

Влияние термической обработки и солнечной радиации на оптические характеристики наноструктур оксида цинка

© Ш.З. Уролов¹, Р.Р. Жалолов¹, З.Ш. Шаймарданов¹, М.А. Маматкосимов²,
А. Абдурахманов², С.С. Курбанов^{1,¶}

¹ Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН Республики Узбекистан,
100125 Ташкент, Узбекистан

² Институт материаловедения НПО „Физика-Солнце“ АН Республики Узбекистан,
100084 Ташкент, Узбекистан

¶ e-mail:saidislam_kurbanov@yahoo.com

Поступила в редакцию 11.04.2019 г.

В окончательной редакции 11.04.2019 г.

Принята к публикации 20.08.2019 г.

Исследованы люминесцентные свойства наностержней и нанокристаллов ZnO после высокотемпературного отжига на воздухе и облучения высокоинтенсивной солнечной радиацией. Свежесинтезированные наностержни и нанокристаллы под воздействием УФ излучения проявляют люминесценцию с максимумами в районе 380–384 и 560–570 nm. В обоих наноструктурах после термообработки и облучения высокоинтенсивной солнечной радиацией наблюдается рост интенсивностей коротковолновых полос люминесценции. Кроме этого, в наностержнях длинноволновая полоса люминесценции (ПЛ) исчезает, а в спектре люминесценции нанокристаллов вместо нее появляется новая полоса в районе 520 nm. Облучение солнечной радиацией имеет больше эффекта на свойства наностержней, чем нанокристаллов, и, возможно, связано с преимущественно лучевым нагревом (отжигом) наностержней, чем нанокристаллов.

Ключевые слова: люминесценция, ZnO, наностержни, солнечная радиация.

DOI: 10.21883/OS.2019.12.48699.139-19

Введение

Оксид цинка (ZnO) — полупроводник с широкой запрещенной зоной (3.37 eV) и большой энергией связи экситона (60 meV) является перспективным материалом для создания различных оптоэлектронных и функциональных элементов [1]. При комнатной температуре спектр фотолюминесценции ZnO обычно состоит из узкой полосы излучения свободного экситона в области ближнего ультрафиолета и широкой полосы в видимом диапазоне, обусловленной собственными дефектами. Широкая полоса люминесценции (ПЛ) характеризуется тремя полосами: зеленая полоса в районе 510–520 nm, желто-оранжевая полоса при 570–600 nm и красная полоса в области 650 nm [1]. Хотя эти полосы люминесценции ZnO изучаются достаточно долго, в настоящее время среди исследователей единое мнение о природе их происхождения отсутствует. Возникновение или преобладание той или иной полосы сильно зависит от того, каким способом и при каких условиях, например температуры, давлении кислорода и Zn, были синтезированы исследуемые структуры ZnO. Кроме того, на интенсивности этих полос сильное влияние оказывает постсинтезная обработка, особенно высокотемпературный отжиг в различных атмосферах [2–7]. Обнаружено, что эффект термоотжига также может быть достигнут с использованием излучений различных лазеров. Для этой цели обычно используются мощные импульсный эксимерный и непрерывный CO₂-лазеры [8–10]. Нами

было показано, что облучение He–Cd-лазером также может увеличить температуру поверхности образца до 400–500 K и вызвать эффект, сравнимый с эффектом высокотемпературного отжига на атмосферном воздухе [11].

Солнечная радиация имеет очень широкий спектр и, хотя в ее спектре преобладает длинноволновое излучение, она также оказывает лучевое воздействие. Фотоны с коротковолновой части спектра солнечной радиации имеют достаточную энергию для перевода валентных электронов вещества в зону проводимости и могут изменить зарядовые, как следствие, и энергетические состояния имеющихся дефектов. Кроме этого, с помощью концентрированной, интенсивной солнечной радиации можно синтезировать различные наноструктуры с уникальными свойствами [12–14]. В настоящее время наноструктуры ZnO рассматриваются одним из перспективных материалов для создания солнечных элементов, и воздействие высокоинтенсивной солнечной радиации на их свойства может играть важную роль в их функционировании.

