Uzbek Journal of Physics

Vol.20(№1) 2018 PP.26-31

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НАНОСТРУКТУР ОКСИДА ЦИНКА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

С.С. Курбанов, Ш.З. Уролов, З.Ш. Шаймарданов, Р.Р. Жалолов

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, ул. Дурмон йули, 33, Ташкент, Узбекистан, saidislam_kurbanov@yahoo.com

(Получена 17.11.2017)

Ушбу мақолада аввалдан махсус ўсиш куртаклари ҳосил қилмасдан паст ҳароратда гидротермал усулда синтез қилинган рух оксиди (ZnO) нанородларининг фото-люминесценцияси тадқиқ қилинган. Нанородларнинг узунлиги 18–20 мкм ва диаметрлари 0.5–1 мкм бўлиб, кўндаланг кесимлари тўғри олтибурчак шаклида. Нанородлар тагликда тартибсиз ва асосан горизонтал ҳолатда жойлашган. Хона температурасида ультрабинафша нур таьсирида ZnO нанородларида эркин экситон ва дефектлар сабабли юзага келадиган люминесценция кузатилди. Намуналар юқори ҳароратда, очиқ ҳавода қиздирилганда экситон нурланиш интенсивлиги ортади ва спектрнинг катта тўлқин узунлик соҳасидаги люминесценция полосаси қисқа тўлқин узунликлар соҳасига силжийди. Кузатилган люминесценция полосалари табиати муҳокама қилинган.

Исследованы фотолюминесцентные свойства нанородов (наностерженей) оксида цинка (ZnO), синтезированных низкотемпературным гидротермальным методом без предварительного создания зародышей роста. Нанороды имеют длину 18–20 мкм и диаметр 0.5–1 мкм с поперечным сечением в виде правильного шестигранника. На подложке они расположены хаотично и преимущественно в горизонтальном положении. При комнатной температуре под воздействием УФ излучения нанороды ZnO проявляют люминесценцию, связанную со свободными экситонами и дефектами. Высокотемпературный отжиг на воздухе приводит к росту интенсивности экситонной люминесценции и смещению длинноволновой полосы люминесценции в сторону коротких длин волн. Обсуждается природа наблюдаемых полос люминесценции.

In this paper, photoluminescence properties of ZnO nanorods grown by a low-temperature hydrothermal method without seed layer have been investigated. Nanorods possess hexagonal form and their length and diameter are 18–20 and 0.5–1 μm, respectively. On the substrate the nanorods are located chaotically and have predominantly horizontal position. At room temperature under UV excitation ZnO nanorods exhibit photoluminescence related to free exciton and defect emissions. After high temperature annealing in air the free exciton related emission intensity increases and the long-wavelength luminescence band moves toward a short-wavelength region of the spectrum. Origin of the observed luminescence bands has been discussed.

I. ВВЕДЕНИЕ

Прогресс современных технологий диктует постоянно возрастающие требования к исследованиям, связанным с поиском новых материалов, которые в будущем могли бы обеспечить возрастающие потребности электроники, фотоники и других высокотехнологичных направлений. В связи с этим наблюдается чрезвычайная активность научного сообщества в области получения, исследования свойств и поисков практического применения квазиодномерных (1D) нанокристаллических материалов (нитей, проволок, стержней, трубок и пр.), в том числе и на основе оксида цинка (ZnO). Повышенный интерес связан не только с малыми размерами этих структур, позволяющими решать проблемы дальнейшей

миниатюризации электронных устройств. Намного больший интерес вызывают уникальные оптические, электрофизические, теплофизические, механические и другие свойства одномерных структур, отличающиеся от свойств объемных материалов и пленок. Оксид цинка – многофункциональный кристаллический материал, являющийся прямозонным полупроводником *n*-типа с широкой запрещенной зоной (E_g~3.3 эВ при 300 K) и обладающий уникальными электрофизическими свойствами [1]. Низкая стоимость материала, малая длительность времени свечения и короткая длина волны излучения (~380 нм) обуславливают эффективность использования наноструктур ZnO и высокоупорядоченных материалов на его основе в устройствах микроэлектроники, таких как светоизлучающие диоды и полевые транзисторы. Инжекционные полупроводниковые лазеры на основе наноструктур ZnO представляют несомненный интерес в качестве высокотехнологичных приборов, способных составить конкуренцию современным светодиодам в широком диапазоне длин волн [2, 3].

