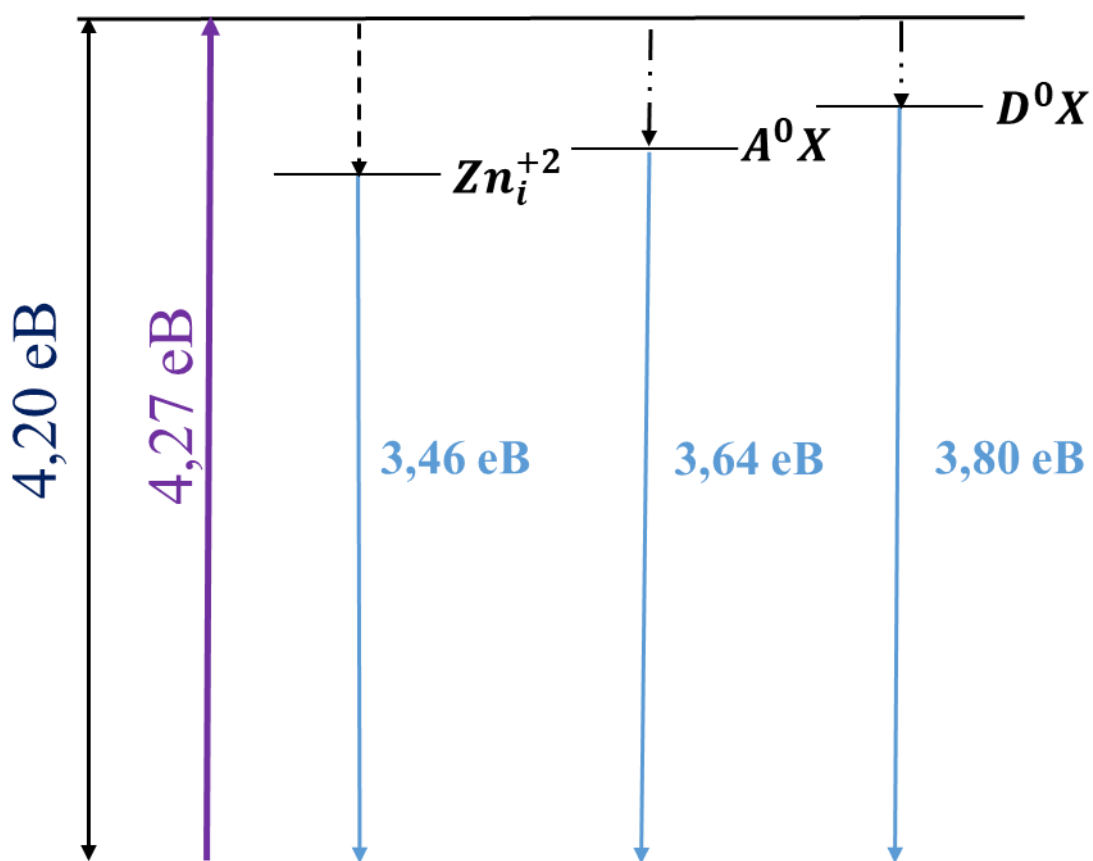


Рис. 17. Схема енергетичних переходів для короткохвильової люмінесценції КТ ZnO. Тут суцільна лінія – випромінювальний перехід; штрих-пунктирна лінія – утворення зв'язаного екситону; пунктирна лінія – безвипромінювальний електронний перехід.

На рис. 18. зображено спектри довгохвильової люмінесценції зразків 2 та 3. В видимій області спектру спостерігаються широкі смуги випромінювання, що перекривають увесь видимий діапазон.

