

УДК 54.05; 54.06; 542.8

¹Рудик Б.П., зав. лаб.; ²Нечипорук Б.Д., к.ф.-м.н., доц.; ³Коломис О.Ф., к.ф.-м.н., с.н.с.; ³Стрельчук В.В., д.ф.-м.н., проф.; ³Джаган В.М., д.ф.-м.н., ст. досл.; ³Юхимчук В.О., д.ф.-м.н., проф.

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОРОЗМІРНОГО ОКСИДУ ЦИНКУ ОТРИМАНОГО ЕЛЕКТРОХІМІЧНИМ МЕТОДОМ

¹Національний університет водного господарства та природокористування,
Соборна 11, 33028, м. Рівне, Україна

²Рівненський гуманітарний університет, Ст. Бандери 12, 33000, м. Рівне, Україна

³Інститут фізики напівпровідників НАН України, пр. Науки 45, 03028 м. Київ, Україна
e-mail: b.p.rudyk@nuwm.edu.ua

Вступ

Оксид цинку – широкозонний напівпровідник ($E_g = 3.37$ eV) є одним з перспективних оксидів металів для створення на його основі нових нанорозмірних оптико-електронних пристроїв, перетворювачів сонячної енергії в електричну або хімічну. Значна енергія зв'язку екситона ZnO (60 меВ), дає можливість побудови на його основі високоєфективних оптоелектронних пристроїв, лазерних джерел ультрафіолетового (УФ) та синього випромінювання з підвищеним квантовим виходом, які працюють за кімнатних температур та невеликих потужностей лазерної накачки. Ще однією з перспектив використання ZnO є заміна ним дороговартісного оксиду індію (ІТО, від *англ.* Indium Tin Oxide) при формуванні прозорих електродів для сонячних елементів та іншої оптоелектронної техніки. Ширина смуги дефектної фотолюмінесценції (ФЛ) ZnO охоплює практично весь оптичний діапазон і дає змогу побудови на його основі LED (*англ.* Light-Emitting Diode) з випромінюванням білого кольору та дисплеїв [1]. Таким чином можна резюмувати, що ZnO завдяки своїй доступності, невисокій вартості, хімічній стабільності, біологічній сумісності та унікальному поєднанню фізичних і хімічних властивостей ZnO є важливим технологічним матеріалом [2].

Перехід до наноструктурованого ZnO відкриває додаткові можливості керування його параметрами. На сьогодні, для

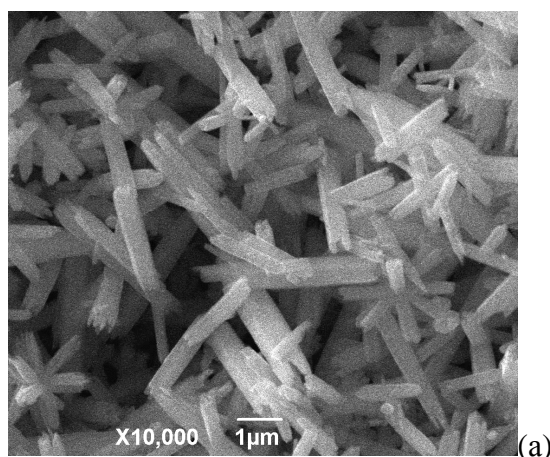
отримання наноструктурованого ZnO використовують лазерне газофазне напылення, електрохімічне осадження, термічне або магнетронне напылення, механіко-хімічне дроблення, хімічне осадження, молекулярно-променево епітаксію, синтез у колоїдних розчинах, гідротермальний синтез, електричний розряд у воді тощо [3]. Для формування низьковимірних наночастинок (НЧ) ZnO нами було використано електролітичний метод [4]. Даний метод є економічно привабливим завдяки простоті процесу синтезу (атмосферний тиск, температура варіюється від кімнатної до 100°C, дешевизні обладнання та витратних матеріалів) та можливості впливу на структурні та морфологічні параметри НЧ. Метою цієї роботи було дослідження оптичних властивостей НЧ ZnO, отриманих електролітичним методом.