Существуют различные методы получения одномерных структур оксида цинка, наиболее распространёнными являются осаждение из газовой фазы [4] и получение с помощью гидротермального синтеза [5]. Метод синтеза из газовой фазы позволяет получать одномерные структуры оксида цинка на различных ориентированных подложках: кремний с нанесенными тонкими пленками металлов (Au, In) или же без всякого покрытия, оксид кремния, нитрид галлия, оксид алюминия. Основная особенность и сложность данной методики – достаточно высокая температура синтеза, необходимая для плавления и кипения металлического цинка (419°C и 906°C соответственно). Гидротермальным синтезом принято называть метод получения различных неорганических соединений за счет химических реакций в закрытых системах, протекающих в водных растворах при температурах выше 100°C и давлениях выше 1 атм. [6]. Данный метод базируется на способности воды при повышенных температурах и давлениях (гидротермальные растворы) растворять практически нерастворимые при обычных условиях неорганические соединения, такие как оксиды, силикаты, фосфаты, германаты, сульфиды. Помимо воды, в качестве растворителей могут применяться и водные растворы некоторых кислот, оснований и солей – так называемых «минерализаторов», повышающих растворимость исходных соединений. Необходимо заметить, что основными преимуществами методов получения 1D наноструктур из жидкой фазы являются высокая производительность, низкая цена и простота исполнения. Сюда можно добавить и относительно низкую температуру большинства процессов, позволяющую выращивать наноструктуры. Низкая температура синтеза позволяет использовать различные нетермостойкие подложки, например, пластик.

В данной работе приводятся результаты исследований нанородов оксида цинка, полученных гидротермальным методом. Было обнаружено, что одновременно с упорядоченными и выросшими на подложке с зародышами ZnO нанородами, вследствие гомогенной реакции в растворе синтезируются хаотично расположенные нанороды ZnO с большими размерами. Полученные спектры люминесценции нанородов содержат сильную УФ полосу и широкую полосу в видимой области. Высокотемпературный отжиг приводит к усилению УФ полосы и длинноволновому смещению полосы, расположенной в видимой области. Полученные результаты указывают, что УФ полоса люминесценции обусловлена

рекомбинацией свободных экситонов, а полосы, расположенные в видимой области спектра, могут быть обусловлены дефектами, ассоциированными с междоузельным кислородом и вакансией кислорода.

II. ЭКСПЕРИМЕНТ

Нанороды ZnO выращены с использованием низкотемпературного гидротермального метода. Водные растворы нитрата цинка гексогидрата ($Zn(NO_3)_2 6H_2O$) и гексаметилтетрамина ($C_6H_{12}N_4$) приготавливали отдельно и затем смешивали. Концентрация обоих растворов равна 0.1 М. Смесь перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 30 минут, пока не образовывался прозрачный и однородный раствор. Затем раствор перемещали в стальной автоклав с внутренним тефлоновым покрытием, куда предварительно были помещены заранее подготовленные кремниевые подложки. В заключение автоклав плотно закрывался и помещался в термостабилизированную ванну с водой. Гидротермальная реакция протекала при температуре 90°C в течение 5 часов.

После окончания реакции синтеза автоклав вынимали из ванны с водой и остывали до комнатной температуры в естественных условиях. После охлаждения образцы извлекали из автоклава и несколько раз промывали в деионизированной воде и высушивали на воздухе. Образцы отжигали при температуре 500°C в течение 1 час на воздухе.

