

Влияние примеси теллура на структурные и люминесцентные свойства керамики ZnO

© А.К. Омаев, М.Б. Атаев, М.Е. Зобов

Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, Махачкала, Россия

e-mail: omaev.67@mail.ru

Поступила в редакцию 18.03.2024 г.

В окончательной редакции 08.07.2024 г.

Принята к публикации 08.07.2024 г.

Методом одноосного холодного прессования получены образцы керамики ZnO с различным содержанием примеси теллура. Изучено влияние концентрации теллура (0–9%) на люминесцентные и рентгеноструктурные свойства керамики оксида цинка. Показано, что при отжиге 430 °С в керамике ZnO:Te (9%) появляется фаза ZnTeO₃, а отжиг при 900 °С приводит к образованию фазы Zn₃TeO₆ при содержании Te 3, 7, 9%. Изучение спектра зелёной люминесценции керамики ZnO:Te (отжиг при 430 °С) показывает, что легирование 1, 3% Te приводит к смещению спектра в длинноволновую область, при 7, 9% спектр приходит в исходное положение. Отжиг при 900 °С приводит к существенному смещению спектра зелёной люминесценции (77 К) в длинноволновую область. При отжиге 430 °С разгорается фиолетовая полоса люминесценции, которая гаснет при отжиге при 900 °С.

Ключевые слова: керамика, фотолюминесценция, оксид цинка, структура.

DOI: 10.61011/OS.2024.07.58902.6040-24

Введение

В последнее годы интерес к оптической керамике на основе как нелегированного, так и легированного оксида цинка резко возрос. Повышенное внимание к данному материалу связано с возможностью использовать оксид цинка для создания оптоэлектронных устройств и детекторов ионизирующего излучения [1–3]. Развитая и химически активная поверхность ZnO позволяет на его основе изготовить чувствительные элементы газовых сенсоров [4,5]. В зависимости от способа, состава дефектов и условий получения спектр ZnO (монокристаллы, пленки, порошки, керамика) состоит из нескольких полос излучения: экситонной вблизи края поглощения кристалла (385–390 nm), фиолетовой (396–420 nm), синеголубой (420–490 nm), зелёной (500–590 nm), желто-оранжевой (590–640 nm) и красной (700–770 nm) полос излучения [6,7].

Существуют разные способы получения оптически чувствительных материалов на основе ZnO. Это монокристаллы ZnO, однако существенным ограничением является отсутствие доступных технологий получения качественных монокристаллов [8,9]. Другим перспективным материалом является прозрачная стеклокерамика на основе нанокристаллического ZnO. Для активации оптических процессов в стеклокерамических материалах на основе ZnO используют ионы In, Ga, Co и редкоземельных элементов [10–12]. Другим способом получения оптической керамики является метод прессования порошка ZnO с последующим отжигом. Отжиг может проводиться как в вакууме, так и в среде различных газов [1,3]. Состав примеси (Zn, In, Ga [13], Er и Yb [14])

существенно влияет на люминесцентные свойства керамики ZnO. Также следует отметить, что получение оптической керамики ZnO дешевле и технологичнее, чем выращивание монокристаллов [14].

В настоящее время работ по изучению влияния теллура на структуру, морфологию и оптические свойства ZnO очень мало [15–20]. Ранее в [21,22] нами была показана возможность легирования теллуром как ориентированных, так и поликристаллических пленок ZnO, полученных методом химических транспортных реакций (ХТР), и выявлены особенности структуры, морфологии и фотолюминесценции (ФЛ).

В настоящей работе показаны результаты по синтезу оптически активной керамики ZnO, легированной теллуром и полученной методом одноосного холодного прессования. Исследованы структура и люминесцентные характеристики керамики ZnO:Te, изучено влияние температуры синтеза и концентрации примеси теллура на эти свойства.