Методика експерименту

Отримання нанорозмірного ZnO проводилося методом електролітичного синтезу [4]. Речовинами-прекурсорами були цинкові електроди. Електролітичний синтез відбувався при температурі 96-98°C з використанням розчину NaCl як електроліту (500 мг/л), густина струму для зразків була однаковою і складала величину 3.4×10^{-2} А/см². Реверс напрямку проходження струму в електроліті відбувався кожні 30 хв для зразка Н6 та 15 хв для зразка Н8. Після завершення процесу синтезу, електроліт фільтрувався, а отриманий порошок промивався дистильованою

водою для вимивання залишків електроліту та розчинних побічних продуктів синтезу. Після його висушування при температурі 80°C були отримані порошкоподібні зразки білого кольору.

Спектри ФЛ та КРС реєструвалися на спектрометрі Jobin Yvon T-64000 при кімнатній температурі. Для збудження спектрів використовувалося випромінювання He-Cd лазера з довжиною хвилі 325 нм. Рентгенівські спектри реєструвалися на дифрактометрі ДРОН-4.13 з використанням характеристичного $\text{CuK}\alpha$ випромінювання мідного аноду. Морфологія синтезованих НЧ вивчалася за допомогою скануючого електронного мікроскопу Tescan Mira 3 MLU.



Результати та їх обговорення

У більшості випадків в процесі електролітичного синтезу та наступних технологічних процесів – фільтрування та сушіння, було отримано порошок білого кольору, хоча за певних умов його колір був світло-сірий. Однією з ймовірних причин набуття порошком сірого кольору є його забруднення металевим цинком, який потрапляє з непроредагованих металевих частинок цинкових електродів або дендритів відновленого цинку електродів в електроліт. Щоб позбутися забруднення було застосовано спеціальні мембрани з бавовняно-лавсанової тканини типу ТФХЛ для розділення електролітичної комірки на приелектродні області та власне електроліт.

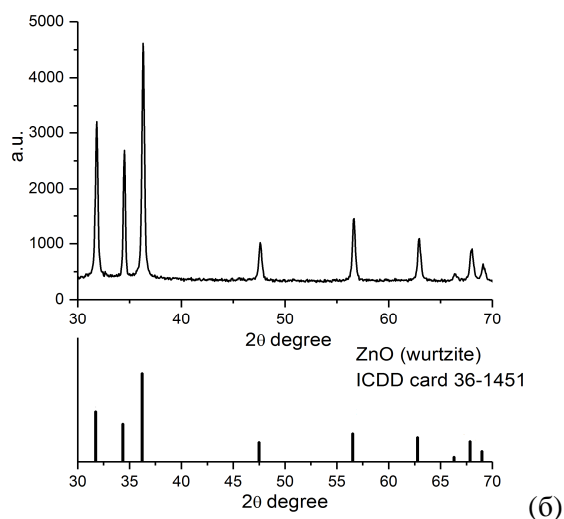


Рис. 1. (а) СЕМ зображення НЧ ZnO, отриманих при $J = 1,13 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$, 200 мг/л NaCl, $T=98^\circ\text{C}$, реверс напрямку струму – 30 хвилин. (б) Дифрактограма синтезованих НЧ ZnO (вгорі) та розрахований спектр рефлексів, що відповідають ZnO вюрцитної структури згідно ICDD card 36-14 (внизу).

На рис. 1(а) наведено зображення синтезованих НЧ ZnO, які мають форму об'ємних «зірок» та стрижнів, які мали співвимірні розміри. Як показали дослідження варіювання температури електроліту, його температури та густини струму дозволяє суттєво впливати на форму та розміри НЧ ZnO. На рис. 1(б) наведено рентгенівську дифрактограму синтезованих НЧ. На ній чітко проявляються рефлекси (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) гексагональної структури вюрцититу ZnO.

На рис. 2 наведено ФЛ спектри зразків отриманих при різному часі реверсу напрямку струму в електроліті: Н6 – 30 хв та Н8 – 15 хв. Спектри ФЛ цих зразків виявили помітні відмінності, зокрема, у вихідному зразку Н8 (рис. 2,б) інтегральна інтенсивність домішкової фіолетової смуги $\sim 410 \text{ nm}$, зумовленої переходом $\text{Zn}_i - \text{V}_{\text{Zn}}$, значно більша в порівнянні з інтенсивністю відповідної смуги ФЛ зразка Н6 (рис. 2,а). Тобто, зменшення періоду реверсу призводить до збільшення концентрації дефектів Zn_i та/або V_{Zn} , що і обумовлює більшу інтенсивність цієї смуги.

