

Влияние поливинилпирролидона на структуру и оптические свойства ZnO–MgO нанокompозитов, полученных полимерно-солевым методом

© А.А. Шелеманов¹, Р.К. Нуриев¹, С.К. Евстропьев^{1,2,3}, В.М. Киселев², Н.В. Никоноров¹

¹ Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

² НПО „ГОИ им. С.И. Вавилова“,
192171 Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный Технологический институт (Технический университет),
190013 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: shelemanov@mail.ru

Поступила в редакцию 01.02.2021 г.

В окончательной редакции 01.02.2021 г.

Принята к публикации 03.02.2021 г.

Приведены результаты исследований влияния поливинилпирролидона на структуру и оптические свойства нанокompозитов ZnO–MgO, полученных полимерно-солевым методом. Синтезированные нанокompозиты исследованы методами оптической и люминесцентной спектроскопии и рентгенофазового анализа. Увеличение содержания этого полимера в растворах приводит к уменьшению размеров формирующихся кристаллов ZnO, увеличению интенсивности люминесценции нанокompозитов ZnO–MgO в синей части спектра и к ее подавлению в длинноволновой части. Эффективностью фотогенерации синглетного кислорода нанокompозитами ZnO–MgO, полученными полимерно-солевым методом, возрастает при повышении содержания поливинилпирролидона в исходных растворах.

Ключевые слова: люминесценция, спектры, кристаллы, ZnO, синглетный кислород.

DOI: 10.21883/OS.2021.09.51346.1837-21

Введение

Твердые растворы ZnO–MgO являются широкозонными полупроводниковыми материалами ($E_g \sim 3\text{--}5\text{ eV}$) [1,2], обладающими высокой прозрачностью в УФ области спектра, химической стойкостью и твердостью. Атомные размеры Mg и Zn и длины связей Mg–O и Zn–O близки между собой [3–8], что обеспечивает низкую дефектность структуры композитов на их основе и хорошие перспективы создания различных квантово-размерных гетероструктур современной оптики, оптоэлектроники и электроники на основе таких твердых растворов. В [9] была показана высокая эффективность генерации химически активного синглетного кислорода слоями фотоактивного нанокompозита ZnO–MgO в микрокапиллярных оптических элементах.

Исследованиям структуры и оптических свойств наноматериалов ZnO–MgO, полученных различными методами, посвящено большое число работ [10–16]. В [9,10] для синтеза наноматериалов ZnO–MgO был использован жидкостной полимерно-солевой метод при применении в качестве стабилизирующего компонента поливинилпирролидона (ПВП). Этот растворимый полимер, широко применяемый для стабилизации в растворах различных наночастиц [17–24], химически взаимодействует и образует комплексы с наночастицами [21–23],

йодом [25] и ионами металлов (Zn^{2+} ; Ag^+ ; Co^{2+} ; Ni^{2+}) [26–28].

Помимо стабилизирующего влияния на формирующиеся в растворах наночастицы ПВП обеспечивает высокую адгезию к поверхности различных материалов [10,29,30], а также участвует в окислительно-восстановительных процессах, протекающих в растворах [18,21] или в твердых материалах в процессе их термообработки при полимерно-солевой синтезе [31]. Детальное исследование влияния ПВП на структуру и свойства оптических материалов и покрытий представляет собой актуальную задачу для биомедицинских и экологических оптических приложений.

Целью настоящей работы является исследование влияния содержания ПВП на структуру, оптические свойства наноматериалов MgO–ZnO, полученных жидкостным полимерно-солевым методом, и их способность к фотогенерации химически активного кислорода.