Методика эксперимента

В настоящей работе использовалась керамика ZnO, полученная методом одноосного холодного прессования [23] с последующим отжигом на воздухе при температуре 430 и 900 °С в течение 20 h. Исходным материалом для получения керамики был порошок оксида цинка марки ОСЧ. Для активации оптических процессов в керамике ZnO в исходный порошок вводили примесь теллура, полученного методом механического дробления до мелкодисперсного состояния. Далее исходный

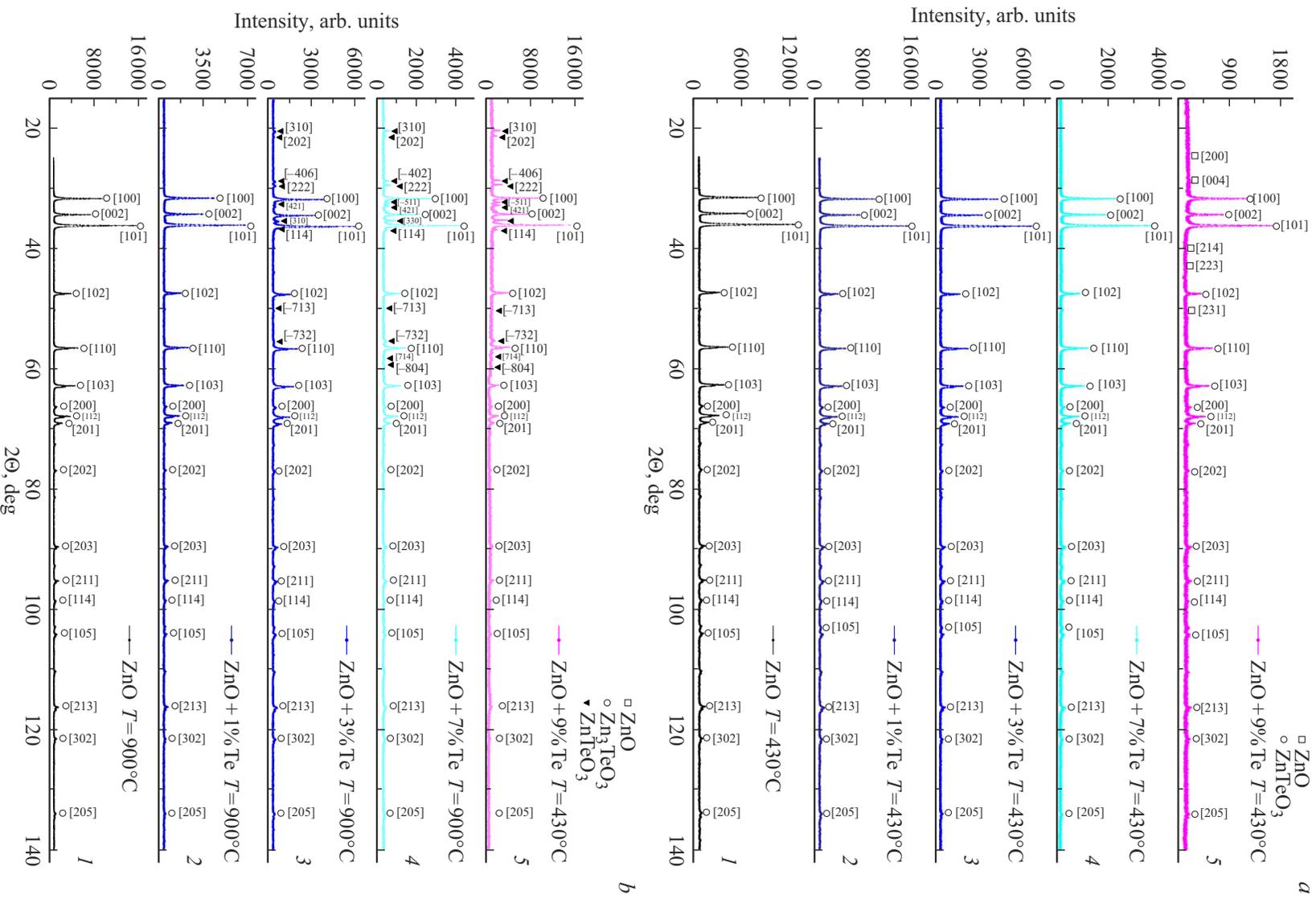


Рис. 1. Диффрактограмма керамики ZnO:Te (1–9%), отжиг при (а) 430 °С и (b) 900 °С: (1) 0% Te, (2) 1% Te, (3) 3% Te, (4) 7% Te, (5) 9% Te.