Морфологию образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) (PHILIPS XL-30). Спектры люминесценции возбуждали с помощью He-Cd лазера (325 нм, 50 мВт) и регистрировали посредством монохроматора SPEX, ФЭУ Hamamatsu R943-02 и синхронного детектора.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены микрофотографии нанородов ZnO, полученные сканирующим электронным микроскопом при различных увеличениях. Как видно, нанороды ZnO на подложке расположены хаотично, преимущественно горизонтально, и имеют форму веретенообразных стерженей с уменьшением диаметра к обоим концам. Некоторые нанороды образуют сросщиеся структуры в виде крестов и ежиков. Длина нанородов 18–20 мкм, а диаметр 0.5–1 мкм, в поперечном сечении имеют правильную гексагональную форму. Хаотичное расположение нанородов на подложке свидетельствует о том, что синтез нанородов происходил гомогенно, т.е. по всему объему раствора, и на подложку падали зародыши нанородов. В росте нанородов подложка не участвовала. Необходимо отметить, что в случае помещения в реактор подложек, с заранее созданными зародышами нанокристаллов ZnO, нанороды растут на этих зародышах и преимущественно перпендикулярно к подложке. При одинаковых условиях синтеза (концентрации реагентов, температуры, давления, длительности реакции и т.д.) эти нанороды имеют относительно малую длину и диаметр (2–2.5 мкм и 70–200 нм соответственно) [7].

Исследования показали, что под воздействием УФ излучения синтезированные нанороды ZnO проявляют люминесценцию с двумя полосами в районе 390 нм (3.18 эВ) и 590 нм (2.1 эВ) (рис. 2, кривая 1). Полуширина УФ полосы ~28 нм (0.23 эВ), а полосы в видимой области спектра ~137 нм (0.48 эВ).

Высокотемпературный отжиг на воздухе при температуре 500°С в течение 1 час привел к росту интенсивности коротковолновой полосы люминесценции (ПЛ) и уменьшению интенсивности широкой полосы в видимой области спектра. После отжига положение коротковолновой ПЛ практически не меняется, а длинноволновая ПЛ смещается в сторону коротких длин волн, и ее максимум находится в районе 540 нм (2.3 эВ) (рис. 2, кривая 2).

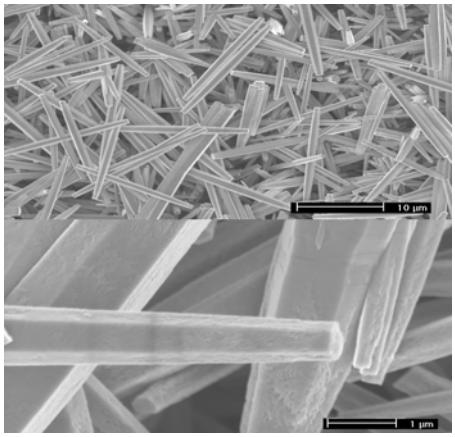


Рис. 1. Микрофотографии нанородов ZnO, полученные сканирующим электронным микроскопом при разных увеличениях.

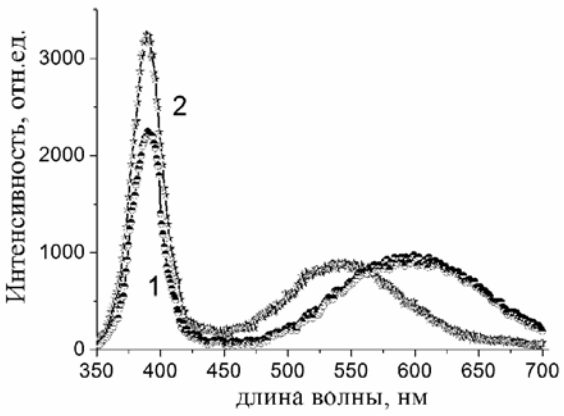


Рис. 2. Спектры люминесценции нанородов ZnO: *1* – свежеприготовленный образец, *2* – образец, подвергнутый отжигу на воздухе при температуре 500°С в течение 1 ч.