Материалы и методы

В качестве исходных компонентов использовали водные растворы $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, а также поливинилпирролидона (ПВП) ($M_w = 1\,300\,000$; Sigma-Aldrich). После смешивания при комнатной температуре растворы использовались для нанесения покрытий на образцы щелочно-силикатных стекол, а также для форми-

Таблица 1. Химический состав материалов

Образец	Химический состав растворов, масс.%					Химический состав порошков, масс.%	
	H ₂ O	PVP	Спирт	Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	ZnO	MgO
100	51.916	2.596	40.962	4.077	0.449	90.909	9.091
50	52.599	1.315	41.501	4.131	0.455		
25	52.947	0.662	41.775	4.158	0.468		
0	53.300	0	42.054	4.186	0.461		

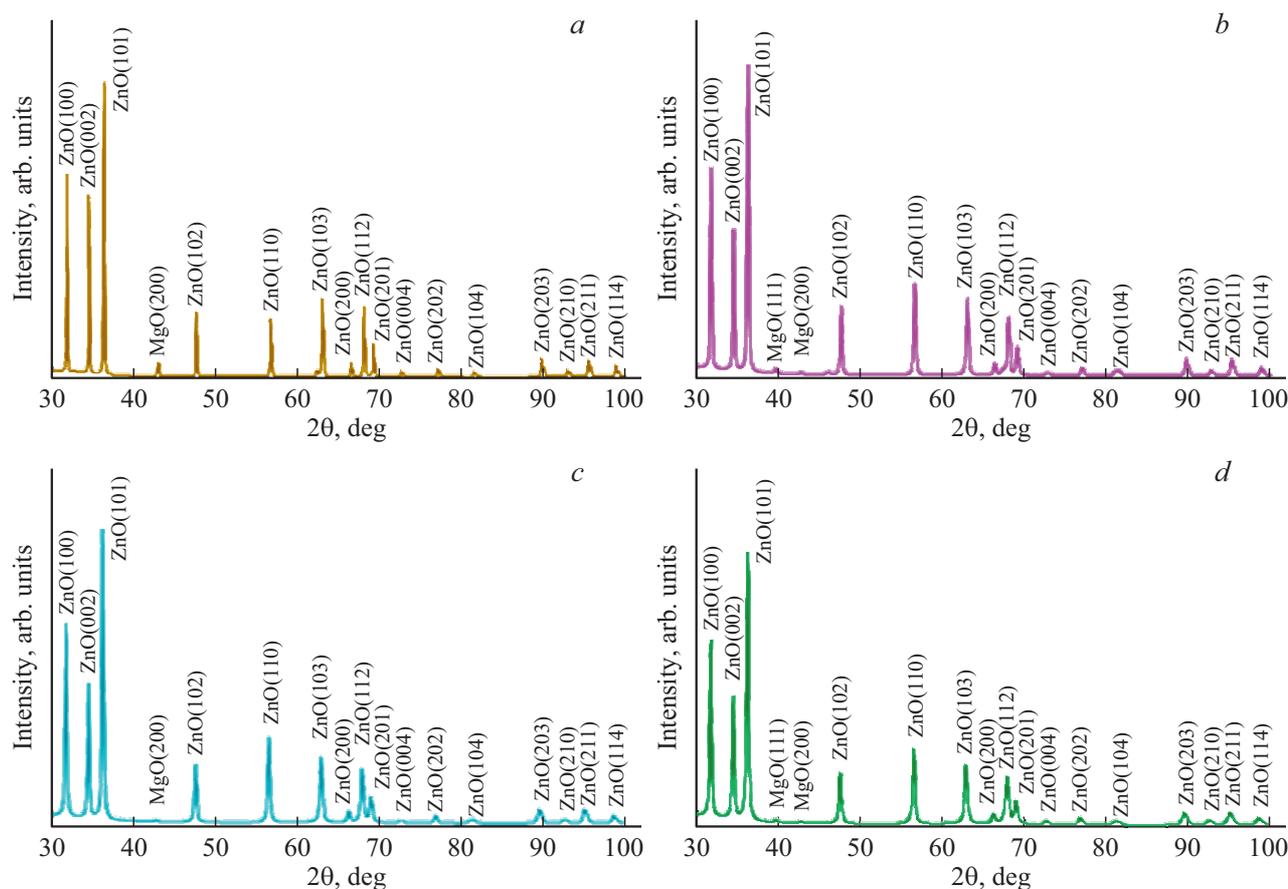


Рис. 1. Дифрактограммы материалов ZnO–MgO, полученных из растворов с различным содержанием ПВП: 0 (a), 25 (b), 50 (c), 100 wt. % (d).

рования при их высыхании композиционных материалов „ПВП-нитраты металлов“.