Уточненные значения параметров решетки и примерное содержание (С, wt%) обнаруженных фаз

№	ZnO, P63mc		ZnTeO ₃ , pbca		Zn ₃ TeO ₆ , C2/c		Примечание
	Параметры решетки	С, wt%	Параметры решетки	С, wt%	Параметры решетки	С, wt%	
1	$a = 3.2499 \text{ \AA}$ $c = 5.2066 \text{ \AA}$	100	—	—	—	—	$x = 0\%$, $T = 430 \text{ }^\circ\text{C}$
2	$a = 3.2502 \text{ \AA}$ $c = 5.2045 \text{ \AA}$	100	—	—	—	—	$x = 0\%$, $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$
3	$a = 3.2498 \text{ \AA}$ $c = 5.2063 \text{ \AA}$	100	—	—	—	—	$x = 1\%$, $T = 430 \text{ }^\circ\text{C}$
4	$a = 3.2500 \text{ \AA}$ $c = 5.2053 \text{ \AA}$	100	—	—	—	—	$x = 1\%$, $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$
5	$a = 3.2498 \text{ \AA}$ $c = 5.2063 \text{ \AA}$	100	—	—	—	—	$x = 3\%$, $T = 430 \text{ }^\circ\text{C}$
6	$a = 3.2500 \text{ \AA}$ $c = 5.2054 \text{ \AA}$	91	—	—	$a = 14.880 \text{ \AA}$ $b = 8.8328 \text{ \AA}$ $c = 10.3651 \text{ \AA}$ $\beta = 92.985^\circ$	—9	$x = 3\%$, $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$
7	$a = 3.2500 \text{ \AA}$ $c = 5.2054 \text{ \AA}$	100	—	—	—	—	$x = 7\%$, $T = 430 \text{ }^\circ\text{C}$
8	$a = 3.2498 \text{ \AA}$ $c = 5, 2051 \text{ \AA}$	81	—	—	$a = 14.8861 \text{ \AA}$ $b = 8.8308 \text{ \AA}$ $c = 10.3584 \text{ \AA}$ $\beta = 92.965^\circ$	19	$x = 7\%$, $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$
9	$a = 3.2498 \text{ \AA}$ $c = 5.2059 \text{ \AA}$	96	$a = 6.3850 \text{ \AA}$ $b = 12.261 \text{ \AA}$ $c = 7.3552 \text{ \AA}$	4	—	—	$x = 9\%$, $T = 430 \text{ }^\circ\text{C}$
10	$a = 3.2497 \text{ \AA}$ $c = 5.2051 \text{ \AA}$	73	—	—	$a = 14.8844 \text{ \AA}$ $b = 8.8311 \text{ \AA}$ $c = 10.3580 \text{ \AA}$ $\beta = 92.967^\circ$	27	$x = 9\%$, $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$

порошок ZnO тщательно перемешивали с примесью Te, затем прессовали и отжигали на воздухе. Содержание теллура в керамике ZnO варьировало от 1 до 9 wt%. Прессование порошка ZnO и его смеси с Te проводили в аппарате высокого давления типа наковальня с лункой „Тороид“ при давлении 50 МПа. Образцы керамики изготавливались в форме диска диаметром 16 mm и толщиной 3 mm.

Рентгеновские исследования образцов проводились на дифрактометре XRD-7000 фирмы Shimadzu (Япония). Готовая проба в виде порошка помещалась в приставку для вращения образцов и проводилась съемка: схема фокусировки лучей — стандартная, по Бреггу-Бретано, длина волны рентгеновского излучения $\text{CuK}\alpha$ 1.5406 Å с использованием Niβ-фильтра. Предварительная обработка полученных дифрактограмм производилась на

программном обеспечении, поставляемом вместе с дифрактометром. Поиск соответствующих фаз в образцах проводился по базе данных ICDD (International Centre for Diffraction Data) PDF-4+ (Powder Diffraction File), включающей более 350 000 статей.

В результате проведенного рентгенофазового анализа состава керамики обнаружены следующие фазы: основная ZnO, ZnTeO₃ и Zn₃TeO₆. В таблице приведены уточненные значения параметров решетки и примерное содержание фаз для всех образцов керамики, включая аморфную.

На рис. 1 представлены рентгенограммы образцов керамики ZnO:Te (0–9%), полученных при температуре 430 и 900 °C соответственно.