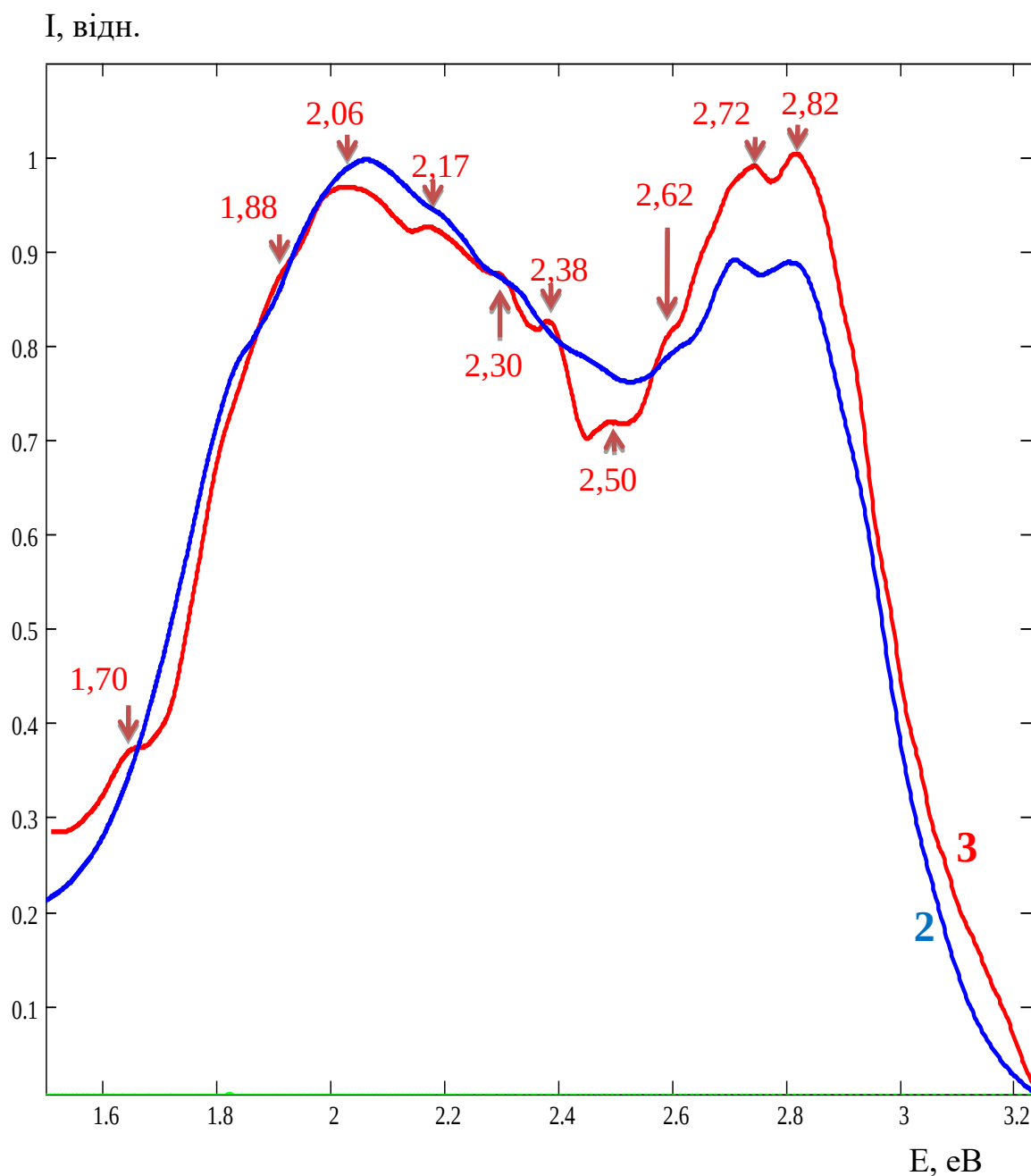


Рис. 18. Спектри фотолюмінесценції КТ ZnO. Концентрації прекурсорів 20% (2) та 50% (3). Довжина хвилі збуджуючого випромінювання складала $\lambda_{36} = 290$ нм.