После сушки при 70°C полученные материалы подвергались термообработке при 550°C в течение 2 h, что обеспечивало полное разложение ПВП и солей металлов и формирование оксидных покрытий на стеклах или дисперсных оксидных порошках. В табл. 1 приведены химические составы использованных растворов и полученных оксидных материалов.

Рентгенофазовый анализ материалов проводился при применении дифрактометра Rigaku Ultima IV.

Спектры поглощения материалов были определены с помощью спектрофотометра Perkin Elmer LAMBDA 650. Для определения ширины запрещенной зоны материала покрытий нами было использовано уравнение Тауца [32]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g), \quad (1)$$

где $h\nu$ — энергия фотона, E_g — ширина запрещенной зоны полупроводника, A — постоянная, α — коэффициент поглощения. Построение графиков в координатах $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ позволяет определить E_g в исследованных нами материалах.

Таблица 2. Параметры кристаллической ячейки ZnO в полученных композитах ZnO–MgO

Образец	Параметры кристаллической ячейки ZnO		
	<i>a</i> , <i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> _{ZnO} , Å ³
0	3.2369	5.1903	47.097
25	3.2399	5.1770	47.063
50	3.2423	5.1801	47.160
100	3.2438	5.1818	47.219
JCPDS 01-070-8072	3.2465	5.2030	47.491

Измерения фотолюминесценции порошков выполнялись на флуоресцентном спектрофотометре Perkin Elmer LS-50B в диапазоне 400–650 nm при возбуждении светом с $\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm.

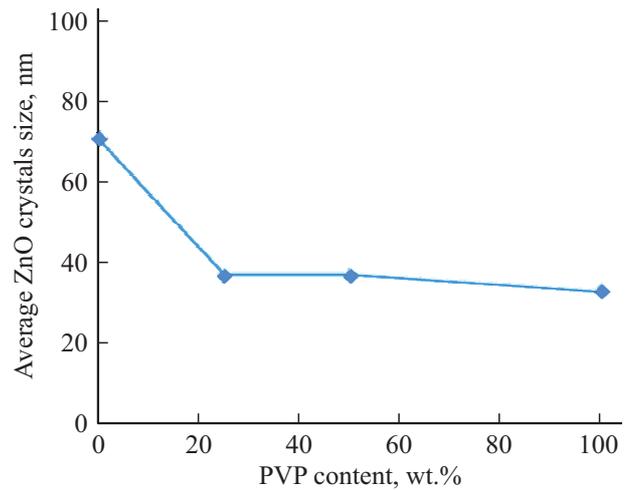
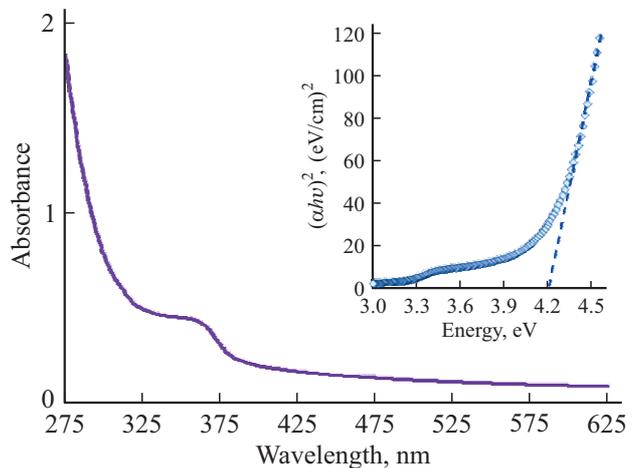
Известно, что химически активный синглетный кислород под действием внешнего излучения демонстрирует характерную люминесценцию в ближней ИК области спектра ($\lambda_{\text{max}} = 1270$ nm) [9,33–35]. Для изучения фотогенерации синтезированными материалами синглетного кислорода была использована экспериментальная установка, подробно описанная ранее в [8]. Для возбуждения люминесценции использовались светодиоды серии HPR40E-50UV ($\lambda_{\text{max}} = 370$ nm, плотность мощности 0.35 W/cm² и $\lambda_{\text{max}} = 405$ nm, плотность мощности 0.90 W/cm²).

