

ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА

Факультет математики, фізики та інформаційних технологій

Кафедра фізики та астрономії

Кваліфікаційна робота

на здобуття ступеня вищої освіти «Магістр»

«Люмінесценція легованих наночастинок ZnO»

“ Luminescence of doped ZnO nanoparticles ”

Виконав: здобувач денної форми навчання

спеціальності 104-Фізика та астрономія

Освітня програма «Фізика та астрономія»

Ігнатов Дмитро Олегович

Керівник д.ф.-м.н., проф. Ніщук Ю.А. _____

(підпис)

Рецензент д.ф.-м.н. Борщак В.А.

Рекомендовано до захисту:
протокол засідання кафедри
фізики та астрономії _____

№ ____ від ____ . ____ . 20 ____ р.

Захищено на засіданні ЕК № _____
протокол № ____ від ____ . ____ . 20 ____ р.

Оцінка _____ / _____ / _____
(за національною шкалою/шкалою ECTS/ бали)

Завідувач кафедри
_____ Володимир ГОЦУЛЬСЬКИЙ

(підпис)

Голова ЕК
_____ Володимир ГОЦУЛЬСЬКИЙ
(підпис)

Одеса 2024

ЗМІСТ

Вступ.....	3
1.СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК ОКСИДУ ЦИНКУ ТА ЇХ ОПТИЧНІ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ.....	4
1.1. Методи синтезу.....	4
1.2. Оптичні властивості наноструктурованого ZnO.....	6
1.3. Люмінесценція нанокристалів оксиду цинку.....	10
2.ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІІ ЛЕГОВАНИХ НАНОЧАСТИНОК ZnO.....	14
2.1. Методика синтезу та легування дослідних зразків.....	14
2.2. Методика люмінесцентних вимірювань.....	16
2.3. Люмінесценція нанокристалів ZnO, легованих алюмінієм.....	17
ВИСНОВКИ.....	25
ЛІТЕРАТУРА.....	26

ВСТУП

Наноматеріали на основі оксиду цинку є широко поширеними в сучасних технологіях. Завдяки унікальним оптичним, структурним та електрофізичним властивостям оксид цинку отримав застосування в оптоелектроніці як аналог GaN, сонячній енергетиці розширяючі область фотоелементів на основі кремнію, в сенсориці та медицині. Медичне застосування наносполук на основі ZnO визначається як ярко вираженою антибактеріальною дією так і низькою цитотоксичністю наночастинок оксиду цинку.

Низька цитотоксичність наночастинок оксиду цинку відкриває широкі перспективи їх застосування в якості маркерів для флуоресцентної томографії на противагу халькогенідам кадмію та цинку. Єдиною перепорою для застосування наночастинок оксиду цинку є малоефективна довгохвильова (червона та інфрачервона люмінесценція, що відповідає вікну прозорості «живої» біологічної тканини).

Разом з тим, існує значна кількість робіт, в яких показано можливість збільшення інтенсивності довгохвильової люмінесценції зміною технологічних параметрів синтезу або додаванням домішок-соактиваторів.

Метою роботи є вивчення впливу домішок-соактиваторів на довгохвильову люмінесценцію нанокристалів оксиду цинку.

1. СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК ОКСИДУ ЦИНКУ ТА ЇХ ОПТИЧНІ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ

1.1. Методи синтезу

Існуючі методи отримання наноматеріалів можна умовно розділити на дві групи методів. Перша група – «згори – вниз», в яких наноб'єкти отримують з макроскопічних матеріалів шляхом вирізання або подрібнення. Для нашої задачі даний метод є неприйнятним, оскільки в даному методі ми не зможемо впливати на склад і концентрацію точкових дефектів, відповідальних за фотолюмінесценцію оксиду цинку.

Інша група методів «збирає» атоми «знизу – вгору». Цьому допомагають фізичні або хімічні сили, що діють на атоми для їх збирання в конструкції. Підхід знизу – вгору, або його іноді називають підходом до самозбирання, використовував хімічні або фізичні сили, що діють на наномасштабі, для збирання основних одиниць у більші структури. На відміну від техніки зверху-вниз, техніка знизу-вверх починається з невеликих конструкцій і закінчується великими одиницями. Технологічно можна впливати, обмежувати рост таких конструкцій. До методик знизу – вгору відносять методи хімічного та гідротермального синтезу.

В [3] отримано наночастинки оксиду цинку в результаті хімічної реакції між розчинами ZnCl_2 та NaOH . Для цього 10 г NaOH розчиняли в 100 мл дистильованої води. Даний розчин нагрівали при постійному перемішуванні при фіксованій температурі реакції в діапазоні 50-90°C. При встановленні бажаної температури 17 г ZnCl_2 розчиняли в 100 мл дистильованої води і додавали по краплям протягом 20-60 хвилин в розчин NaOH . Умови досліду дозволяли змінювати час капання та температуру реакції. Додавання розчину ZnCl_2 в водно-лужний розчин призводить до негайного випадку осаду білого осаду ZnO . Розчин перемішували протягом 2 годин при заданій температурі. Для повного видалення NaCl отриману суспензію промивали 5 разів дистильованою водою. Отримані наночастинки збирали центрифугуванням при 6000 об/хв протягом 15 хвилин. Накопичені частинки фільтрували і промивали кілька разів

дистильованою водою і висушували у вакуумній пічі при температурі 70°C протягом кількох годин.

Зазначена методика дозволяє отримувати частинки розміром 20-40 нм в залежності від температури розчину NaOH і часу перемішування.

Таблиця 1.

Умови синтезу різних нанокристалітів [3].

Серія	Температура °C	Час перемішування, мін	Середній розмір наночастинок, нм
1	50	20	32-37
2	60	30	29-32
3	70	40	27-29
4	80	50	24-27
5	90	60	21-24

В [4] отримані наночастинки ZnO з використанням гідротермального методу. В якості прекурсорів цинку використовували $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, прекурсором кисню був NaOH. Температура реакції підтримувалася в сталому діапазоні близько 300°C. Для реакції протягом 45 хвилин постійним перемішуванням магнітною мішалкою протягом 45 хвилин готували 0.6 мольний водно-етанольний розчин $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Після повного розчинення гексонітрату цинку в його розчин протягом 25 хвилин по краплі додавали 1 Моль водного розчину NaOH. Після цього контейнер герметично зачиняли і тримали протягом години при температурі 300°C.

Після цього експериментальний зразок був перенесений для відстоювання протягом ночі, перш ніж отримана рідина була ретельно відокремлена. Осад видаляли після 15 хвилин центрифугування. Наночастинки ZnO осаджували та промивали чотири рази подвійною дистильованою водою та етанолом перед тим, як висушувати на повітрі при температурі приблизно 90°C. У цей час $\text{Zn}(\text{OH})_2$ було повністю перетворено на нано частинки ZnO, а існування

наночастинок та інших функціональних груп було визначено інфрачервоною спектроскопією. Середній розмір отриманих наночастинок становив 32 нм.

Ще однією з переваг методів синтезу «знизу – вгору» можливість легування нанокристалів в процесі їх вирощування. Однією з піонерських робіт була робота [5], де були отримані наночастинки ZnO:Cu у вигляді нанопорошку. Для отримання нанопорошку використовували дігідрат ацетату цинку в якості джерела іонів цинку і ацетат міді в якості джерела легуючої домішки міді. Зазначені сполуки окремо розчиняли в розчині етанолу. Після цього обидва розчини змішували один з одним і до цієї суміші протягом 2 годин з ретельним перемішуванням додавали етаноловий розчин NaOH при кімнатній температурі. Отриманий осад фільтрували, кілька разів промивали дистильованою водою та етанолом і сушили на повітрі при температурі 100°C.

Для отримання ефективної дифузії Cu в нанокристали ZnO отримані нанопорошки прожарювали протягом 8 годин при температурі 450°C.

В [6] були отримані нанокристали ZnO:Co з використанням схожої методики вирощування та легування кобальтом. В якості джерела цинку використовували нітрат цинку, розчинений в дистильованій воді. При легуванні кобальтом до розчину нітрату цинку додавали водний розчин нітрату кобальту із заданими пропорціями. Потім рН зразка доводили до 12 додаванням NaOH. Промиту суміш сушили і прожарювали при 500°C.

Таким чином, існують методи отримання легованих наночастинок ZnO. Недоліком перелічених методик є високотемпературна обробка наночастинок на повітрі, що наряду з легуванням може призводити до утворення, перерозподілу концентрацій власних дефектів, ускладнює ідентифікацію домішкових дефектів.

1.2. Оптичні властивості наноструктурованого ZnO

В [7] одними з перших досліджено оптичні властивості наночастинок ZnO. В дослідженні використовували зразки, отримані з реакції між водним розчином нітрату цинку і гідроксиду калію.