Обычно спектр люминесценции материалов оксида цинка, как и нанородов, состоит из двух частей: краевой люминесценции, обусловленной рекомбинацией свободных экситонов в районе 380 нм, и широкой полосы в видимой области, приписываемой дефектам структуры. Последняя полоса люминесценции в зависимости от методов синтеза и способов последующей обработки может содержать фиолетово-голубую (390–460 нм) и/или зеленую (500–520 нм) или/и желто-оранжевую (560–600 нм) и/или красную (650 нм) полосы. Желто-оранжевая полоса люминесценции приписывается междоузельному кислороду или комплексам, связанным с кислородом [8-12]. Она часто наблюдается в материалах оксида цинка, выращенных из водных растворов при относительно низких температурах. В противоположность этому, зеленая ПЛ наблюдается в материалах ZnO, синтезированных в условиях с дефицитом кислорода или после высокотемпературного отжига. Она приписывается дефектам, связанным с вакансией кислорода [1, 13, 14].

Учитывая эти данные, мы также можем отнести наблюдаемые полосы люминесценции к рекомбинации свободных экситонов и структурным дефектам в нанородах ZnO. При этом ПЛ в видимой области спектра, регистрированная в свежеизготовленных нанородах, вероятнее всего, обусловлена междоузельным кислородом или комплексами, связанными с кислородом. В поддержку этой гипотезы свидетельствует тот факт, что исследованные нанороды были синтезированы при низкой температуре в водной среде с избытком кислорода. С этой точки зрения можно объяснить и коротковолновое смещение длинноволновой ПЛ. Причиной смещения максимума ПЛ от 590 нм к 540 нм, на наш взгляд,

является исчезновение дефектов, связанных с междоузельным кислородом или комплексами, образованными с участием кислорода, и создание новых дефектов, обусловленных вакансией кислорода в структуре нанородов ZnO. При атмосферном давлении под воздействием температуры атомы кислорода, расположенные в междоузлиях оксида цинка, относительно легко покидают свои места и выходят наружу. Как было показано, высокотемпературный отжиг на воздухе при температуре 500°C в течение 1 час также приводит к появлению вакансий кислорода с характерной ПЛ в районе 520–540 нм в наночастицах ZnO, синтезированных в водосодержащих растворах [15].

Увеличение интенсивности УФ полосы люминесценции с одновременным подавлением дефектной ПЛ свидетельствует, что в результате высокотемпературного отжига структура нанородов улучшилась и количество центров свечения, обусловленных дефектами, уменьшилась. Как известно, центры свечения, обусловленные дефектами, являются нежелательными каналами утечки для возбуждения в ZnO и их присутствие уменьшает рекомбинационное излучение свободных экситонов [1].

Как было отмечено выше, при одинаковых условиях синтеза (концентрации реагентов, температуры, давление, длительность реакции и т.д.) на подложках, с заранее созданными зародышами нанокристаллов ZnO, синтезируются нанороды, ориентированные преимущественно перпендикулярно к поверхности подложки. Но эти нанороды имеют в несколько раз меньшую длину и диаметр относительно нанородов, синтезированных без участия специально созданных зародышей. Спектр люминесценции свежеприготовленных ориентированных нанородов содержит сильную УФ полосу при 380 нм и относительно слабую полосу в районе 560 нм [7]. Таким образом, УФ полоса в нанородах ZnO, исследованных в настоящей работе, смещена в сторону длинных волн спектра. Такое смещение может быть связано с двумя факторами: квантоворазмерными эффектами из-за большой разницы в размерах нанородов, образованных вследствие гомогенного и гетерогенного роста (на зародышах), и влияющих на экситонную полосу через изменение ширины запрещенной зоны и/или нагревом образцов под воздействием возбуждающего излучения лазера, также приводящего к длинноволновому смещению. Как известно, квантоворазмерные эффекты в наноструктурах ZnO проявляются при размерах меньше 10 нм, и таким образом в нашем случае не могут влиять на спектр люминесценции. Ранее длинноволновое смещение полосы люминесценции под воздействием возбуждающего излучения лазера было обнаружено в наночастицах оксида цинка [16].