В настоящей работе мы сообщаем об эффектах, возникающих в нанокристаллах и наностержнях оксида цинка под воздействием концентрированного солнечного излучения. Нанокристаллы и наностержни ZnO были получены химическим осаждением из раствора и гидротермальным способом. Облучение нанокристаллов

и наностержней ZnO концентрированным солнечным излучением привело к увеличению интенсивности и преобразованию их спектра люминесценции. Аналогичные результаты были достигнуты после отжига образцов в муфельной печи при температуре 585°C. При этом в наностержнях воздействие солнечной радиации проявлялось сильнее.

Эксперимент

Нанокристаллы ZnO были выращены методом химического осаждения из раствора, как сообщалось ранее [11]. При комнатной температуре 0.6586 g ацетата цинка дигидрата ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (чистота 99.999%, Aldrich) был растворен в 30 mL метанола при интенсивном перемешивании. Затем раствор обрабатывался в течение 10 min в ультразвуковой ванне, и далее дистиллированная вода (10 mL) была добавлена в раствор при интенсивном перемешивании. Предварительно очищенные в ультразвуковой ванне с ацетоном и метанолом подложки из кварцевого стекла были помещены на дно колбы с приготовленным раствором. Колба с подложками плотно закрывалась и помещалась в термостабилизированный резервуар с водой при температуре 63°C на 24 h. После окончания процесса осаждения частиц ZnO колба вынималась из ванны и охлаждалась при комнатной температуре.

Наностержни ZnO были синтезированы низкотемпературным гидротермальным методом [15]. Водные растворы нитрата цинка гексогидрата ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и гексаметилтетрамина ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$), подготовленные отдельно, имели равные концентрации (0.25 M). Растворы смешивались с помощью магнитной мешалки в течение 30 min пока не образовывался прозрачный и однородный раствор. На дно специального стального автоклава с внутренним тефлоновым покрытием емкостью 50 mL были помещены подложки из кварцевого стекла с наноразмерными зародышами ZnO с рабочей поверхностью вниз. Автоклав наполнялся раствором, плотно закрывался и помещался в термостабилизированную ванну с водой. Реакция синтеза происходила при температуре 90°C в течении 5 h. После окончания процесса синтеза автоклав вынимался из ванны и охлаждался до комнатной температуры. Образцы несколько раз промывались в деионизированной воде и высушивались на воздухе.

Часть синтезированных нанокристаллов и наностержней подвергалась воздействию солнечной радиации на Большой Солнечной Печи Института материаловедения НПО „Физика-Солнце“ АН РУ в течение 1 h. При этом для облучения были задействованы три гелиостата (площадью 50 m² каждый) с системой слежения за перемещением солнца, что обеспечивало неподвижность фокусированного солнечного пятна (размер пятна ~ 50 cm, плотность энергии солнечной радиации примерно 40 W/cm²). Образцы были помещены на поверхности металлической подложки с термопарой, которая

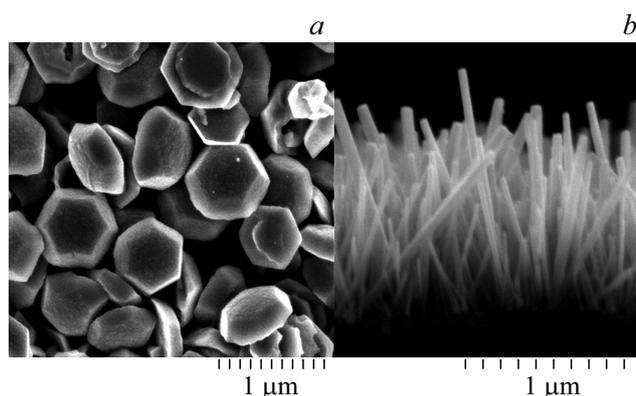


Рис. 1. Микрофотографии нанокристаллов (а) и наностержней (b) ZnO, полученные сканирующим электронным микроскопом.

позволяла контролировать температуру образцов. Путем подбора места на фокусированном солнечном пятне температура металлической подложки с образцами устанавливалась примерно 550–600°C.

Другая часть синтезированных нанокристаллов и наностержней подвергалась термообработке на воздухе в муфельной печи при температуре 585°C в течение 1 h.