Для визначення розміру наночастинок використовували спектри відбиття (рис. 1.1).

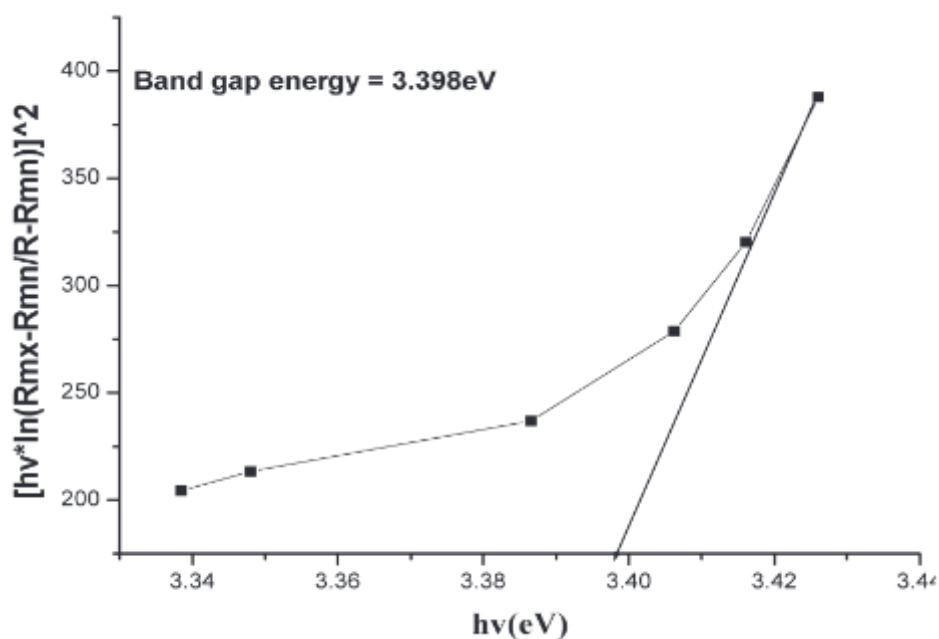


Рис. 1.1. Спектри відбивання наночастинок ZnO [7].

Екстраполяцією лінійної ділянки була визначена ширина забороненої зони, яка становила 3.4 еВ. Для порівняння, в [8] була отримана ширина забороненої зони наночастинок оксиду цинку 3.3 еВ. Тобто в [7] спостерігали збільшення ширини забороненої зони із зменшенням розміру частинок завдяки квантоворозмірному ефекту.

Спектри оптичного поглинання для зразків ZnO, отриманих при різних температурах відпалу [7], представлені на рис. 2. Типове екситонне поглинання на 362 нм спостерігалось в спектрах поглинання при кімнатній температурі, мало блакитний зсув в порівнянні з об'ємним кристалом, для якого положення цього піку становило 380 нм. Це прояснюється фактом, що фундаментальний край поглинання зсувається в область менших довжин хвиль (більшість енергій) із зменшенням розміру наночастинок. В наближенні моделі ефективних мас залежність середнього розміру наночастинок як функції довжини хвилі піка поглинання для монодисперсних наночастинок ZnO [8]

$$r(nm) = \frac{-0.3049 + \sqrt{-26.23012 + \frac{10240.72}{\lambda_p(nm)}}}{-6.3829 + \frac{2483.2}{\lambda_p(nm)}}, \quad (1)$$

де $m_e=0.26m_0$ ефективна маса електрона, $m_h=0.26m_0$ ефективна маса дірки, m_0 маса вільного електрона $\epsilon=8$, $E_g^{bulk}=3.3$ еВ. Таким чином, отримані наночастинки ZnO показали пік поглинання на 362 нм, що відповідає середньому розміру частинок 5-8 нм.

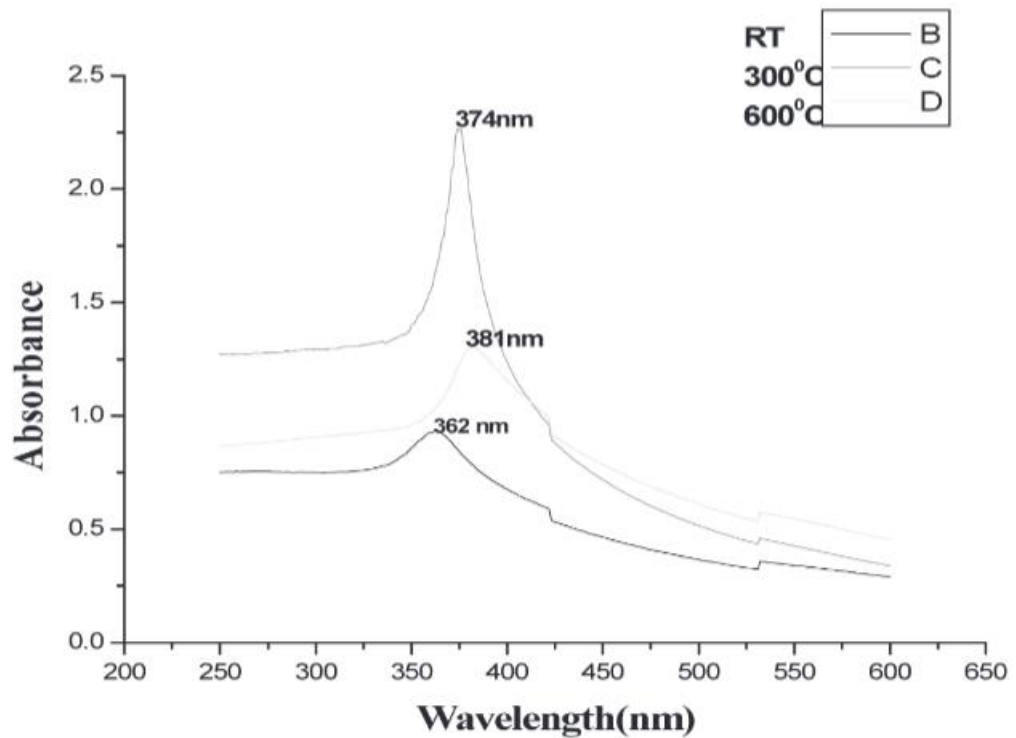


Рис.1.2. Спектри поглинання наночастинок ZnO, отриманих при різних температурах відпалу.

В таблиці 1 показано, що розмір частинок збільшується із збільшенням температури відпалу. При збільшенні температури пік поглинання зсувається в червону область внаслідок зменшення квантового розмірного ефекту при збільшенні розміру частинок.

При легуванні наночастинок оксиду цинку відбуваються зміни оптичних властивостей. Наприклад, в [9] додаванням нітрату нікелю або нітрату срібла в

Таблиця 1.

Визначення розміру частинок зі спектрів УФ-поглинання [7].

Наночастинки ZnO, отримані відпалом при	Пік поглинання, нм	Розмір частинки 2г, нм
Кімнатній температурі	362	4,74
300 C	383	5,84
600 C	381	7,42

золь гель методі отримані нанокристали ZnO:Ni та ZnO:Ag. При легуванні спостерігається зсув спектрів поглинання в низькоенергетичну область в порівнянні з нелегованими нанокристалами ZnO. З рис. 1.3 видно, що зсув збільшується із збільшенням концентрації домішки нікелю від 1 до 5%.