Рентгеновские исследования (рис. 1, а) показали, что в керамике ZnO:Te (0–7%), полученной при темпера-

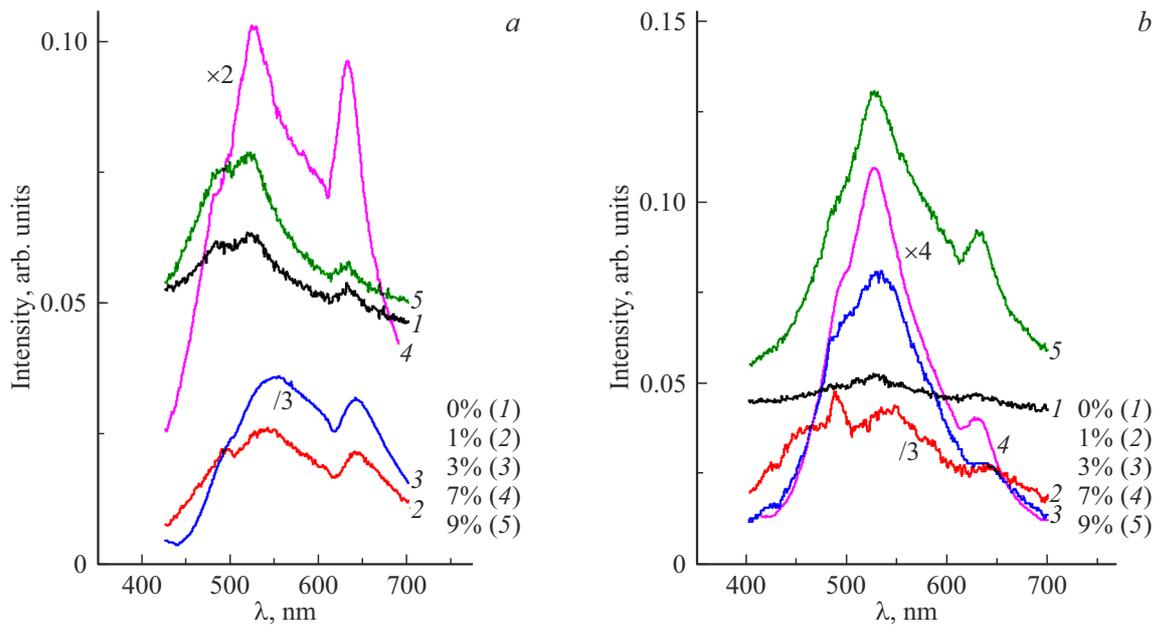


Рис. 2. Спектр ФЛ керамики ZnO:Te (1–9%) при 300 К, отжиг при (а) 430 °С и (b) 900 °С: (1) 0% Te, (2) 1% Te, (3) 3% Te, (4) 7% Te, (5) 9% Te.