Спектры фотолюминесценции нанокристаллов и наностержней регистрировались методом стробирования импульса с помощью светосильного монохроматора с базой 0.75 m, высокочувствительного фотоприемника (спектральный диапазон 300–800 nm) и бокскаринтегратора. Фотолюминесценция возбуждалась импульсным N₂-лазером ($\lambda = 337 \text{ nm}$, $\tau \sim 6 \text{ ps}$, $P \sim 15 \text{ kW}$, частота повторения 100 Hz). Лазерный луч фокусировался на поверхность образца с помощью кварцевой линзы. Морфология нанокристаллов и наностержней ZnO исследовалась с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) (S-4800, Hitachi).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены СЭМ-микрофотографии нанокристаллов и наностержней ZnO. Синтезированные нанокристаллы имеют правильную форму усеченной пирамиды с гладкими и плоскими гранями, средний размер частиц 100–600 nm (рис. 1, a). Наностержни ZnO (рис. 1, b) преимущественно расположены вертикально и ориентированы перпендикулярно к поверхности подложки. Средняя длина и диаметр наностержней ZnO 0.7–1 μm и 70–100 nm соответственно.

Исследования показали, что под воздействием УФ излучения свежеприготовленные наностержни ZnO проявляют интенсивную узкую полосу люминесценции (ПЛ) при 380 nm и относительно слабую полосу в районе 560–570 nm (рис. 2, кривая 1). Спектр люминесценции свежеприготовленных нанокристаллов ZnO также

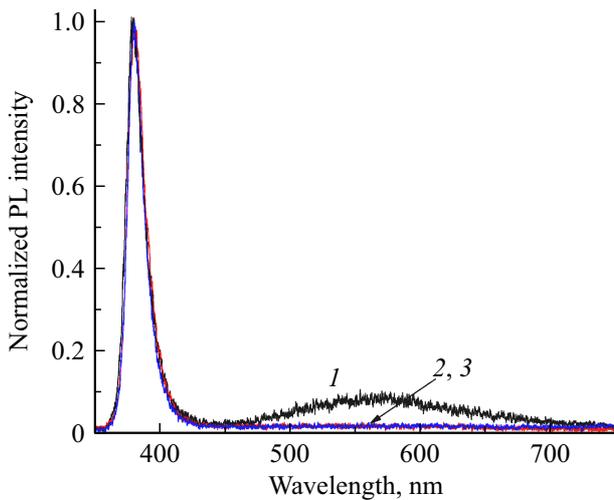


Рис. 2. Нормированные спектры люминесценции наностержней ZnO. 1 — свежеприготовленные, 2 — после термообработки на воздухе при температуре 585°C в течение 1 h, 3 — после воздействия высокоинтенсивной солнечной радиации в течение 1 h.

содержит похожие полосы с максимумами при 384 и 560–570 nm (рис. 3, кривая 1).

Согласно литературе, УФ пик, наблюдаемый в нанокристаллах и наностержнях ZnO, отнесен к краевой люминесценции оксида цинка, а именно свечению свободного экситона [1]. Различия в положениях максимума УФ пика в нанокристаллах и наностержнях могут быть связаны с их различными размерами. Учитывая, что нанокристаллы и наностержни были синтезированы без посторонних добавлений, желто-оранжевую полосу люминесценции при 560–570 nm можно приписать к собственным дефектам и их комплексам в ZnO. Желто-оранжевая полоса часто наблюдается в наноматериалах оксида цинка, выращенных из водных растворов при относительно низких температурах, и обычно приписывается междуузельному кислороду или комплексам, образованным с участием кислорода [3,16,19]. Учитывая эти обстоятельства, полосу люминесценции при 560–570 nm, наблюдаемую в обоих наноструктурах, можно отнести к дефектам, связанным с междуузельным кислородом.

Высокая интенсивность краевой и низкая интенсивность дефектной люминесценции являются показателем качества наноструктур ZnO. Исходя из этого можем сказать, что синтезированные нанокристаллы и наностержни имеют достаточно совершенную структуру.

Высокотемпературный отжиг наностержней на воздухе при температуре 585°C в течение 1 h привел к росту интенсивности люминесценции. Интенсивность максимума УФ полосы увеличилась примерно в 2.4 раза, и в спектре люминесценции наностержней длинноволновая ПЛ не проявляется (рис. 2, кривая 2). Такое изменение в спектре люминесценции наностержней свидетельствует

о том, что структура наностержней после воздействия температуры почти свободна от структурных дефектов.