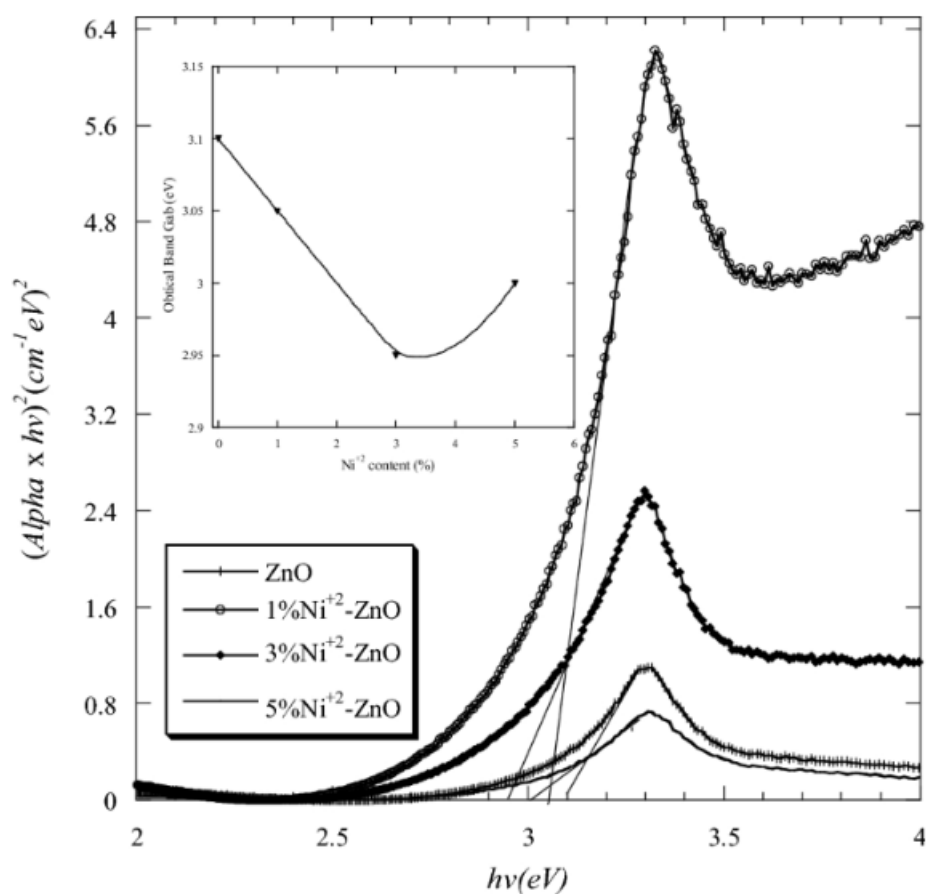


Рис. 1.3. Спектри оптичного поглинання нанокристалів ZnO та ZnO:Ni [9].

В нанокристалах ZnO:Ag спостерігається більш істотний зсув в порівнянні з нанокристалом ZnO:Ni (рис. 1.4). Причиною, на думку [9], є декілька факторів, наприклад розмір зерен (нанокристалітів), концентрація носіїв, структурних параметрів, таких як період ґратки, утворення власних і домішкових дефектів та їх асоціатів.

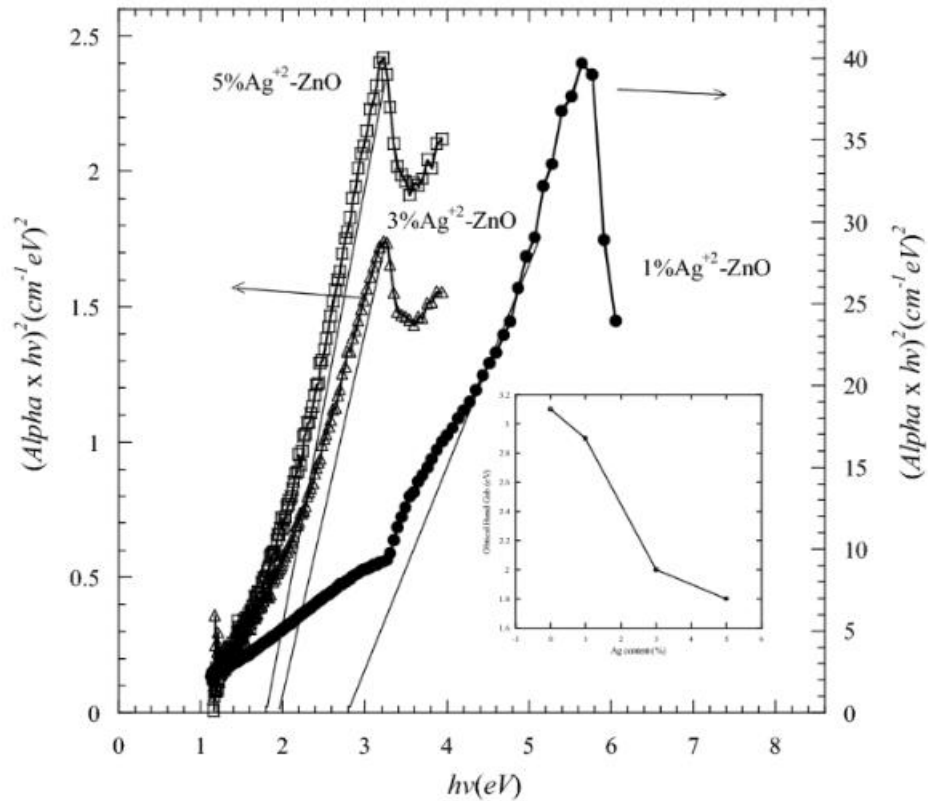


Рис. 1.4. Спектри поглинання нанокристалів ZnO та ZnO:Ag [9].

Таким чином, додавання домішок в нанокристали оксиду цинку призводить до суттєвих змін в оптичних властивостях легованих нанокристалів. Не зважаючи на достатню кількість досліджень, немає вагомих висновків про природу таких змін.

1.3. Люмінесценція нанокристалів оксиду цинку

Нанокристали оксиду цинку володіють ефективним випромінюванням в ультрафіолетовому та видимому спектральному діапазонах. Завдяки квантоворозмірному ефекту в нанокристалах в порівнянні з об'ємними кристалами збільшується питома вага екситонного випромінювання. В [10] на колоїдних нанокристалах ZnO досліджено дві лінії екситонного

випромінювання в області 3.6 та 3.8 еВ (рис. 1.5), які автори пов'язали з екситонами, зв'язаними на нейтральних донорах та акцепторах. Третя лінія ультрафіолетового випромінювання має рекомбінаційну природу і пов'язана з переходами за участю глибоких донорних центрів.

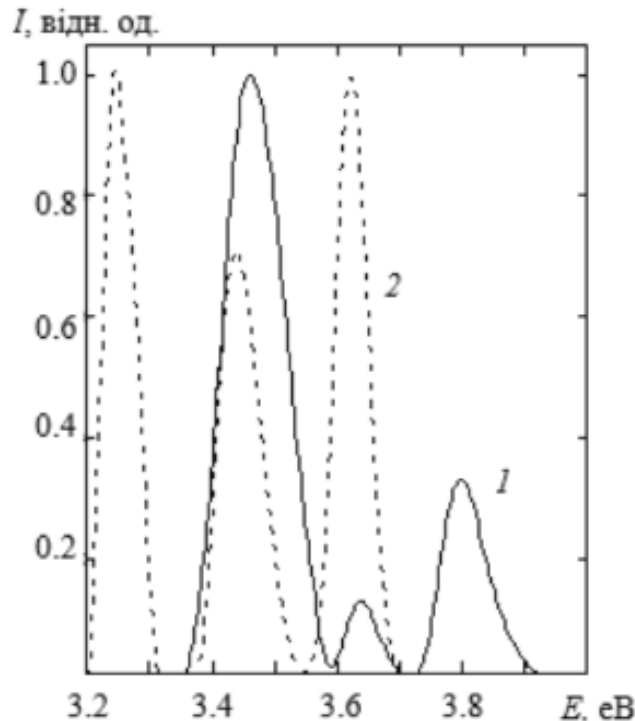


Рис. 1.5. Спектри УФ-фотолумінесценції нанокристалів ZnO. Концентрація прекурсорів 0.1 (1), 0.2 (2) та 0.3 (3) [10].

Встановлено, що при хімічному синтезі утворюється велика кількість власних дефектів, пов'язаних як з цинком так і киснем. Тому в спектрах видимого випромінювання автори [10] виділили 10 ліній 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 (рис. 6). Спектри поглинання не містили ліній видимого поглинання, тому автори приписали їх природу власним дефектам. Відсутність зсуву цих ліній при зсуві забороненої зони дозволило припустити, що лінії обумовлені переходами в межах донорноакцепторних пар, утвореними власними дефектами.