Виділяються смуги з відповідними максимумами 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. На відміну від ліній крайового випромінювання, смуги видимого випромінювання не зсувалися при зміні концентрації прекурсорів, або, іншими словами, при зміні ширини забороненої зони. Така поведінка відповідає смугам випромінювання, обумовленим оптичними переходами в межах донорно-акцепторних пар.

З фотолюмінесцентних спектрів видно, що зразки випромінюють переважно в синьому та жовтому діапазоні видимого спектра. При цьому смуга зеленого випромінювання, найбільш поширена в літературі, має меншу інтенсивність. Це пояснюється тим, що причини походження жовто-помаранчевої та зеленої люмінесценції суперечать за своєю природою [40]. Смуги жовтої та помаранчевої люмінесценції виникають через наявність міжвузольних атомів (тобто їх надлишку), тоді як зелене випромінювання викликане вакансіями атомів (тобто їх дефіцитом). Це означає, що для отриманих нами зразків з високою концентрацією прекурсорів, утворення міжвузольних атомів кисню і цинку є більш ймовірним.

Смуги в синій області спектру (2,82 еВ, 2,72 еВ, 2,62 еВ) можуть бути обумовлені переходами за участю центрів $(Zn_i^0, O_i^0)^*$ з різними відстанями між донорами та акцепторами. Про це свідчить однакова відстань між смугами випромінювання, що можна пояснити, якщо глибина розташування рівнів залежить від відстані r між донором та акцептором у напівпровіднику: чим ближче знаходяться дефекти, тим менша енергія їх іонізації і тим ближче відповідний енергетичний рівень до відповідної зони дозволених енергій. Точкові дефекти у кристалічній структурі напівпровідника можуть розташовуватися на конкретних місцях, таких як вузли кристалічної ґратки, або в міжвузлях. Внаслідок цього відстань у донорно-акцепторних парах змінюється дискретно. Це призводить до спостереження дискретних ліній випромінювання у спектрі люмінесценції

донорно-акцепторних пар. Для лінії випромінювання 2,62 еВ глибина залягання рівнів: 0,4 еВ для Zn_i^0 від зони провідності та 0,98 еВ для O_i^0 від валентної зони. Схожі значення були вказані в [38]: 0,46 еВ для Zn_i^0 та 1,04 еВ для O_i^0 .

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 і збільшення вмісту міжвузольних атомів цинку Zn_i^0 . Тоді це може пояснити, чому у короткохвильових спектрах інтенсивність лінії D^0X зростає для третього зразку.

Випромінювання з енергією 2,50 еВ в об'ємних кристалах було предметом численних досліджень, і пов'язується з переходами в межах асоціативного центру $(Zn_i^0, V_{Zn}^0)^*$. Це підтверджується низькою інтенсивністю даної лінії, у порівнянні з іншими, що свідчить про обмежену густину вакансій цинку в зразках з високою концентрацією прекурсорів. Глибина залягання рівнів: 0,4 еВ для Zn_i^0 від зони провідності та 1,1 еВ для V_{Zn}^0 від валентної зони. Схожі значення були вказані в [38]: 0,46 еВ для Zn_i^0 та 0,94 еВ для V_{Zn}^0 .

Смуги на 2,3 еВ та 2,38 еВ можливо обумовлені переходами в межах центрів $(Zn_i^+, V_{Zn}^-)^*$ з глибиною залягання: 0,5 еВ для Zn_i^+ від зони провідності та 1,2 еВ для V_{Zn}^- від валентної зони. Схожі значення були вказані в [38]: 0,5 еВ для Zn_i^+ та 1,34 еВ для V_{Zn}^- .