Исследования показали, что длительное воздействие солнечной радиации на наностержни ZnO также приводит к аналогичным эффектам. На рис. 2 (кривая 3) показан спектр люминесценции наностержней ZnO после облучения солнечной радиацией в течение 1 h. При этом, как было отмечено выше, температура подложки, на поверхности которой были размещены образцы, была примерно 550–600°C. Такое воздействие солнечной радиацией привело к росту интенсивности экситонной полосы люминесценции наностержней относительно свежесинтезированных примерно в 4.2 раза. Облучение солнечной радиацией привело также к исчезновению длинноволновой дефектной ПЛ. Таким образом, эффективность воздействия солнечной радиации на интенсивность люминесценции наностержней была выше, чем при термообработке в печи, хотя изменения в спектре были одинаковыми.

Воздействие высокотемпературного отжига и солнечной радиации на нанокристаллы ZnO имело некоторые особенности. После термообработки в печи интегральная интенсивность УФ полосы нанокристаллов увеличилась примерно в 1.1 раза. В спектре люминесценции нанокристаллов положение коротковолновой ПЛ практически не изменилось, а длинноволновая ПЛ сместилась в сторону коротких длин волн, и ее максимум находится в районе 520 nm (рис. 3, кривая 2). Эту ПЛ можно идентифицировать с дефектами, связанными с вакансией кислорода в структуре ZnO. Эта так называемая „зеленая“ ПЛ обычно наблюдается в материалах ZnO, синтезированных в условиях с дефицитом кислорода или после высокотемпературного отжига [1,20,21]. С этой точки зрения появление „зеленой“ ПЛ при 520 nm с одновременным исчезновением желто-оранжевой полосы в районе 560–570 nm можно объяснить следующим образом: под воздействием температуры атомы кислорода, расположенные как в междуузлиях, так и узлах кристаллической решетки оксида цинка, покидают свои места и выходят наружу, и, как следствие, образуются новые дефекты, связанные с вакансией кислорода в структуре ZnO.

В противоположность термообработке длительное облучение солнечной радиацией привело к уменьшению интенсивности максимума УФ пика нанокристаллов примерно на 30%. На рис. 3 (кривая 3) показан спектр люминесценции нанокристаллов ZnO после облучения солнечной радиацией в течение 1 h. Как было отмечено выше, соотношение интенсивностей экситонной и дефектной полос люминесценции является показателем качества наноструктур ZnO. В свежесинтезированных нанокристаллах соотношение интегральных интенсивностей УФ (I_{NCvUV}) и видимой (I_{NCvVis}) ПЛ равняется 1.75 ($I_{NCvUV}/I_{NCvVis} = 1.75$). После термообработки в печи и после воздействия солнечной радиацией $I_{NCvUV}/I_{NCvVis} = 1.63$ и $I_{NCsUV}/I_{NCsVis} = 1.08$ соответственно. Таким образом, на первый взгляд, возникает

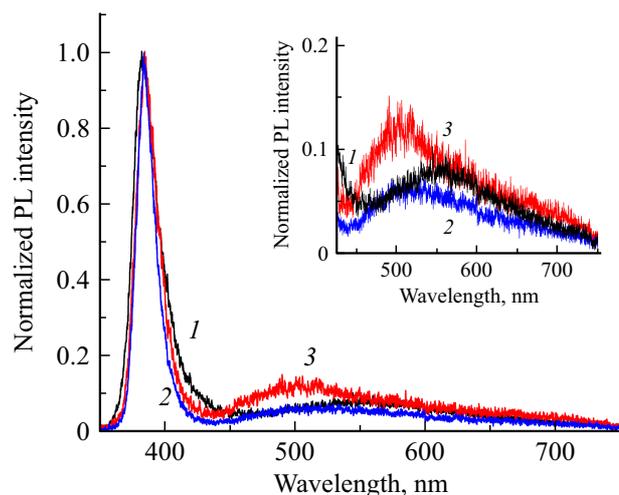


Рис. 3. Нормированные спектры люминесценции нанокристаллов ZnO. 1 – свежеприготовленные, 2 – после термообработки на воздухе при температуре 585°C в течение 1 h, 3 – после воздействия высокоинтенсивной солнечной радиацией в течение 1 h. Во вставке приведена длинноволновая часть спектров.