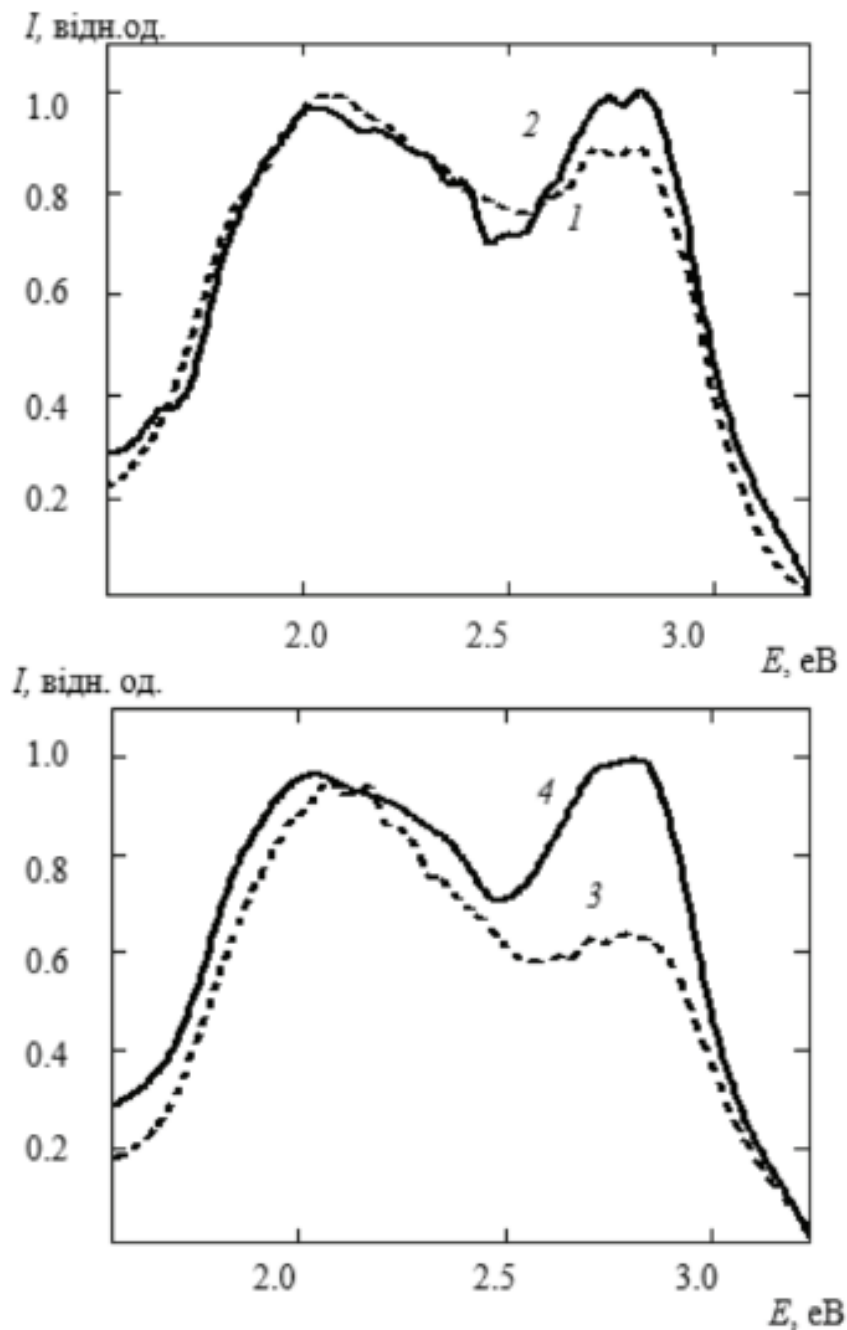


Рис. 1.6. Спектри видимого випромінювання нанокристалів ZnO, отриманих при різних технологічних умовах в [10].

Легуючі домішки по їх впливу на фотолюмінесценцію нанокристалів ZnO можна розділити на 2 групи.

1 група – донорні і акцепторні домішки Al, In, Ga, що ефективно вбудовуються в донорно-акцепторні пари видимого випромінювання, підсилюючи таким чином видиму фотолюмінесценцію.

2 група – амфотерні домішки перехідних елементів, що є вбивцями видимого випромінювання.

Наприклад в [11] досліджено вплив Ni легування на крайову та довгохвильову люмінесценцію нанокристалів ZnO. Якщо в ультрафіолетовій області спостерігалось збільшення інтенсивностей екситонного випромінювання (рис. 1.7), то у видимій області спостерігалось монотонне зменшення інтенсивності із збільшенням концентрації нікелю від 1 до 5% відносно концентрації цинку (рис.1.8).

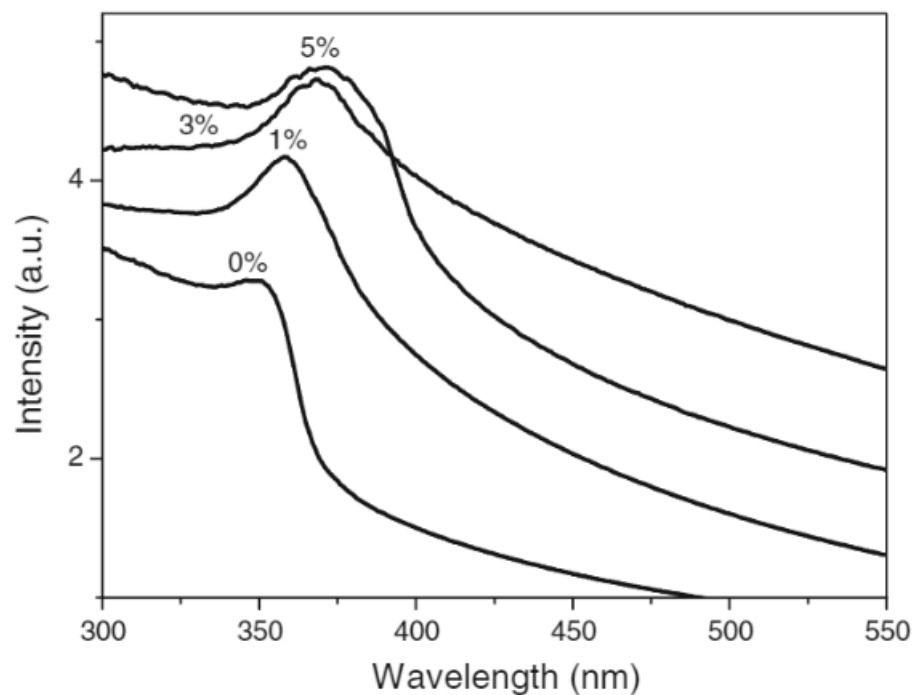


Рис. 7. Спектри УФ-випромінювання нанокристалів ZnO та ZnO:Ni [11].

Зменшення інтенсивності видимого випромінювання можна пояснити тим фактом, що іони Ni^{2+} легко вбудовуються в підгратку цинку, при цьому зменшується концентрація вакансій цинку, що згідно [10] входять до складу асоціативних центрів, які визначають природу видимого випромінювання.

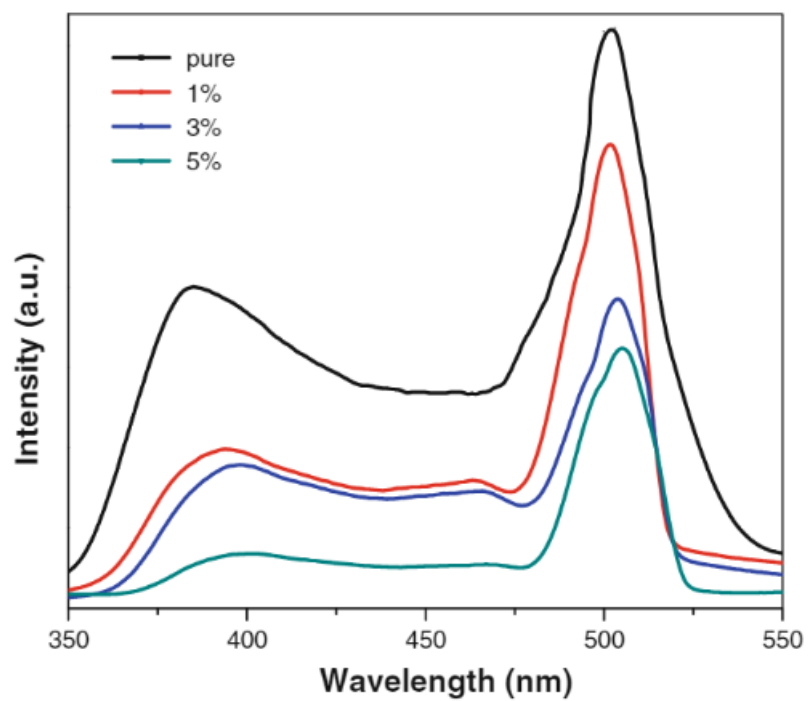
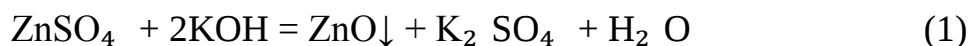


Рис. 1.8. Спектри видимого випромінювання нанокристалів ZnO та ZnO:Ni [11].

2. ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ЛЕГОВАНИХ НАНОЧАСТИНОК ZnO

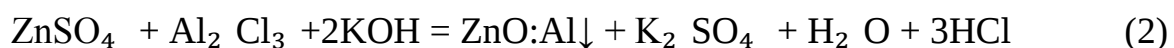
2.1. Методика синтезу та легування дослідних зразків

Дослідні зразки легованих алюмінієм та нелегованих наночастинок оксиду цинку отримані методом колоїдного синтезу. В якості джерела іонів цинку виступав 10% водний розчин сульфату цинку (ZnSO_4), а в якості джерела іонів кисню - 10% водний розчин гідроксиду калію (KOH). Для синтезу наночастинок відповідні розчини змішувалися в пробірці. Хімічна реакція утворення наночастинок оксиду цинку має вигляд:



Зміною концентрацій сульфату цинку і гідроксиду калію отримували серії зразків з різними розмірами наночастинок в них.