Смуги червоно – помаранчевого випромінювання з енергіями 2,17 еВ, 2,06 еВ, 1,88 еВ обумовлені, скоріше за все, переходами в межах асоціативних центрів $(Zn_i^{+2}, O_i^{-2})^*$ з різними відстанями між донорами та акцепторами. Для лінії випромінювання 1,88 еВ глибина залягання рівнів: 0,74 еВ для Zn_i^{+2} від зони провідності та 1,38 еВ для O_i^{-2} від валентної зони. Схожі значення були вказані в: [39] 0,63 еВ для Zn_i^{+2} та [38] 1,72 еВ для O_i^{-2} . Цікавим результатом є те, що інтенсивність цієї смуги не дуже

залежить від концентрації прекурсорів, на відміну від синьої смуги. Можливо, що зміна концентрації прекурсорів не впливає на густину міжвузольних атомів цинку, які знаходяться в зарядовому стані. Хоча можна припустити, що викликається ця люмінесценція переходами в межах асоціативного центру $(V_O^{+2}, O_i^{-2})^*$, тоді б це пояснювало, чому при збільшенні концентрації прекурсорів відбувається посилення інтенсивності для синього випромінювання, а для жовтого – ні.

Таким чином, проведені дослідження показали, що зміною технологічних умов синтезу можна впливати не лише на крайову люмінесценцію, як прояв квантово-розмірного ефекту, так і на люмінесценцію на донорно-акцепторних парах.

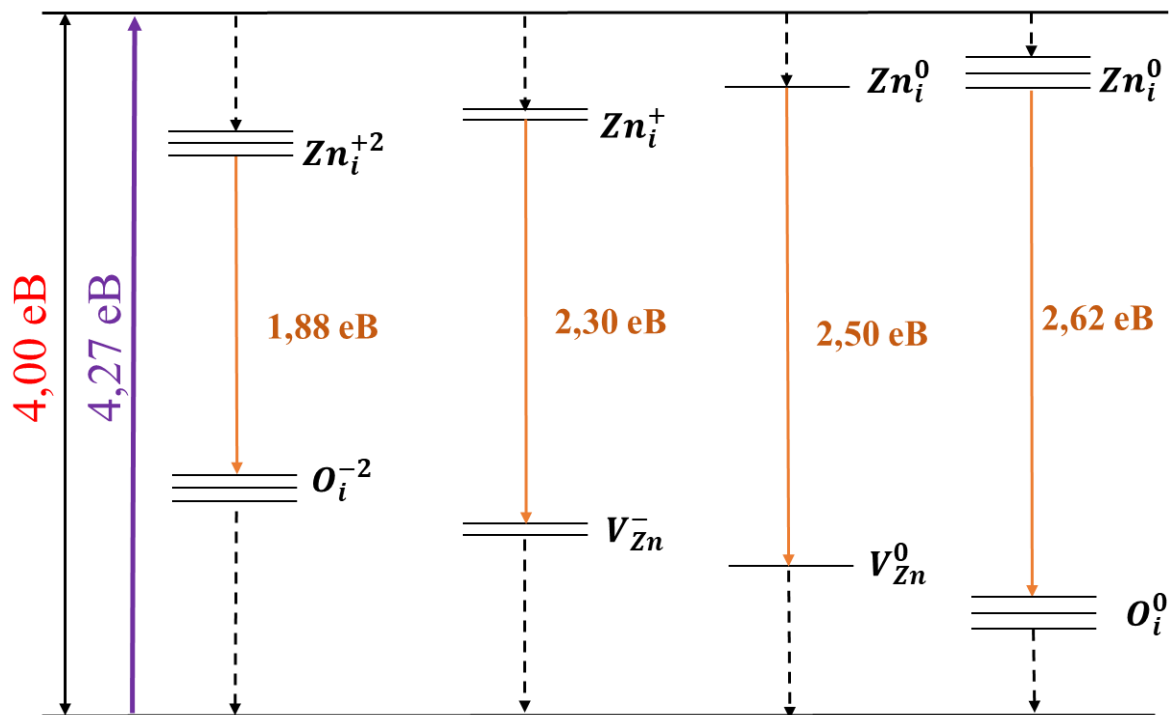


Рис. 19. Схема енергетичних переходів для короткохвильової люмінесценції $KT\ ZnO$. Тут суцільна лінія – випромінювальний перехід; пунктирна лінія – безвипромінювальний електронний перехід.

РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ ТА ВИСНОВКИ

Таким чином, в результаті проведених досліджень можна сформулювати наступні висновки:

1. Отримано серію зразків КТ ZnO з різною шириною забороненої зони. Зміною концентрації прекурсорів від 10% до 50% можна контролювати середній розмір наночастинок від 3,7 нм до 4,5 нм.
2. Визначена природа випромінювальних переходів в ультрафіолетовій та видимій областях спектру. УФ випромінювання пов'язане з зв'язаними екситонами, а видиме випромінювання викликається переходами в межах донорно-акцепторними парами.
3. Збільшення концентрації прекурсорів призводить до зсуву спектрів поглинання та ліній крайового випромінювання в область менших енергій.
4. Фотолюмінесценція в видимій області спектру визначається переходами в межах донорно-акцепторних пар. Показано, що вплив технологічних параметрів не впливає на їх спектральне розташування.
5. Показано, що зміною технологічних параметрів можна керувати концентрацією власних дефектів, таких як вакансії цинку та кисню, міжвузольними атомами цинку та кисню, зміна співвідношення яких впливає на інтенсивність елементарних смуг фотолюмінесценції.

_____ Мамоїленко Є. О.
(підпис автора роботи)

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. A. A. Kayode, I. Muzaffar, L. Hitler, U. J. Saad, M. Anam, S. B. Olugbenga. Photocatalytic Conversion of CO₂ Using ZnO Semiconductor by Hydrothermal Method // Pakistan Journal of Analytical & Environmental Chemistry. – 2018. – V. 19. – P. 1 – 27.
2. Нанофізика і нанотехнології: навчальний посібник / В. В. Погосов, Ю. А. Куницький, А. В. Бабіч, А. В. Коротун, А. П. Шпак. – Запоріжжя : ЗНТУ, 2011. – 380 с.
3. Нанофізика, наноматеріали, наноелектроніка / Ю. М. Поплавко, О. В. Борисов, Ю. І. Якименко. – К. : НТУУ «КПІ», 2012. – 300 с.
4. F. C. Kenny, M. D. Allison M D., Förster. Resonance Energy Transfer between Quantum Dot Donors and Quantum Dot Acceptors // Sensors. – 2015. – V. 15. – P. 13288 – 13325.
5. M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, L. E. Brus. The quantum mechanics of larger semiconductor clusters ("quantum dots") // Annual Review of Physical Chemistry. – 1990. – T. 41. – №. 1. – P. 477 – 496.
6. L. W. Zhong. Nanostructures of zinc oxide // Materials Today. – 2004. – V. 7. – Issue 6. – P. 26 – 33.
7. F. Rahman. Zinc oxide light-emitting diodes: a review // Opt. Eng. – 2019. – Vol. 58 (1). – P. 010901.
8. S. Chu, M. Olmedo, Z. Yang, J. Kong, J. Liu. Electrically pumped ultraviolet ZnO diode lasers on Si // Appl. Phys. Lett. – 2008. – V. 93. – P. 181106.
9. L. Qin, F. J. Mawignon; M. Hussain, N. K. Ange, S. Lu, M. Hafezi, G. Dong. Economic Friendly ZnO-Based UV Sensors Using Hydrothermal Growth: A Review // Materials. – 2021. – V. 14. – P. 4083.
10. K. G. Motora, C.-M. Wu, G. M. Rani, W.-T. Yen. Effect of ZnO particle size on piezoelectric nanogenerators and mechanical energy harvesting // Express Polymer Letters. – 2022. – V. 16. – No. 11. – P. 1208–1227.