Экспериментальные результаты и обсуждения

На рис. 1 приведены дифрактограммы материалов ZnO–MgO, полученных из растворов, не содержащих серебра. На дифрактограммах хорошо видны многочисленные пики гексагональных кристаллов ZnO со структурой вюрцита (JCPDS 36–1451) и небольшие по интенсивности пики кубических кристаллов MgO (периклаз) (JCPDS 45–0946). Соотношения интенсивностей различных пиков ZnO на дифрактограммах близки стандартным значениям (JCPDS 36–1451).

На основании полученных данных были определены средние размеры кристаллов ZnO в оксидных композитах (рис. 2) и параметры их кристаллических ячеек (табл. 2). На рис. 2 приведена зависимость среднего размера кристаллов ZnO в оксидных композитах от содержания ПВП в исходных смесях. Увеличение содержания ПВП в исходных смесях обеспечивает уменьшение размеров кристаллов ZnO в композитах ZnO–MgO. При этом наиболее сильно это явление проявляется при введении первых порций добавок полимера.

Наблюдаемая низкая интенсивность пиков MgO на дифрактограммах (рис. 1) свидетельствует о том, что содержание кристаллов периклаза в композитах невелико. Из данных табл. 2 видно, что размеры кристаллических ячеек ZnO в композитах заметно меньше

**Рис. 2.** Зависимость среднего размера кристаллов ZnO от содержания ПВП в исходных растворах.**Рис. 3.** Спектр поглощения стекла с оксидным покрытием ZnO–MgO, полученным из раствора 125-50. Вставка: зависимость $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ для материала с покрытием ZnO–MgO.

стандартных значений (JCPDS 36–1451). Ионный радиус Mg²⁺ (0.65 Å по Полингу) меньше радиуса иона Zn²⁺ (0.74 Å по Полингу). Поэтому замещение ионов Zn²⁺ ионами Mg²⁺ в узлах кристаллической решетки оксида цинка может сопровождаться некоторой деформацией и уменьшением размеров элементарной ячейки ZnO. На основании данных рис. 1 и табл. 2 можно предположить, что некоторое количество ионов Mg²⁺ изоморфно замещает ионы Zn²⁺ в кристаллической решетке оксида цинка. Можно также отметить некоторую тенденцию к возрастанию значений *V*_{ZnO} при увеличении содержания ПВП в исходных смесях (табл. 2).

На рис. 3 представлен спектр поглощения образца стекла с оксидным покрытием ZnO–MgO. Эксперименты показали, что изменение содержания ПВП в исходных растворах практически не оказало влияние на форму спектров поглощения стекол с покрытиями

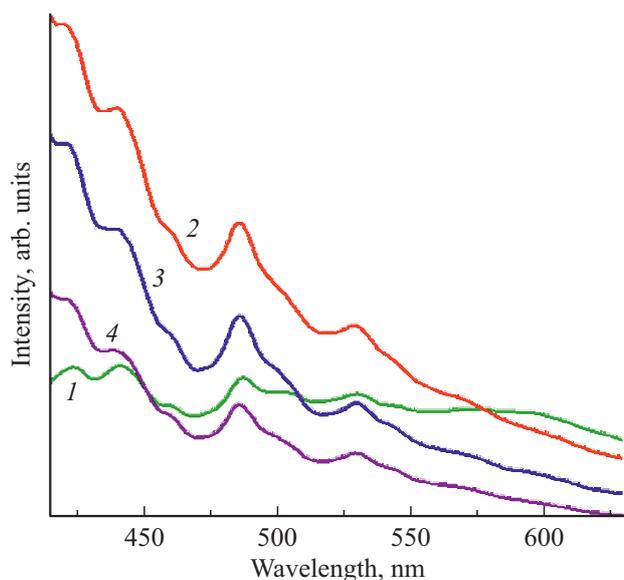


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции порошков ZnO–MgO, синтезированных из растворов с различным содержанием ПВП. Образцы 0 (кривая 1), 25 (2), 50 (3), 100 (4).

ZnO–MgO. В спектрах поглощения стекол с покрытиями ZnO–MgO наблюдаются перегибы в области $\sim 340\text{--}350\text{ nm}$, связанные с экситонной полосой поглощения наночастиц оксида цинка.