Для отримання легованих перехідними елементами зразків до розчину сульфату цинку додавався 1% розчин хлориду алюмінію Al_2Cl_3 . Після цього цей розчин змішували з розчином гідроксиду калію. В роботі концентрація хлориду алюмінію Al_2Cl_3 змінювалася від 0.01 до 0.3%. Відповідна хімічна реакція синтезу має наступний вигляд:



Для дослідження фотолюмінесценції та оптичного поглинання розчини наночастинок наносилися на кварцові підкладки та просушувалися при температурі 100°C.

Для визначення природи центрів, що відповідають за люмінесценцію нанокристалів ZnO та ZnO:Al, були проведені дослідження оптичного фотолюмінесценції та поглинання.

2.2. Методика люмінесцентних вимірювань

Дослідження фотолюмінесценції проводилися за стандартними методиками на установці, схема якої представлена на рис. 2.1. Випромінювання від джерела (1), в якості якого використовували світлодіод з довжиною хвилі 290 нм, направлялося на дослідний зразок (2).

Люмінесцентне випромінювання зразка фокусувалося лінзою (3) на вхідну щель призменого спектрографа ІСП-51. На виході спектрального приладу випромінювання реєструвалося фотоелектронним помножувачем ФЕП-100 (4). Область спектральної чутливості ФЕП-100 – 200-800 нм. Живлення фотопомножувача ФЕП-100 здійснювалося високовольтним стабілізованим джерелом постійного струму Б5-24 (5). Електричний сигнал з аноду фотопомножувача, пропорційний інтенсивності фотолюмінесценції, підсилювався підсилювачем постійного струму ДМТ – 05 (6) та реєструвався цифровим вольтметром В7-35 (8) або USB-осцилографом IRIS. Широкі спектри довгохвильової фотолюмінесценції представлені з врахуванням спектральної чутливості установки.

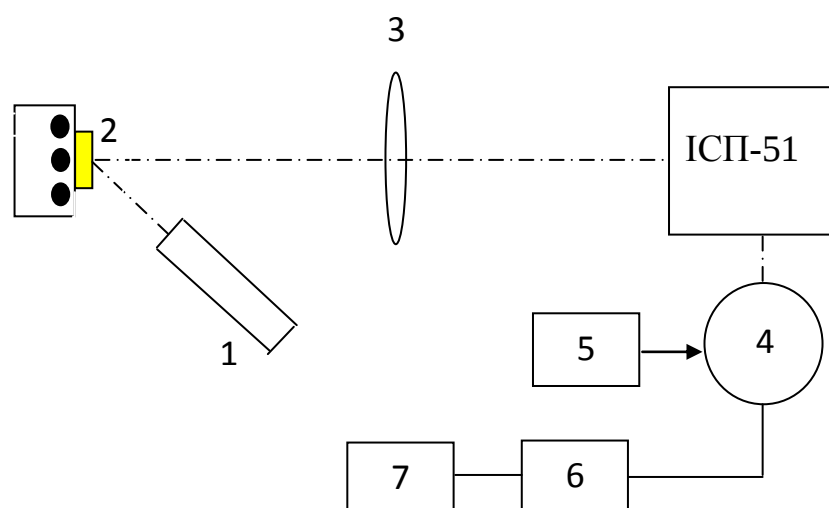


Рис. 2.1. Схема установки для дослідження спектрів фотолюмінесценції.

З метою визначення природи люмінесцентних центрів дослідні зразки розташовувалися в кріостаті, який нагрівали від кімнатної температури до 140°C за допомогою струму від джерела ВС-24. Температура зразків контролювалася за допомогою мідь-константанової термопари під'єднаної до вольтметра В7-35.

2.3. Люмінесценція нанокристалів ZnO, легованих алюмінієм

Домішка алюмінію в напівпровідникових сполуках A_2B_6 є модельною домішкою, що поводить себе як домішка-соактиватор фотолюмінесценції, тому завданням роботи було саме дослідження її впливу на люмінесценцію нанокристалів оксиду цинку.

Дослідження фотолюмінесценції проводилося в двох спектральних діапазонах – ультрафіолетовому та видимому.

Контрольні зразки нанокристалічного оксиду цинку в ультрафіолетовій області характеризуються трьома лініями випромінювання на 3.8, 3.64 та 3.26 еВ (рис. 2.2, крива 1). В [13] перша лінія пов'язана з екситонами, зв'язаними з нейтральними донорами. Таким донором, може бути міжвузловинний атом цинку Zn_i^0 . Друга лінія випромінювання на 3.64 обумовлена випромінювальними переходами за участю екситонів, зв'язаних з нейтральних вакансіях цинку V_{Zn}^0 . Третя лінія випромінювання, скоріш за все, відноситься до рекомбінаційної люмінесценції за участю глибоких центрів з енергією 0.74 еВ. Такими центрами можуть виступати міжвузельні атоми цинку (Zn_i^{+2}) в зарядовому стані +2.

Легування алюмінієм призводить до зсуву вказаних ліній випромінювання в область менших енергій на 40 меВ, що обумовлено зменшенням ширини забороненої зони внаслідок кулонівської міждомішкової взаємодії.

При легуванні алюмінієм спостерігається перерозподіл інтенсивності цих трьох ліній. В легованих алюмінієм зразках на відміну від нелегованих домінуючими є перша і третя лінії, тоді як друга зменшила свою інтенсивність (рис.2.2, крива 2). Таку поведінку можна пояснити тим, що при легуванні алюмінієм атоми алюмінію ефективно заміщають атоми цинку, виштовхуючи їх в міжвузловини, таким чином збільшуючи кількість дефектів Zn_i^0 та Zn_i^{+2} . Можливо утворення екситонів зв'язаних на донорних домішках алюмінію. Разом з тим V_{Zn}^0 атоми алюмінію ефективно заміщають V_{Zn}^0 , зменшуючи їх концентрацію, що призводить до загасання відповідної другої екситонної лінії.

Спектри видимого випромінювання нелегованих нанокристалів ZnO (рис. 2.3, крива 1) мають вигляд схожий до спектрів випромінювання, отриманими в

I , відн. од.

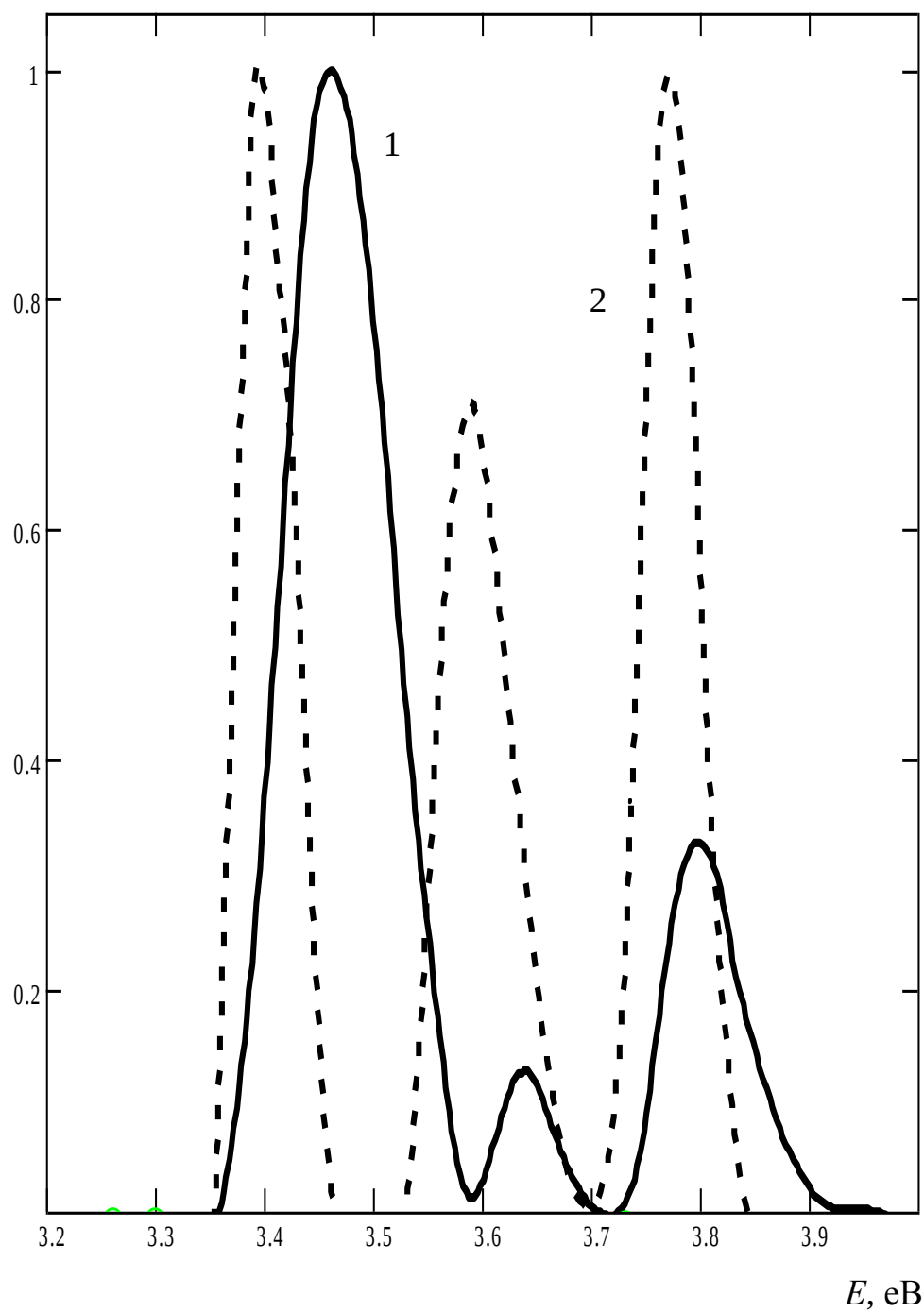


Рис. 2.2. Спектри фотолюмінесценції в УФ області нанокристалів ZnO (1) та ZnO:Al (2). $T_{\text{вим}}=300$ К.