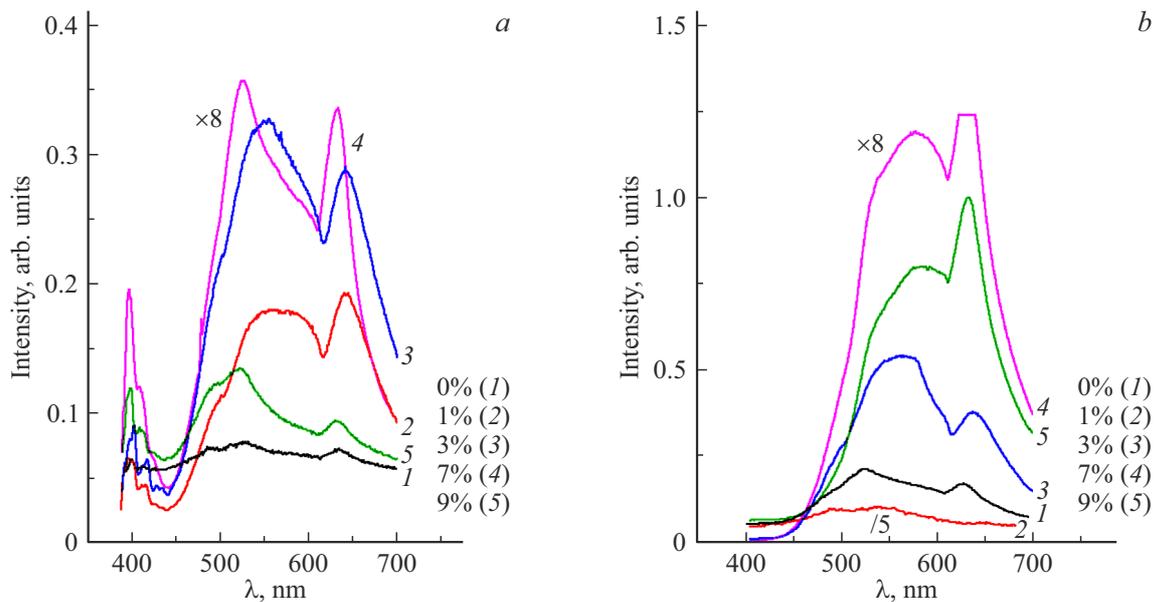


Рис. 3. Спектр ФЛ керамики ZnO:Te (1–9%) при 77 К, отжиг при (а) 430 °С и (b) 900 °С: (1) 0% Te, (2) 1% Te, (3) 3% Te, (4) 7% Te, (5) 9% Te.

туре отжига 430 °С, фаза, связанная с теллуром, не проявляется, а в керамике ZnO:Te (9%) образуется фаза ZnTeO₃. Отжиг керамики ZnO:Te при температуре 900 °С приводит к образованию фазы Zn₃TeO₆ в керамике с концентрацией примеси теллура 3–9%, рис. 1, б.

При исследовании ФЛ возбуждение образца, помещенного в криостат и закрепленного на теплопроводе, осуществлялось светом УФ лазера KLM-F360-40. Длина волны возбуждения лазера составляет 360 nm,

диаметр пучка 0.942 mm, расходимость пучка излучения 0.9 mrad. Излучение образца фокусируется на входную щель монохроматора МДР-23. В качестве детектора излучения используется фотоумножитель типа ФЭУ фирмы Hamamatsu H10721-20 (спектральный диапазон чувствительности 230–920 nm), затем сигнал поступает на вход блока управления и регистрации. Управление установкой и обработка экспериментальных данных осуществляется ЭВМ.

На рис. 2 показан спектр люминесценции керамики ZnO:Te (0–9%), измеренный при 300 К: (а) отжиг при 430 °С и (б) отжиг при 900 °С. Спектр керамики ZnO, отожжённой при 430 °С и измеренный при 300 К, состоит из линий 490, 520 и 630 nm, рис. 2, а (кривая 1). Легирование 1, 3% Te, рис. 2, а (кривые 2, 3), приводит к длинноволновому смещению зелёной (550 nm) и желто-оранжевой части спектра (640 nm) и уменьшению интенсивности спектра люминесценции в 2–4 раза. При увеличении содержания до 7, 9% Te в ZnO-керамике происходит смещение пиков люминесценции в исходное положение и увеличение интенсивности в 2–4 раза. Также следует отметить, что примесь Te в керамике ZnO (отжиг при 430 °С) не влияет на положение синего-голубой линии (490 nm) в спектре люминесценции.

На рис. 2, б показан спектр ФЛ (300 К) керамики ZnO, полученной при температуре отжига 900 °С. Исходный спектр нелегированной керамики ZnO состоит из голубой (490 nm), зелёной (510, 525 nm) и желто-оранжевой (630 nm) линий, рис. 3, б (кривая 1). Линия 490 nm, рис. 2, б (кривая 2), слабо выраженная в исходном спектре при легировании 1% Te, разрешается, дальнейшее увеличение процентного содержания теллура приводит к ее слиянию с зелёной областью спектра. Также следует отметить, что легирование 1, 3% Te приводит к смещению зелёной люминесценции в длинноволновую область спектра (550, 530 nm), рис. 2, б (кривые 2, 3). При содержании Te 7, 9% максимум зелёной люминесценции возвращается в исходное положение, рис. 2, б (кривые 4, 5).