В [2,10,11,14] было экспериментально показано, что ширина запрещенной зоны материалов MgO/ZnO, полученных различными методами, увеличивается с ростом содержания MgO. На вставке рис. 4 показан график $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ для материала покрытия ZnO–MgO. Расчеты E_g^{ef} показали, что ширина запрещенной зоны материалов синтезированных покрытий составляла 4.2–4.3 eV и практически не изменялась при варьировании содержания ПВП в исходных растворах. Эти значения E_g^{ef} заметно превосходят величину ширины запрещенной зоны ZnO (3.4 eV [36]) и практически совпадают с величинами ширины запрещенной зоны материалов ZnO–MgO, полученных ранее молекулярно-лучевой эпитаксией [8] и жидкостным методом [10].

На рис. 4 приведены спектры фотолюминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 370\text{ nm}$) порошков ZnO–MgO, синтезированных из растворов с различным содержанием ПВП. В спектрах наблюдаются полосы люминесценции, характерные для различных дефектных центров ZnO, описанные в [37–40]. Видно, что добавки ПВП в исходные растворы оказывают сильное влияние на соотношение интенсивностей различных полос люминесценции. Введение ПВП в состав растворов приводит к увеличению интенсивности люминесценции в синей части спектра и к ее подавлению в длинноволновой части. Увеличение содержания ПВП в растворах приводит к уменьшению интенсивности люминесценции во всем видимом спектральном диапазоне.

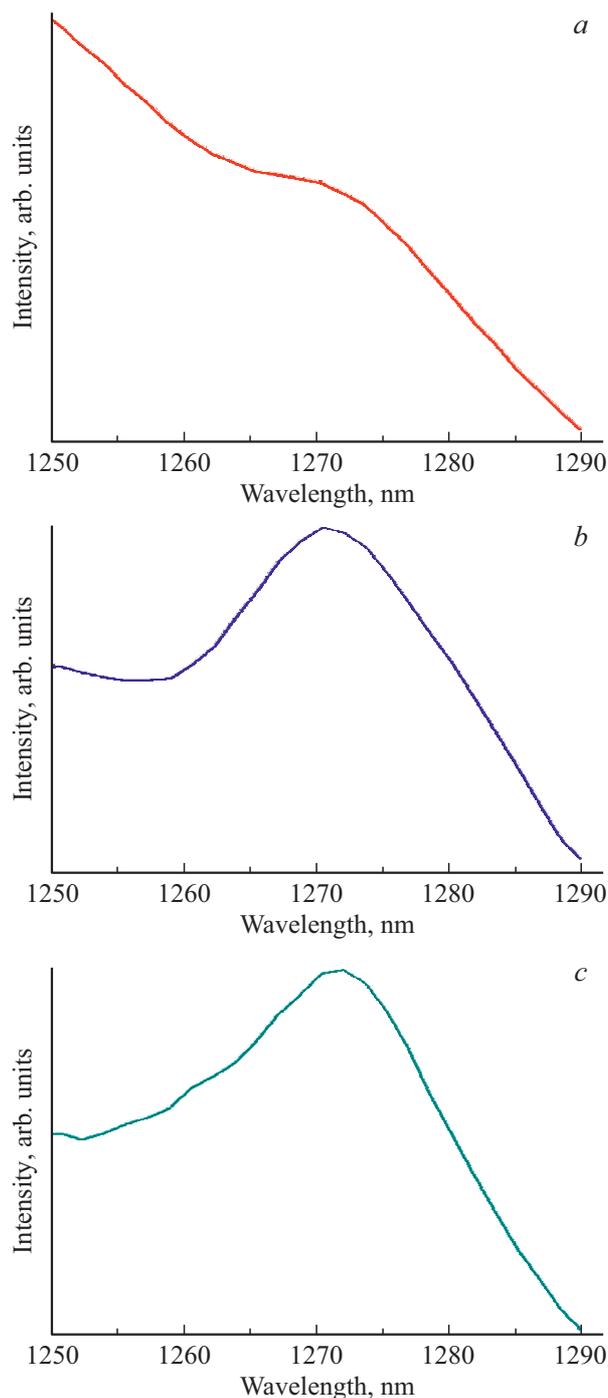


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 370\text{ nm}$) покрытий ZnO–MgO с различным содержанием ПВП (образцы 0 (a), 25 (b), 50 (c)).