11. A. Wibowo, M. A. Marsudi, M. I. Amal, M. B. Ananda, R. Stephanie, H. Ardy, L. J. Diguna. ZnO nanostructured materials for emerging solar cell applications // RSC Adv. – 2020. – V. 10. – P. 42838 – 42859.
12. Z.-Y. Zhang, H.-M. Xiong. Photoluminescent ZnO Nanoparticles and Their Biological Applications // Mater. 2015. – V. 8. – P. 3101 – 3127.
13. A. Haq, A. Nadhman, I. Ullah, G. Mustafa, M. Yasinzai, I. Khan. Synthesis Approaches of Zinc Oxide Nanoparticles: The Dilemma of Ecotoxicity // Journal of Nanomaterials. – 2017. – V. 2017. – P. 1 – 14.
14. P. Wainer, O. Kendall, A. Lamb, S. Barrow, A. Tricoli, D. Gomez, J. van Embden, E. Della Gaspera. Continuous Growth Synthesis of Zinc Oxide Nanocrystals with Tunable Size and Doping // Chemistry of Materials. – 2019. – V. 31. – P. 9604 – 9613.
15. J. van Embden, S. R. Chesman, J. J. Jasieniak. The Heat-Up Synthesis of Colloidal Nanocrystals // Chem. Mater. – 2015. – V. 27. – Issue 7. – P. 2246 – 2285.
16. J. Zhou, F. Zhao, Y. Wang, Y. Zhang, L. Yang. Size-controlled synthesis of ZnO nanoparticles and their photoluminescence properties // Journal of Luminescence. – 2007. – V. 122 – 123. – P. 195 – 197.
17. M. Sajjad, I. Ullah, M.I. Khan, J. Khan, M. Y. Khan, M. T. Qureshi. Structural and optical properties of pure and copper doped zinc oxide nanoparticles // Results in Physics. – 2018. – V. 9. – P. 1301 – 1309.
18. В. В. Сердюк, Ю. Ф. Ваксман. Люмінесценція напівпровідників. – Одеса: Вища школа, 1988. – 200 с.
19. 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.
20. F. Kayaci, S. Vempati, I. Donmez, N. Biyikli, T. Uyar. Role of zinc interstitials and oxygen vacancies of ZnO in photocatalysis: A bottom-up

approach to control defect density // *Nanoscale*. – 2014. – V. 6. – P. 10224 – 10234.

21. C. Prabakar, S. Muthukumaran, V. Raja. Influence of defects on the structural, optical, photoluminescence and magnetic properties of Cr/Mn dual doped ZnO nanostructures // *Chemical Physics Impact*. – 2021. – V. 2. – Article ID 100019.

22. R. Sreeja, Jobina John, P. M. Aneesh, M. K. Jayaraj. Linear and nonlinear optical properties of luminescent ZnO nanoparticles embedded in PMMA matrix // *Optics Communications*. – 2010. – V. 283. – P. 2908 – 2913.

23. M. L. Kahn, T. Cardinal, B. Bousquet, M. Monge, V. Jubera, B. Chaudret. Optical Properties of Zinc Oxide Nanoparticles and Nanorods Synthesized Using an Organometallic Method // *ChemPhysChem*. – 2006. – V. 7. – P. 2392 – 2397.

24. H. Zeng, G. Duan, Y. Li, S. Yang, X. Xu, W. Cai. Blue Luminescence of ZnO Nanoparticles Based on Non-Equilibrium Processes: Defect Origins and Emission Controls // *Adv. Funct. Mater.* – 2010. – V. 20. – P. 561 – 572.

25. H. – M. Xiong, D. G. Shchukin, H. Mhwald, Y. Xu, Y. – Y. Xia. Sonochemical Synthesis of Highly Luminescent Zinc Oxide Nanoparticles Doped with Magnesium(II) // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V. 48. – P. 2727 – 2731.