[10] (рис. 2.3, крива 2). Виділяються широкі неелементарні смуги випромінювання в блакитній і помаранчево-червоній областях спектру. Домінуючими в спектрі досліджуваних нанокристалів ZnO є лінії на 2.82 eV, 2.72 eV та 2.06 eV. Спектральне розташування ліній оставалося незмінним при нагріванні зразків до 100°C. Лінії блакитного випромінювання пов'язують [10] з нейтральними центрами Zn_i^0, O_i^0 *. Помаранчева лінія на 2.06 eV пов'язується в [12] з асоціативними центрами Zn_i^{+2}, O_i^{-2} *. На думку [10], такими центрами можуть бути донорно-акцепторні пари з дефектами кисню V_O^{+2}, O_i^{-2} *.

При легуванні домішкою Al спектральний склад довгохвильового випромінювання лишається незмінним. Разом з тим, при збільшенні концентрації домішки алюмінію від 0.01 до 0.2 г інтенсивність та питома вага ліній блакитного випромінювання зменшується (рис. 2.4). Разом з тим помаранчева полоса випромінювання зсувається в область менших енергій з 2.06 eV до 1.96 eV.

Разом з тим спостерігалось збільшення відносної інтенсивності помаранчевої люмінесценції при збільшенні концентрації домішки алюмінію. Це свідчить про незмінність природи випромінювальних переходів, що визначають зазначені лінії випромінювання. Збільшення інтенсивності помаранчевої люмінесценції можна пояснити тим, що при заміщенні атомів цинку алюмінієм збільшується кількість міжвузловинних атомів цинку Zn_i^{+2} , а відповідно, й центрів Zn_i^{+2}, O_i^{-2} *. Разом з тим, помаранчева смуга випромінювання розширюється у довгохвильову область і в зразках з максимальною концентрацією Al 0.2 г домінуючим є максимум на 1.96 eV.

З метою визначення природи центрів, що відповідають за помаранчеве випромінювання, проводилися дослідження температурної залежності інтенсивності фотолюмінесценції в області 2.06 eV (590 nm) в нанокристалах ZnO та 1.96 eV (630 nm) в нанокристалах ZnO:Al.

Дослідження проводилися в температурному діапазоні 293-443 K. Температурна залежність інтенсивності фотолюмінесценції зразків ZnO та ZnO:Al, представлена в координатах $\ln I$ від $1/T$ являє собою криві з двома

I , відн. од.

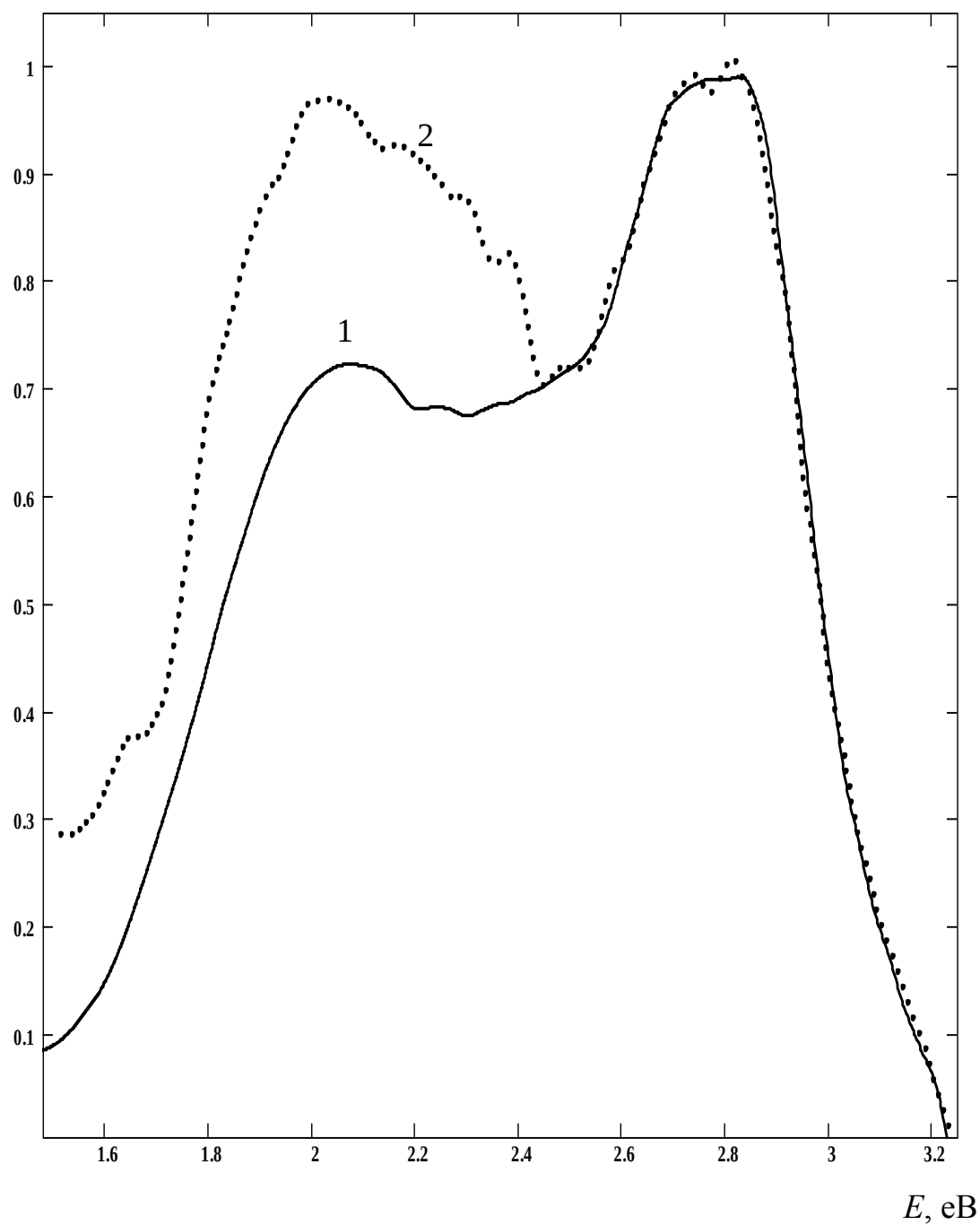


Рис. 2.3. Спектри видимої фотолумінесценції нанокристалів ZnO (1) та ZnO:Al (2).

I , відн. од.