Изучение растворов, содержащих наночастицы ZnO, синтезированные в растворах, содержащих ПВП, показало ([24]), что интенсивность люминесценции наночастиц ZnO в УФ области спектра существенно увеличивается в присутствии молекул ПВП. При этом характерная люминесценция различных дефектных центров ZnO, проявляющаяся в видимой части спектра, существенно

подавляется. Авторы [24] объясняют это явление высоким уровнем пассивации поверхности наночастиц оксида цинка молекулами ПВП.

Таким образом, можно отметить, что схожее влияние ПВП на люминесцентные свойства наночастиц ZnO проявляется как при их формировании в растворе при комнатной температуре, так и при их синтезе в процессе термообработки при использованном нами полимерно-солевом синтезе.

На рис. 5 представлены спектры фотолюминесценции в диапазоне 1250–1290 nm композитов ZnO–MgO, полученных из растворов с различным содержанием ПВП. Видно, что в спектрах наблюдается полоса люминесценции синглетного кислорода с максимумом $\lambda_{\max} = 1270$ nm, характерная для электронного перехода ${}^1\Delta_g - {}^3\Sigma_g$ [33–35]. Добавки ПВП в исходные растворы приводят к заметному увеличению интенсивности этой полосы.

Известно, что генерация химически активного кислорода происходит на поверхности материалов. Уменьшение размеров кристаллов ZnO в порошках (рис. 2) при введении ПВП в исходные растворы (рис. 2) сопровождается возрастанием их удельной поверхности и в значительной мере определяет наблюдаемое увеличение эффективности генерации синглетного кислорода.

Выводы

Введение ПВП в состав исходных растворов при полимерно-солевом синтезе нанокompозитов ZnO–MgO оказывает существенное влияние на их кристаллическую структуру и оптические свойства. Увеличение содержания этого полимера в растворах приводит к уменьшению размеров формирующихся кристаллов ZnO, увеличению интенсивности люминесценции нанокompозитов ZnO–MgO в синей части спектра и к ее подавлению в длинноволновой части. Эффективность фотогенерации синглетного кислорода нанокompозитами ZnO–MgO, полученными полимерно-солевым методом, возрастает при повышении содержания ПВП в исходных растворах.