26. L. Jangir, Y. Kumari, A. Kumar, M. Kumar, K. Awasthi. Investigation of luminescent and structural properties of ZnO nanoparticles synthesized with different precursors // *Mater. Chem. Front.* – 2017. – V. 1. – Issue 7. – P. 1413 – 1421.

27. A. Ganguly, S. S. Nath, V. M. Srivastava. Comparative Analysis of ZnO Quantum Dots Synthesized on PVA and PVP Capping Matrix // *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. – 2021. – V. 19. – Issue 2. – P. 337 – 345.

28. A. Sharma, B.P. Singh, S. Dhar, A. Gondorf, M. Spasova. Effect of surface groups on the luminescence property of ZnO nanoparticles synthesized by sol–gel route // *Surface Science*. – 2012. – V. 606. – L13 – L17.
29. U. R. Gudla, B. Suryanarayana, V. Raghavendra, K. A. Emmanuel, N. Murali, P. Taddesse, D. Parajuli, K. Chandra, Y. Ramakrishna, K. Chandramouli. Optical and luminescence properties of pure, iron-doped, and glucose capped ZnO nanoparticles // *Results in Physics*. – 2020. – V. 19. – Article ID 103508.
30. R. Sreeja, J. John, P. M. Aneesh, M. K. Jayaraj. Linear and nonlinear optical properties of luminescent ZnO nanoparticles embedded in PMMA matrix // *Optics Communications*. – 2010. – V. 283. – P. 2908 – 2913.
31. S. Kumar, P. D. Sahare. 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.
32. P. K. Sharma, A. C. Pandey, G. Zolnierkiewicz, N. Guskos, C. Rudowicz. Relationship between Oxygen Defects and the Photoluminescence Property of ZnO Nanoparticles: A Spectroscopic View // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – V. 106. – No. 9. – Article ID 094314.
33. G. Kiliani, R. Schneider, D. Litvinov, D. Gerthsen, M. Fonin, U. Rüdiger, A. Leitenstorfer, R. Bratschitsch. Ultraviolet photoluminescence of ZnO quantum dots sputtered at room-temperature // *Optics express*. – 2011. – V. 19. – Issue 2. – P. 1641 – 1647.
34. J. – P. Biethan, V. Sirkeli, L. Considine, D. D. Nedeoglo, D. Pavlidis, H. Hartnagel. Photoluminescence study of ZnO nanostructures grown on silicon by MOCVD // *Materials Science and Engineering: B*. – 2012. – V. 177. – P. 594 – 599.
35. N. Zhou, B. C. Hu, Q. Y. Zhang, C. Y. Ma, S. Z. Hao. New fine structure of red luminescence in ZnO observed under exciton resonance excitation // *AIP Advances*. – 2019. – V. 9. – Issue 4. – Article ID 045004.
36. S. Repp, E. Erdem. Controlling the exciton energy of zinc oxide (ZnO) quantum dots by changing the confinement conditions // *Spectrochimica Acta*

Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2016. – V. 152. – P. 637 – 644.

37. B. K. Meyer, J. Sann, S. Lautenschläger, M. R. Wagner, A. Hoffmann. Ionized and neutral donor-bound excitons in ZnO // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 76. – N18. – P. 4120 – 4131.

38. M. Willander, O. Nur, J. Sadaf, M. Qadir, Z. Saima, A. Zainelabdin, N. Bano, I. Hussain. Luminescence from Zinc Oxide Nanostructures and Polymers and their Hybrid Devices // *Materials.* – 2010. – V. 3. – P. 2643 – 2667.

39. S. Vempati, J. Mitra, P. Dawson. One-step synthesis of ZnO nanosheets: A blue-white fluorophore // *Nanoscale research letters.* – 2012. – V. 7. – P. 470.

40. R. Raji, K.G. Gopchandran, R. Raji, K.G. Gopchandran. 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.