противоречие — после термообработки интенсивность УФ пика нанокристаллов растет, но при этом ухудшается соотношение интегральных интенсивностей УФ и видимой полос люминесценции, т.е. высокотемпературный отжиг ухудшает качество нанокристаллов. Это противоречие снимается при анализе спектров люминесценции нанокристаллов. Оказывается в отличие от УФ полосы люминесценции свежеприготовленных нанокристаллов не является простой и состоит из двух полос. На рис. 4 приведены спектры люминесценции и их гауссовы составляющие свежеприготовленных, термообработанных и подвергнутых облучению солнечной радиацией наностержней. Как видно, УФ полоса люминесценции свежеприготовленных нанокристаллов кроме экситонной полосы при 385 nm содержит и фиолетовую полосу в районе 400 nm. После термообработки в печи и воздействия солнечной радиацией эта полоса исчезает, и УФ полоса состоит только из одной полосы. О наблюдении фиолетовой ПЛ в районе 390–420 nm сообщалось в ряде работ [3,7,15,22–25]. Например, Ву (Wu) и соавторы наблюдали полосу катодолуминесценции при 405 nm [3], в пленках ZnO, нанесенных импульсным лазерным осаждением Чаая (Чаауа) и соавторы обнаружили фиолетовую ПЛ около 400 nm [25]. Отмечается, что эта полоса появляется только в образце, изготовленном при максимальном давлении кислорода, и она приписывается центрам вакансии цинка (V_{Zn}). В работе [22] указывается, что вакансии цинка были ответственны за фиолетовую полосу свечения при 401 nm, обнаруженную на пленках ZnO, выращенных методом высокочастотного магнетронного распыления в условиях с высокой концентрацией кислорода. Полученные результаты по-