Благодарности

Работа была частично (Евстропьев С.К.) поддержана Российским научным фондом (грант 19-19-00596).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Skinner A.J., Lafemina J.P. // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1992. N 45. P. 3557.
- [2] Madelung O., Schulz M., Weiss H. Mg_xZn_{1-x}O, Hexagonal Modification: Energy Gaps. Group III Condensed Matter. Berlin: Springer-Verlag, 2008.
- [3] Clementi E., Raimondi D.L., Reinhardt W.P. Atomic Screening Constants from SCF Functions. II. Atoms with 37 to 86 Electrons. New York: Reinhold, 1962.
- [4] Sutton L.E. Supplement 1956–1959, Special publication № 18. Table of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. London: Chemical Society, 1965.
- [5] Huheey J.E., Keiter E.A., Keiter R.L. Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity (4th ed.). New York: HarperCollins, 1993.
- [6] Porterfield W.W. Inorganic Chemistry, a Unified Approach. Reading Massachusetts. Massachusetts: Addison Wesley Publishing Co., 1984.
- [7] James A.M., Lord M.P. MacMillan's Chemical and Physical Data. Basingstoke: Macmillan Press, 1992.
- [8] Fujita S., Tanaka H., Fujita S. // J. Cryst. Growth. 2005. N 278. P. 264.
- [9] Базров И.В., Киселев В.М., Евстропьев С.К., Саратовский А.С., Демидов В.В., Матросова А.С. // Опт. спектр. 2020. Т. 128. № 2. С. 218.
- [10] Evstropiev S.K., Soshnikov L.P., Kolobkova E.V. // Opt. Mater. 2018. V. 203. P. 133.
- [11] Choopun S., Vispute R.D., Yang W., Sharma R.P. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80. N 9. P. 1629.
- [12] Srinivasa Rao L., Venkatappa Rao T., Naheed S. // Mater. Chem. Phys. 2018. V. 203. P. 133.
- [13] Eker N., Balta A., Ertek Ö., Okur İ. // Mater. Sci. Appl. 2015. V. 6. P. 40.
- [14] Nishimoto N., Yoshino K., Fujihara J., Kitahara K. // e-J. Surf. Sci. Nanotech. 2015. V. 13. P. 185.
- [15] Vijayalakshmi K., Karthick K. // J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 7165.
- [16] Caglar M., Wu J., Li K. // Mater. Res. Bull. 2010. V. 45. N 3. P. 284.
- [17] Базров И.В., Данилов В.В., Евстропьев С.К. // ПЖТФ. 2015. Т. 81. № 2. С. 25.
- [18] Evstropiev S.K., Nikonorov N.V., Saratovskii A. // J. Photochem. Photobiol. A: Photochem. 2020. V. 403. P. 112858.
- [19] Koczur K.M., Mourdikoudis S., Polavarapu L. // Dalton Transactions. Royal Society of Chemistry. 2015. V. 44. N 41. P. 17883.
- [20] Евстропьев К.С., Гатчин Ю.А., Евстропьев С.К. // Опт. и спектр. 2016. Т. 123. № 3. P. 434.
- [21] Kan C., Cai W., Li C., Zhang L. // J. Mater. Research. 2005. V. 20. N 2. P. 320.
- [22] Ying Z., Jing-Ying L., Song M., Ya-Jing Z. // Mater. Sci.: Mater. Med. 2010. V. 21. P. 1205.
- [23] Zhang Z., Zhao B., Hu L. // Solid State Chem. 1996. V. 121. N 1. P. 105.
- [24] Guo L., Yang S., Yang C. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. N 20. P. 2901.
- [25] Nasreen M., Chikindas M.L., Uhrich K. // Appl. Polym. Sci. 2010. N 117. P. 329.
- [26] Волкова Н.А., Евстропьев С.К., Никоноров Н.В., Евстропьев К.С. // Опт. и спектр. 2019. № 4. С. 687.
- [27] Anasuya K.V., Veeraiah M.K., Prasannakumar S. // Adv. Chem. Sci. 2014. V. 2. P. 12.
- [28] Anasuya K.V., Veeraiah M.K., Hemalatha P., Manju M. // J. Appl. Chem. 2014. V. 7. № 8. P. 21.
- [29] Kozuka H., Kajimura M., Hirano T., Katayama K. // Sol-Gel Sci. Technol. 2000. V. 19. № 1–3. P. 205.

- [30] *Jing C., Hou J., Zhang Y., Xu X.* // J. Non-Cryst. Solids. 2007. V. 353. N 44. P. 4128.
- [31] *Kolobkova E.V., Evstropiev S.K., Nikonorov N.V., Vasilyev V.N., Evstropiev K.S.* // Opt. Mater. 2017. V. 73. P. 712.
- [32] *Tauc J.* // Mater. Res. Bull. 1968. V. 3. P. 37.
- [33] *Krasnovsky A.A., Ambartzumian R.V.* // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 400. P. 531.
- [34] *Li Y., Zhang W., Niu J.* // ACS Nano. 2012. V. 6. N 6. P. 5164.
- [35] *Киселев В.М., Евстропьев С.К., Стародубцев А.М.* // Опт. и спектр. 2017. Т. 123. № 5. С. 798.
- [36] *Reynolds D.C., Look D.C., Jogai B., Litton C.W.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. N 4. P. 2340.
- [37] *Dey S., Mishra A.K., Das D.* // Solid State Physics. Proceeding of the 55 DAE Solid State Physics Symposium 2010. AIP Conf. Proc. 2011. N 1349. P. 319.
- [38] *Chitradevi T., Lenus.A.J, Jaya N.V.* // Mater. Research Express. 2020. V. 7. P. 015011.
- [39] *Bhattacharyya S., Gedanken A.* // Phys. Chem. 2008. V. 112. P. 659.
- [40] *Rodnyi P.A., Chernenko K.A., Venevtsev I.D.* // Opt. Spectrosc. 2018. N 125(3). P. 372.