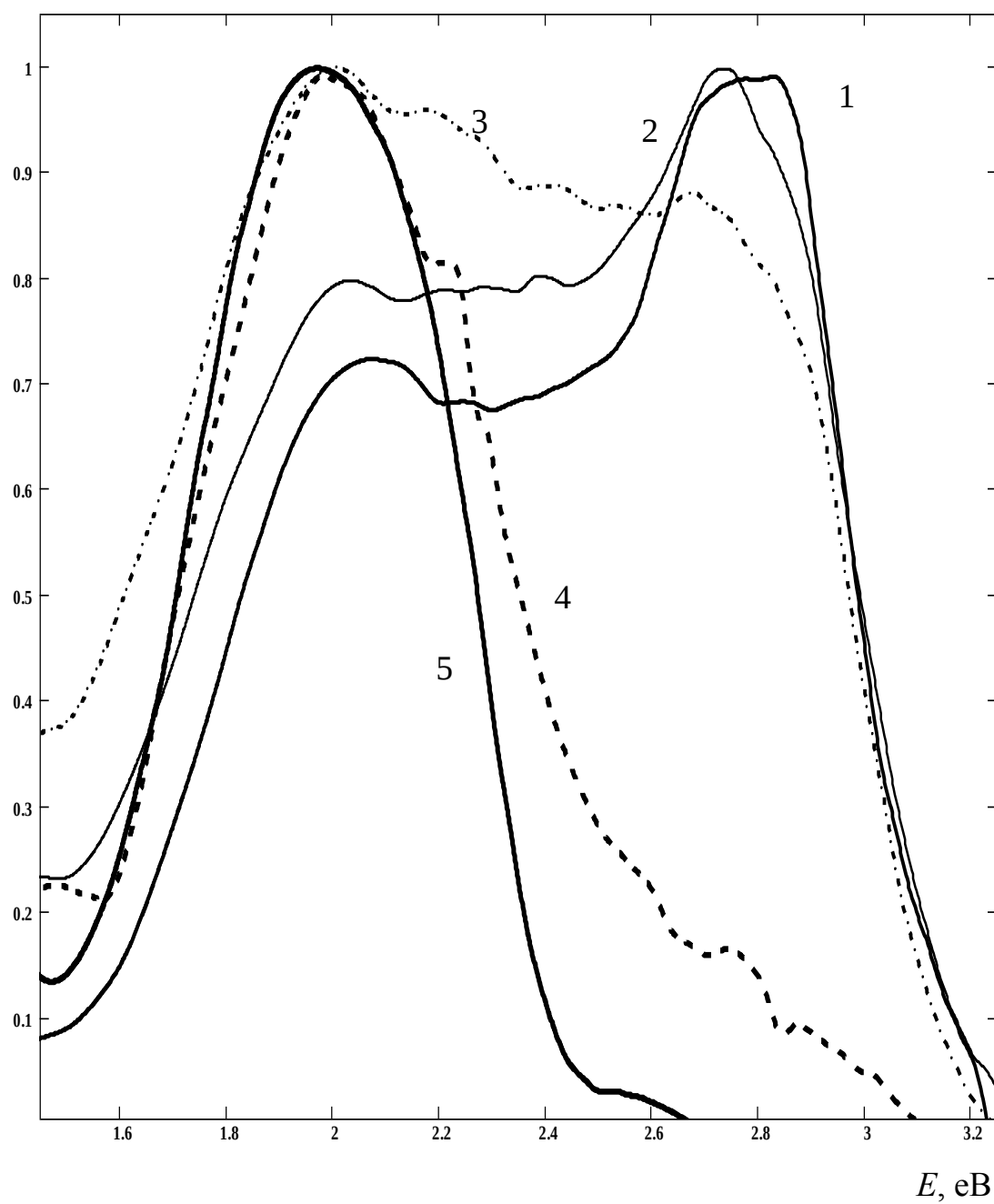


Рис. 2.4. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів ZnO:Al. [Al]=0.01 (1), 0.03 (2), 0.05 (3), 0.1 (4) та 0.2 (5).

лінійними ділянками (рис. 2.5), по нахилу яких ми визначали глибину залягання центрів, відповідальних за випромінювальні переходи.

Наявність двох лінійних ділянок температурного гасіння свідчить про те, що досліджувана помаранчева фотолюмінесценція обумовлена випромінювальними переходами за участю донорно-акцепторних пар.

Низькотемпературна лінійна ділянка нелегованих зразків ZnO характеризується нахилом, що відповідає енергії 0.02 eV. Згідно [14], таким центром може бути дрібний донор водню H_i^+ . Присутність водню визначається технологічними умовами синтезу.

Разом з тим, згідно з дослідженнями Георгобіані, таку глибину залягання в об'ємних кристалах ZnO мають атоми лужних металів (Na, K). Присутність лужних металів також визначається умовами синтезу.

Високотемпературна лінійна ділянка в температурній залежності нанокристалів ZnO та ZnO:Al визначається центрами з енергією 1.2 eV. Центрами з такою глибиною згідно [15] виступають центри, яким відповідають міжвузельні двозарядні атоми кисню O_i^{2-} .

Разом з тим, в нанокристалах ZnO:Al перша лінійна ділянка має більший кут нахилу в порівнянні з нелегованими нанокристалом ZnO і становить порядку 0.06 eV. Можна припустити, що такими центрами виступають одностарядні атоми алюмінію в підгратці цинку Al_{Zn}^+ [15].

Таким чином смуга випромінювання на 2.06 eV в нелегованих нанокристалах ZnO обумовлена переходами в межах донорно-акцепторних пар, якими виступають акцепторні асоціативні центри ($"H_i^+", O_i^{2-}$), де $"H_i^+"$ – міжвузельний атом водню чи водородоподібний атом калію. Смуга випромінювання на 1.96 eV в нанокристалах ZnO:Al обумовлена переходами в межах центру $(Al_{Zn}^+, O_i^{2-})^-$.

Результати проведених досліджень зручно представити на зонній схемі (рис. 2.6). Збудження фотолюмінесценції відбувається світлом з області власного поглинання (перехід 1) з енергією квантів 4.4. eV. Екситонна

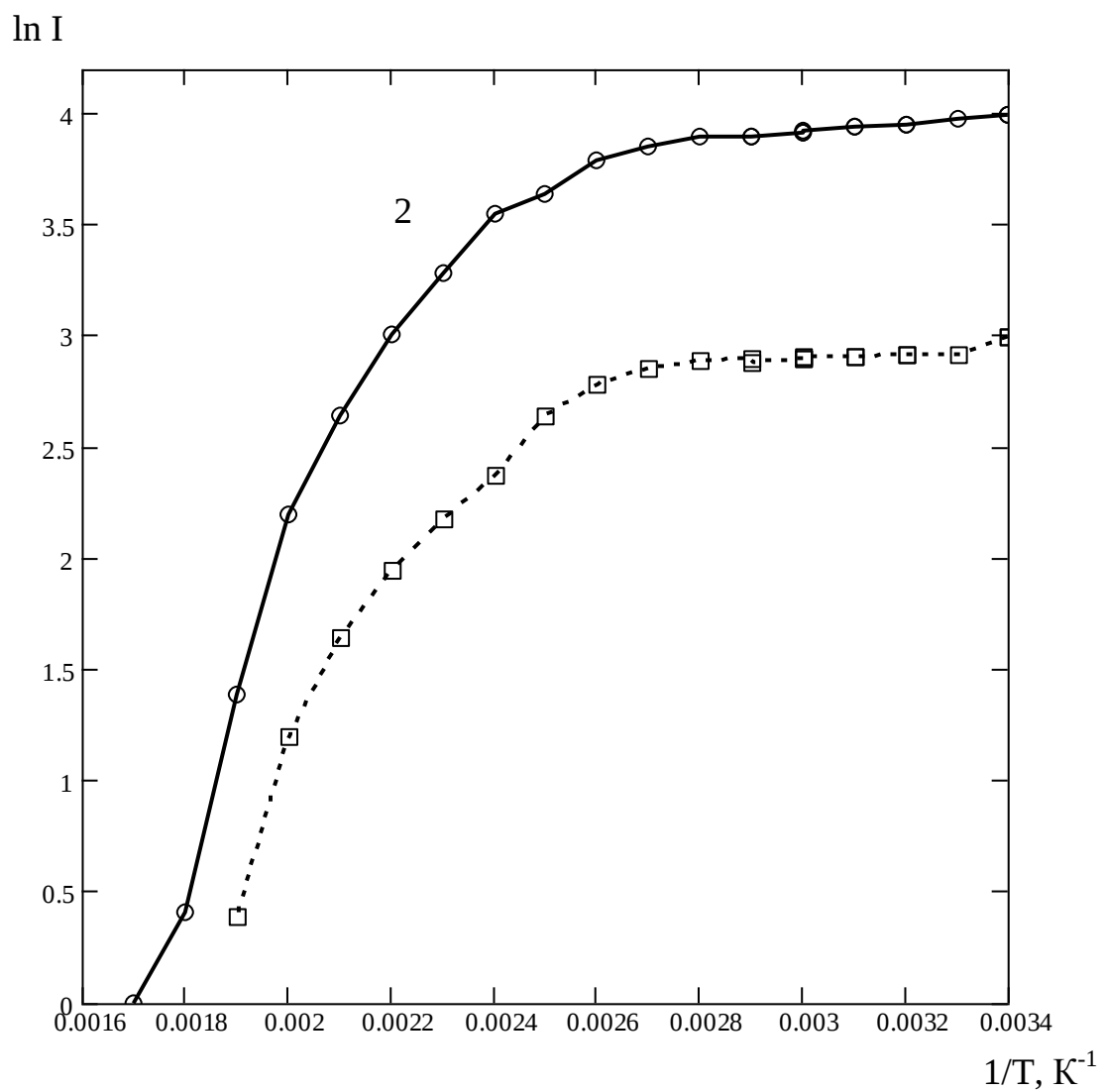


Рис. 2.5. Температурна залежність інтенсивності фотолюмінесценції нанокристалів ZnO (1) та ZnO:Al (2) (пояснення в тексті).