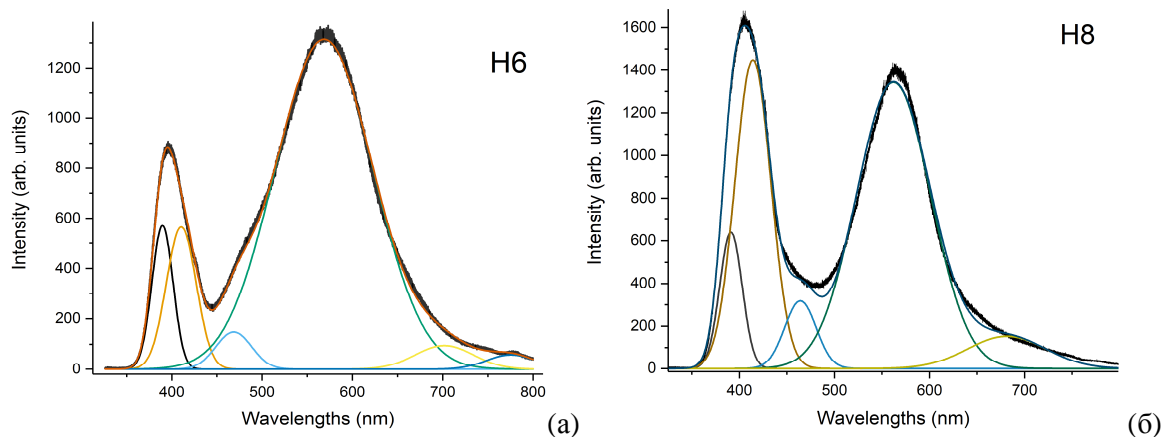


Рис. 2. Спектри ФЛ вихідних зразків, отриманих при різній періодичності зміни (реверсу) напрямку струму в електроліті: Н6 (30 хв) (а) та Н8 (15 хв) (б); спектри ФЛ отримані при збудженні лазерним випромінюванням з $\lambda=325$ нм.

Після відпалу цих зразків при температурі 550 С протягом 4 годин в атмосфері повітря в їх ФЛ спектрах ще більш виразно проявилися зміни (рис. 3). Особливо це стосується відносних змін інтенсивності окремих смуг ФЛ зразка Н8 в порівнянні із відповідними смугами ФЛ зразка Н6. Зокрема, після відпалу в зразку Н8 суттєво збільшилася інтенсивність екситонної смуги і зменшилася інтенсивність жовто-зеленої смуги ~ 577 нм (2.12 еВ). Збільшення інтен-

сивності екситонної смуги зразка Н8 після відпалу пояснюється впорядкуванням кристалічної ґратки та зменшення концентрації різних типів дефектів. З іншого боку відпал зразка Н6 при подібних умовах не призводить до подібних змін в спектрі ФЛ, що може бути зумовлено накопиченням більшої кількості дефектів в процесі зростання часу, протягом якого напрямок струму в електроліті не змінювався.

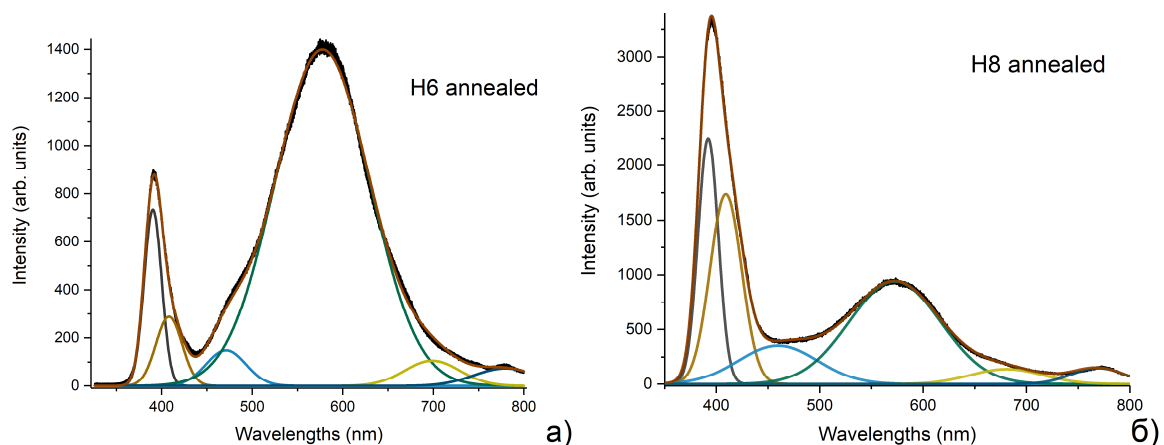


Рис. 3. Спектри ФЛ зразків Н6 (а) та Н8 (б), відпалених при 550°С впродовж 4 годин в атмосфері повітря. Спектри отримані при збудженні випромінюванням з $\lambda=325$ нм.