Спектры видимой люминесценции керамики (отжиг при 430 °С) ZnO:Te (0–9%), измеренной при 77 К, представлены на рис. 3, а. Исходный спектр люминесценции керамики ZnO, отожжённой 430 °С, показан на рис. 3, а (кривая 1), который состоит из линий 490, 520 и 630 nm. Легирование 1, 3% Te, рис. 3, а (кривые 2, 3), приводит к длинноволновому смещению зелёной и желто-оранжевой полос люминесценции 555 и 640 nm соответственно. Дальнейшее увеличение концентрации (7, 9%) приводит к смещению максимумов полос люминесценции в исходное положение. Полоса в области 490 nm присутствующая в ZnO-керамике, при легировании теллуrom (3, 7%) сливается с зелёной полосой, рис. 3, а (кривые 3, 4).

При увеличении температуры отжига (900 °С) керамики ZnO максимумы спектра люминесценции при 77 К состоят из линий 525 и 630 nm, рис. 3, б (кривая 1). Легирование теллуrom (1, 3, 7, 9%) приводит к смещению спектра люминесценции при 77 К в длинноволновую область: зелёной (540, 560, 575, 580 nm) и желто-оранжевой (645, 637, 630, 632 nm) соответственно, рис. 3, б (кривые 2, 3, 4, 5). Синего-голубая (490 nm) полоса, проявляющаяся в керамике ZnO:Te (1%), рис. 3, б (кривая 2), при увеличении содержания теллура сливается с зелёной полосой.

Следует отметить, что легирование теллуrom керамики ZnO (отжиг при 430 °С) приводит к разгоранию

фиолетовой полосы люминесценции при 77 К. Исходный спектр фиолетовой люминесценции находится в областях 412 и 400 nm, рис. 3, а (кривая 1), которые обусловлены рекомбинацией носителей заряда в донорно-акцепторных парах (ДАП) [6]. Из рис. 3, а (кривые 2, 3, 4, 5) видно, что максимум фиолетовой полосы с увеличением концентрации Te смещается в коротковолновую область спектра. Также повышение концентрации Te приводит к увеличению интенсивности фиолетовой полосы излучения. При содержании Te 7% интенсивность излучения увеличивается на порядок. Повышение температуры отжига (до 900 °С) керамики ZnO:Te приводит к гашению фиолетовой люминесценции.

Широкая полоса излучения в видимой области спектра связана с рекомбинацией ДАП и их различных комбинаций, а также наличием остаточной примеси [1,6]. Основными центрами видимой люминесценции (490–560 nm) в ZnO являются вакансии цинка (V_{Zn}) и кислорода (V_O), а также межузельные атомы цинка и кислорода [24]. Легирование керамики ZnO теллуrom и отжиг при 430 °С приводят к замещению теллуrom вакансий кислорода и появлению фазы $ZnTeO_3$, а при отжиге при 900 °С происходит замещение теллуrom междоузельного цинка и появлению фазы Zn_3TeO_6 , что также подтверждается авторами работ [16,25]. Такое поведение Te в ZnO связано с его двуполярностью в оксиде цинка, т.е. при замещении теллуrom цинка проявляет валентность Te — 2, а при замещении вакансий кислорода — +4 [15].

Заключение

Из вышесказанного можно сделать вывод, что введение теллура в керамику ZnO позволяет управлять как видимой областью спектра, так и интенсивностью излучения. Показано, что в зависимости от температуры отжига в керамике ZnO:Te проявляется фаза $ZnTeO_3$ (отжиг при 430 °С), а при отжиге при 900 °С — фаза Zn_3TeO_6 . Также выявлены отличия видимой люминесценции керамики, отожжённой при 430 и 900 °С. Показано, что введение в керамику ZnO теллура позволяет существенно увеличить интенсивность видимой полосы люминесценции. Увеличение температуры отжига приводит к усилению видимой люминесценции. Отжиг керамики ZnO:Te при 900 °С приводит как к существенному смещению спектра видимой люминесценции в длинноволновую область, так и к гашению фиолетовой полосы люминесценции (77 К). Легирование керамики оксида цинка теллуrom позволяет использовать его как материал для оптоэлектронных устройств и газовых сенсоров высокой чувствительности.