Как известно, с уменьшением габаритных размеров материалов меняется соотношение площади поверхности и их объема. Нанороды ZnO с маленьким диаметром имеют большое соотношение площади поверхности к объему, чем нанороды с большим диаметром. Для стержня, имеющего длину h и радиус r, соотношение поверхности стержня к его объему R может быть определено следующим выражением:

$$R = \frac{S}{V} = \frac{2\pi r^2 + 2\pi rh}{\pi r^2 h}.$$

С увеличением размеров нанородов это соотношение уменьшается с ростом удельного веса объема. Теплоотвод с нанородов, находящихся на воздухе, в основном происходит путем конвекции, и большая поверхность способствует

эффективному их охлаждению. Таким образом, можем предположить, что в нанородах с большими габаритными размерами из-за меньшей поверхности эффективность отвода тепла меньше, и они нагреваются больше по сравнению с нанородами меньшего размера при одинаковых плотностях мощности возбуждающего излучения.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Низкотемпературным гидротермальным методом одновременно с нанородами, выращенными на заранее созданных зародышах ZnO и ориентированными перпендикулярно к подложке, синтезированы нанороды ZnO длиной 18–20 мкм, имеющие в поперечном сечении правильную шестигранную форму. Нанороды на подложке расположены хаотично и преимущественно занимают горизонтальное положение, что свидетельствует о гомогенном типе реакции в растворе. Под воздействием УФ излучения нанороды ZnO проявляют люминесценцию с двумя полосами в районе 390 нм и 590 нм. Высокотемпературный отжиг на воздухе при температуре 500°C в течение 1 час приводит к росту интенсивности коротковолновой полосы люминесценции и смещению длинноволновой ПЛ в сторону коротких длин волн, так что ее максимум находится в районе 540 нм. Коротковолновая ПЛ в районе 390 нм идентифицируется как рекомбинация свободных экситонов, а длинноволновые ПЛ при 590 и 540 нм приписываются дефектам, связанным соответственно с междоузельным кислородом и кислородной вакансией.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J Cho, and H. Morkoç, J. Appl. Phys. **98**, 041301 (2005).
2. Agnieszka Kołodziejczak-Radzimska and Teofil Jesionowski, Materials **7**, 2833 (2014).
3. Y. Kozuka, A. Tsukazaki, and M. Kawasaki, Applied Physics Reviews **1**, 011303 (2014).
4. Zhong Lin Wang, Materials Today **7**, 26 (2004).
5. M. Guo, P. Diao, S. Cai, J. Solid State Chemistry **178**, 1864 (2005).
6. K. Byrappa, M. Yoshimura. Handbook of Hydrothermal Technology (William Andrew Publishing, LLC Norwich, New York, 2001).
7. С.С. Курбанов, Ш.З. Уролов, З.Ш. Шаймарданов, Оптика и спектроскопия (в печати).
8. L. Wu, Y. Wu, X. Pan, F. Kong, Opt. Mater. **28**, 418 (2006).
9. J.W.P. Hsu, D.R. Tallant, R.L. Simpson, N.A. Missert, R.G. Copeland, Appl. Phys. Lett. **88**, 252103 (2006).
10. A.B. Djurišić, Y.H. Leung, K.H. Tam, L. Ding, W.K. Ge, H.Y. Chen, S. Gwo. Appl. Phys. Lett. **88**, 103107 (2006).
11. X. Liu, X. Wu, H. Cao, R.P.H. Chang, J. Appl. Phys. **95**, 3141 (2004).
12. X.L. Wu, G.G. Siu, C.L. Fu, H.C. Ong, Appl. Phys. Lett. **78**, 2285 (2001).
13. K. Vanheusden, W.L. Warren, C.H. Seager, D.R. Tallant, J.A. Voigt, J. Appl. Phys. **79**, 7983 (1996).
14. F.H. Leiter, H.R. Alves, A. Hofstaetter, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, Phys. Status Solidi (b) **226**, R4 (2001).
15. S. Kurbanov, G. Panin, T.W. Kim, T.W. Kang, Jpn. J. Appl. Phys. **46**, No.7A, 4172 (2007).
16. S.S. Kurbanov, Kh.T. Igamberdiev, T.W. Kang, J. Phys. D: Appl. Phys. **43**, 115401 (2010).