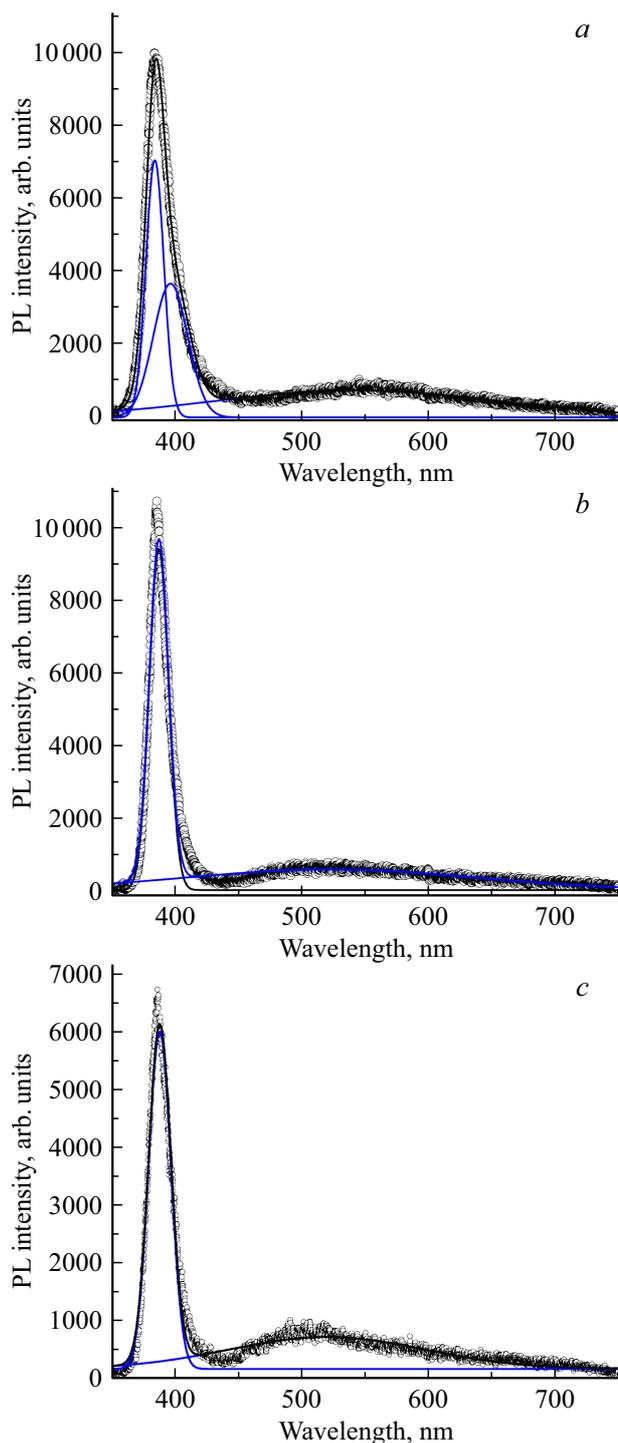


Рис. 4. Разложение спектров люминесценции нанокристаллов ZnO на гауссовы компоненты: *a* — свежеприготовленные, *b* — термообработанные и *c* — подвергнутые облучению солнечной радиацией. Кружки — экспериментальные данные, сплошные кривые — гауссовы компоненты.

казывают реальное влияние концентрации кислорода на положение и интенсивность фиолетовой ПЛ. Эта полоса наблюдается в структурах ZnO, изготовленных в условиях избытка кислорода, независимо от используемых

методов: лазерного или электроосаждения, высокочастотного магнетронного распыления, гидротермального синтеза.

Таким образом, учитывая эти данные и принимая во внимание присутствие в свежеприготовленных нанокристаллах ПЛ при 560–570 nm, приписываемой междуузельному кислороду, ПЛ при 400 nm можем идентифицировать с дефектами вакансии цинка.

Вычитание вклада фиолетовой полосы из интенсивности УФ ПЛ свежеприготовленных нанокристаллов снимает противоречие между изменением интенсивности УФ полосы и соотношением интегральных интенсивностей УФ и видимой ПЛ имеют после высокотемпературного отжига. После вычитания фиолетовой полосы соотношение интегральных интенсивностей УФ ПЛ свежеприготовленных, термообработанных и облученных солнечными лучами нанокристаллов имеет следующий вид: $I_{NCUV} : I_{NCUV} : I_{NCUV} = 1 : 1.46 : 1.15$. При этом соотношения интегральных интенсивностей УФ и видимой ПЛ имеет следующие значения: $I_{NCUV}/I_{NCVis} = 0.78$, $I_{NCUV}/I_{NCVis} = 1.63$ и $I_{NCUV}/I_{NCVis} = 1.08$. Таким образом, высокотемпературный отжиг и облучение солнечной радиацией приводит к росту интегральной интенсивности нанокристаллов и улучшению соотношения интегральных интенсивностей УФ и видимой ПЛ, т.е. к улучшению их структуры.

Необходимо заметить, что облучение солнечной радиацией имело больше эффекта на свойства наностержней, чем нанокристаллов. Это, возможно, связано с тем обстоятельством, что в отличие от наностержней только верхние слои нанокристаллов имели непосредственный контакт с солнечной радиацией, а нижние слои подвергались только тепловой обработке через нагретые верхние слои нанокристаллов и подложки. Вертикальная ориентация и наличие свободного пространства между наностержнями позволяют эффективнее контактировать с солнечными лучами по всей длине наностержней, и таким образом наностержни испытывают больше лучевого нагрева (отжига), чем теплового. Конечно, эти исследования требуют продолжения, и новые результаты позволят раскрыть природу воздействия солнечной радиации на свойства наноструктур оксида цинка.

Заключение

Под воздействием УФ излучения свежеприготовленные наностержни и нанокристаллы ZnO проявляют люминесценцию с двумя полосами в районе 380–384 nm и 560–570 nm. Высокотемпературный отжиг на воздухе при температуре 585°C и облучение солнечной радиацией в течение 1 h приводят к росту интенсивностей коротковолновых ПЛ наностержней и нанокристаллов. После этих воздействий в наностержнях длинноволновая ПЛ исчезает, в спектре люминесценции нанокристаллов вместо нее появляется новая полоса в районе 520 nm. Коротковолновая УФ ПЛ в районе 380–384 nm

идентифицируется как рекомбинация свободных экситонов, а длинноволновые ПЛ при 560–570 и 520 nm приписывается дефектам, связанным с междуузельным кислородом и кислородной вакансией соответственно. Высокотемпературный отжиг и облучение солнечной радиацией, кроме увеличения интегральной интенсивности наностержней и нанокристаллов, приводят и к улучшению соотношения интегральных интенсивностей УФ и видимой ПЛ, т.е. к улучшению их структуры. Облучение солнечной радиацией имеет больше эффекта на свойства наностержней, чем нанокристаллов. Возможно, это связано с тем, что из-за вертикальной ориентации и наличия свободного пространства между ними большая поверхность наностержней подвергаются солнечному облучению, чем нанокристаллов, и они испытывают больше лучевого нагрева (отжига), чем теплового.