Благодарности

Авторы выражают свою благодарность научному сотруднику УЗ. Залибекову за помощь в получении образцов керамики.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H.Morkoç. *J. Appl. Phys.*, **98**, 041301 (2005).
- [2] Look David C. *J. Electr. Mater.*, **35** (6), 1295–1305 (2006).
- [3] Е.И. Горохова, П.А. Родный, К.А. Черненко, Г.В. Ананьева, С.Б. Еронько, Е.А. Орещенко, И.В. Ходюк, Е.П. Локшин, Г.Б. Куншина, О.Г. Громов, К.П. Лотт. *Опт. журнал*, **78** (11), 85–95 (2011).
- [4] Л.А. Обвинцева. *Рос. хим. журн.*, **LI** (2), 113–121 (2008).
- [5] Chia-Yu Lin, Chii-Wann Lin, James J. Tunney, Kuo-Chuan Ho. *Sensors and Actuators B.*, **146**, 28–34 (2010).
- [6] И.П. Кузьмина, В.А. Никитенко. *Окись цинка* (Наука, М., 1984).
- [7] П.А. Родный, К.А. Черненко, И.Д. Веневцев. *Опт. и спектр.*, **125** (3), 357–363 (2018).
- [8] F. Huang, Z. Lin, W. Lin et. al. *Chin. Sci. Bull.*, **59** (12), 1235 (2014).
- [9] А.Э. Муслимов, В.М. Каневский, И.Д. Веневцев, А.М. Исмаилов. *Кристаллография*, **65** (5), 798–803 (2020).
- [10] L.R. Pinckney. *Phys. Chem. Glasses*, **47** (2), 127–130 (2006).
- [11] И.П. Алексеева, О.С. Дымшиц, А.А. Жилин, С.С. Запалова, Д.В. Шемчук. *Опт. журнал*, **81** (12), 27–33 (2014).
- [12] B. Ghaemi, G. Zhao, S. Huang, J. Wang, J. Han. *J. Am. Ceram. Soc.*, **95** (6), 1911–1914 (2012).
- [13] M. Wang, L. Jiang, Y. Wang, E.J. Kim, S.H. Hahn. *J. Am. Ceram. Soc.*, **98**, 3022–3028 (2015).
- [14] О.С. Дымшиц, Е.И. Горохова, Д.В. Шемчук, И.П. Алексеева, А.А. Хубецов, П.А. Лойко, Л.Р. Басырова, М.П. Шепилов, А.А. Жилин, И.Д. Веневцев, С.Б. Еронько, Е.А. Орещенко. *Сб. тр. XII Межд. конф., под ред. С.А. Козлова*, 225–227 (2020).
- [15] R. Suhu, K. Dileep, D.S. Negi, K.K. Nagaraja, R. Datta. *Phys. Stat. Solidi B*, **252** (8), 1743–1748 (2015).
- [16] R. Suhu, K. Dileep, D.S. Negi, K.K. Nagaraja, C. Scheu, R. Datta. *J. Cristal Growth.*, **410**, 69–76 (2015).
- [17] S. Park, T. Minegishi, D. Oh, D. Kim, J. Chang, T. Yao, T. Taishi, I. Yonenaga. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 055501 (2013).
- [18] A. Iribarren, P. Fernandez, J. Piqueras. *Phys. Status Solidi B*, **251**, 3 (2013).
- [19] F. Jamali-Sheini, R. Yousefi, M.R. Mahmoudian, N. AliBakr, A. Saaedi, N. Huang. *Ceram. Int.*, **40**, 6 (2014).
- [20] L. Porter, J.F. Muth, J. Narayan, J.V. Foreman, H.O. Everitt. *J. Appl. Phys.*, **100**, 123102 (2006).
- [21] А.М. Багамадова, А.Ш. Асваров, А.К. Омаев, М.Е. Зобов. *Письма в ЖТФ*, **44** (24), 52–58, (2018).
- [22] А.К. Омаев, А.М. Багамадова, М.Е. Зобов. *Опт. и спектр.*, **130** (3), 417–419 (2022).
- [23] Р.Я. Попильский, Ю.Е. Пивинский. *Прессование порошковых керамических масс* (М., Металлургия, 1983).
- [24] S. Vempati, J. Mitra, P. Davson. *Nanoscale Research Letters*, **7**, 470, (2012).
- [25] L. Cabral, V. Lopez-Richard, J.L.F. Da Silva, G.E. Marques, M.P. Lima, Y.J. Onofre, M.D. Teodoro, M.P.F. de Godoy. *J. Lumin.*, **227**, 2–28 (2020).