люмінесценція обумовлена переходами 2 та 3, відповідно. Рекомбінаційна люмінесценція за участю глибоких (0.56 eV) донорів Zn_i^{2+} обумовлена переходами 4. Блакитна люмінесценція показана переходами 5. Помаранчева люмінесценція на 2.06 eV зображена переходами 6. Люмінесценція за участю асоціативних центрів $(\text{Al}_{\text{Zn}}^+, \text{O}_i^{2-})^-$ з максимумом випромінювання на 1.96 eV показана переходом 7.

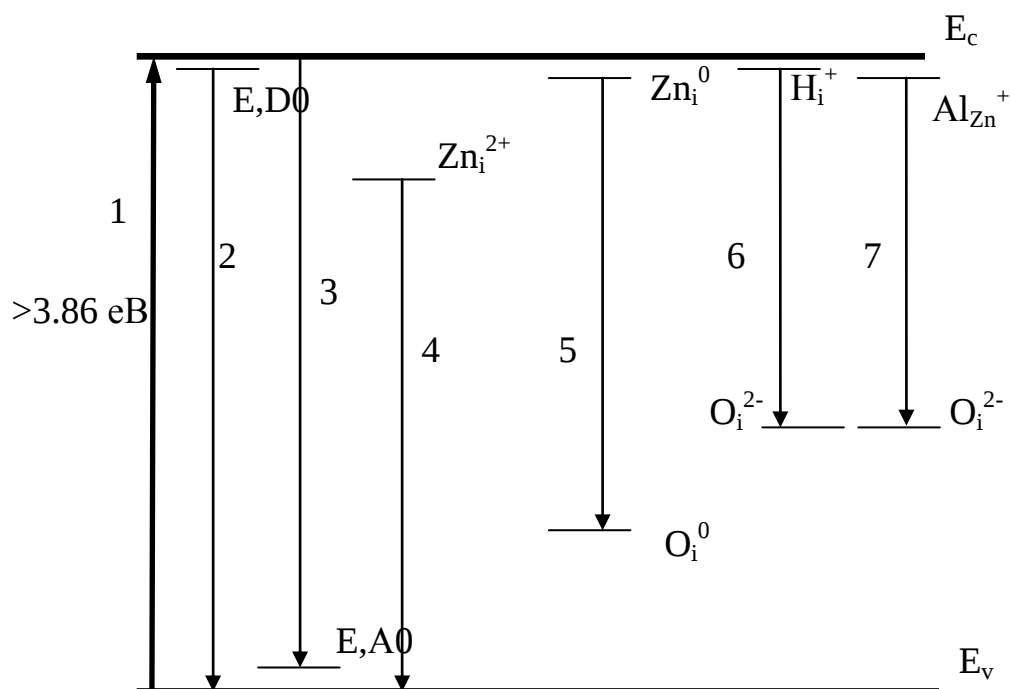


Рис. 2.6. Схема випромінювальних переходів в нанокристалах ZnO:Al (пояснення в тексті).

ВИСНОВКИ

1. Методом хімічного синтезу отримані нанокристали $\text{ZnO}:\text{Al}$, що володіють ефективним випромінюванням в ультрафіолетовій та видимій області спектру.
2. Середній розмір нанокристалітів, визначений в наближенні ефективних мас, в усіх зразках не перевищував 5 нм, що підтверджується тим фактом, що ефективне збудження крайової фотолюмінесценції відбувається жорстким ультрафіолетовим випромінюванням з енергією квантів 4.3 eV (290нм).
3. Додавання домішки алюмінію впливає на фотолюмінесценцію нанокристалів ZnO як безпосередньо, утворюючи домішкові дефекти, так і опосередковано, впливаючи на концентрацію власних дефектів.
4. Легування алюмінієм призводить до збільшення інтенсивності ліній екситонів, зв'язаних на донорах, як власної так і домішкової природи.
5. Збільшення інтенсивності помаранчевого випромінювання обумовлено як збільшенням концентрації міжвузловинних атомів цинку так і утворенням асоціативних центрів, до складу яких входять атоми алюмінію в підгратці цинку ($\text{Al}_{\text{Zn}}^+, \text{O}_i^{2-}$).

_____ Ігнатов Д.О.

ЖИТЕПАТҮПА

1. Rezaei A. Investigation of the parameters affecting the morphology of zinc oxide (ZnO) nanoparticles synthesized by precipitation method// Materials Today Chemistry. - 2022. - V. 26, № 3. - P. 278–286.
2. Khan M. Sol-gel synthesis of thorn-like ZnO nanoparticles endorsing mechanical stirring effect and their antimicrobial activities: Potential role as nano-antibiotics// Scientific Reports. - 2016. - № 6. - P. 398–414.
3. Baskaran Divya, Chinnappan Karthikeyan and Manivasagam Rajasimman Chemical Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles and Its Application of Dye Decolourization// Int. J. Nanosci. Nanotechnol., - 2018. - Vol. 14, No. 4. - P. 267-275.
4. Bekele Bulcha, Jule Leta Tesfaye, Degefa Anatol, R. Shanmugam, L. Priyanka Dwarampudi, N. Nagaprasad, V. L. Nirmal Bhargavi, Ramaswamy Krishnaraj. Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles by Hydrothermal Methods and Spectroscopic Investigation of Ultraviolet Radiation Protective Properties// Journal of Nanomaterials. - 2021.- V. 2021, No.1. – P. 8617290.
5. Labhane P. K., Huse V. R., Patle L. B., Chaudhari A. L., Sonawane G. H. Synthesis of Cu Doped ZnO Nanoparticles: Crystallographic, Optical, FTIR, Morphological and Photocatalytic Study//Journal of Materials Science and Chemical Engineering. – 2015. - V.3, No.7. - P.39-51.
6. Nouf M. Al-Enazi, Khawla Alsamhary, Fuad Ameen, and Mansour Kha Plant extract-mediated synthesis Cobalt doping in zinc oxide nanoparticles and their *in vitro* cytotoxicity and antibacterial performance//Heliyon. -2023 – Vol. 9, No 9. – P.19659.
7. Soosen Samuel M, Lekshmi Bose and George K.C. Optical properties of ZnO nanoparticles// Academic Review. – 2009. - Vol. XVI, No. 1 - P. 57-65.
8. Berger L.I. Semiconductor Materials, CRC Press, Boca Raton, FL. – 1997. - 327p.
9. S. Al-Ariki, Nabil A. A. Yahya, Sua'ad A. Al-A'nsi, M. H. Hj Jumali, A. N. Jannah, R. Abd-Shukor Synthesis and comparative study on the structural and optical

properties of ZnO doped with Ni and Ag nanopowders fabricated by sol gel technique// *Scientific Reports*. – 2021. - Vol.11, P.-11948.

10. Ніцук Ю.А., Гусейнова С.Ф., Мамоєнко Є.О., Лепіх Я.І., Ваксман Ю.Ф., Коренкова Г.В. Природа фотолюмінесценції колоїдних нанокристалів оксиду цинку// *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. – 2023. – Т. 20, No 4. – P. 57-63.

11. Jamil K. Salem, Talaat M. Hammad, Roger R. Harrison Synthesis, structural and optical properties of Ni-doped ZnO micro-spheres//*J. Mater Sci: Mater Electron*. - 2012. - V.24, N 5.

12. 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. – N. 9. - P. 094314–094319.

13. Oudhia A., Choudhary A., Sharma S., Aggrawal S., Dhoble S. J. Study of defect generated visible photoluminescence in zinc oxide nano-particles prepared using PVA templates // *Journal of Luminescence*.– 2014. – V. 154. – P. 211–217.

14. Tang H., Li H., He H. Annealing-induced change of hydrogen behavior in ZnO nanorods revealed by photoluminescence //*Materials Letter*. – 2015. – V.158. – P.80-85.

14. Маркевич Л.В., Борковська Л.В., Венгер Є.Ф., Корсунська Н.О., Кушніренко В.І., Мельничук О.В., Мельничук Л.Ю., Хоменкова Л.Ю. Електричні, оптичні та люмінесцентні властивості монокристалів оксиду цинку //*Укр. фіз. журн. Огляди*.- 2018. Т. 13, No. 1. - P. 57-64.

15. Ovsianikova L.I., Lashkarev G.V., Kartuzov V.V., Myroniuk D.V., Dranchuk M.V., Ievtushenko A.I. The Study of the Behavior of Al Impurity in ZnO Lattice by a Fullerene Like Model // *Phys. Chem. Sol. State*. – 2021. V. 22, No. 2. - P. 204-208.