Финансирование работы

Настоящая работа выполнена при поддержке гранта ОТ-Ф2-52 Программы фундаментальных исследований Республики Узбекистан.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Özgür Ü, Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.-J., and Morkoç H. // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 98. P. 041301.
- [2] Lin B.X., Fu Z.X., Jia Y.B. // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. P. 943.
- [3] Wu X.L., Siu G.G., Fu C.L., Ong H.C. // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 78. P. 2285.
- [4] Chen Z.Q., Kawasuso A., Xu Y., Naramoto H., Yuan X.L., Sekiguchi T., Suzuki R., Ohdaira T. // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. P. 013528.
- [5] Kang H.S., Kang J.S., Kim J.W., Lee S.Y. // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 95. P. 1246.
- [6] Kurbanov S.S., Kang T.W. // *J. Lumin.* 2015. V. 158. P. 99.
- [7] Kurbanov S.S., Urolov Sh.Z., Shaymardanov Z.Sh., Kang T.W. // *J. Lumin.* 2018. V. 197. P. 159.
- [8] Ozerov I., Arab M., Safarov V.I., Marine W., Giorgio S., Sentis M., Nanai L. // *Appl. Surf. Sci.* 2004. V. 226. P. 242.
- [9] Li M., Anderson W., Chokshi N., DeLeon R.L., Tompa G. // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 100. P. 053106.
- [10] Bhaumik G.K., Nath A.K., Basu S. // *Mater. Sci. Eng. B.* 1998. V. 52. P. 25.
- [11] Kurbanov S., Panin G., Kim T.W., Kang T.W. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2007. V. 46. P. 4172.
- [12] Albu-Yaron A., Arad T., Levy M., Popovitz-Biro R., Tenne R., Gordon J.M., Feuermann D., Katz E.A., Jansen M., Mühle C. // *Adv. Mater.* 2006. V. 18. P. 2993.
- [13] Lu H.-B., Chan B.C.Y., Wang X., Chua H.T., Raston C.L., Albu-Yaron A., Levy M., Popovitz-Biro R., Tenne R., Feuermann D., Gordon J.M. // *Nanotechnology.* 2013. V. 24. P. 335603.

- [14] Brontvein O., Albu-Yaron A., Levy M., Feuermann D., Popovitz-Biro R., Tenne R., Enyashin A., Gordon J.M. // ACS Nano. 2015. V. 9. P. 7831.
- [15] Kurbanov S.S., Urolov Sh.Z., Shaymardanov Z.Sh. // Opt. Spectrosc. 2018. V. 124. P. 198.
- [16] Wu L., Wu Y., Pan X., Kong F. // Opt. Mater. 2006. V. 28. P. 418.
- [17] Hsu J.W.P., Tallant D.R., Simpson R.L., Missert N.A., Copeland R.G. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 252103.
- [18] Djurišić A.B., Leung Y.H., Tam K.H., Ding L., Ge W.K., Chen H.Y., Gwo S. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 103107.
- [19] Liu X., Wu X., Cao H., Chang R.P.H. // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. P. 3141.
- [20] Vanheusden K., Warren W.L., Seager C.H., Tallant D.R., Voigt J.A. // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. P. 7983.
- [21] Leiter F.H., Alves H.R., Hofstaetter A., Hofmann D.M., Meyer B.K. // Phys. Stat. Sol. (b). 2001. V. 226. P. R4.
- [22] Jeong S.H., Kim B.S., Lee B.T. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. P. 2625.
- [23] Kale R.B., Hsu Y.J., Lin Y.F., Lu S.Y. // Sol. Stat. Commun. 2007. V. 142. P. 302.
- [24] Hua G., Zhang Y., Ye C., Wang M., Zhang L. // Nanotechnology. 2007. V. 18. P. 145605.
- [25] Chaaya A.A., Viter R., Bechelany M., Alute Z., Erts D., Zaleskaya A., Kovalevskis K., Rouessac V., Smyntyna V., Miele P. // Beilstein J. Nanotechnol. 2013. V. 4. P. 690.