Фотолюмінесценцію ZnO у синьо-блакитному діапазоні (430-460 нм) часто пов'язують [5] з вакансіями кисню або/та міжвузлями цинку. Підтвердженням або запереченням цієї гіпотези могло б стати насичення електроліту киснем. Зокрема відомо, що продування повітря через електроліт в процесі синтезу ZnO приводить

до збільшення в ньому розчиненого повітря і, відповідно кисню, що, в свою чергу, зумовлює зменшення кількості центрів в ZnO, пов'язаних з V_O , які зумовлюють жовто-зелену смугу ФЛ. Крім того, останні призводять до росту інтенсивності смуги, пов'язаної з міжвузлями кисню (синя смуга ФЛ).

Для дослідження впливу ефекту вбудування атомів кисню в ZnO за рахунок збільшення концентрації кисню в електроліті в процесі продування через нього повітря на

ФЛ синтезованого матеріалу (зразок Н14), до експериментальної установки додавалася система прокачки повітря через розчин електроліту.

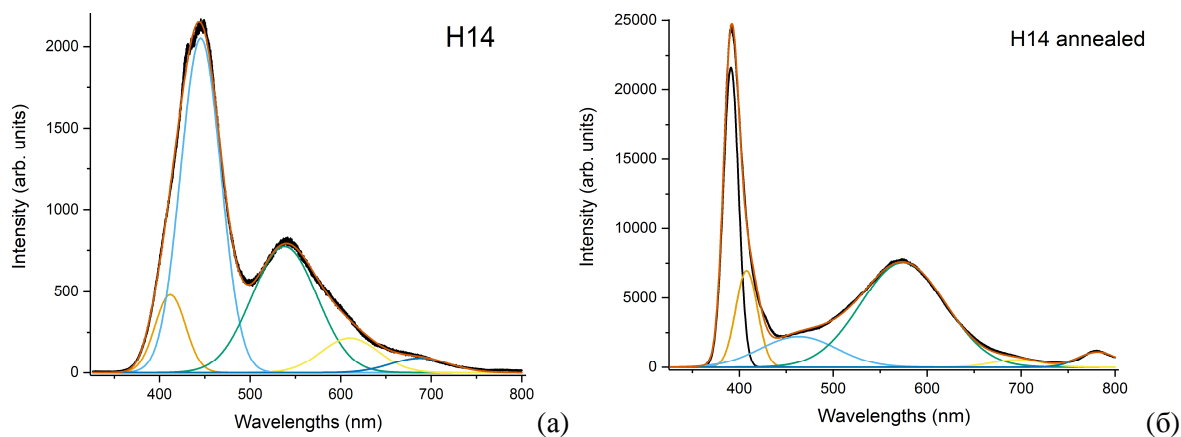


Рис. 4. Спектри ФЛ зразка ZnO (Н14), отриманого в процесі продування повітря через електроліт: а) вихідного; б) після відпалу.

Спектр ФЛ зразка Н14 (рис. 4) відрізняється від інших зразків тим, що в ньому практично відсутня крайова смуга поблизу 390 нм, а інтенсивність жовто-зеленої (~570 нм) смуги невелика, водночас, інтенсивність смуги ФЛ з максимумом 440 нм є максимальної в порівнянні з відповідними смугами ФЛ зразків, отриманих при інших технологічних параметрах. Таке суттєве збільшення інтенсивності цієї смуги можна пояснити формуванням більшої кількості гідроцинкіту ($Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$). Цей факт підтверджують і проведені рентгено-структурні дослідження синтезованого порошку (спектр в статті не приводиться).

Після відпалу порошку ZnO, що був отриманий в процесі синтезу з продуванням повітря через електроліт, інтенсивність ФЛ екситонної смуги перевищувала більше ніж у 10 разів інтенсивності ФЛ відповідних смуг інших зразків (в т.ч. і Н6 та Н8), відпалених за однакових умов. При цьому спостерігається зменшення інтенсивності смуги ФЛ з максимумом ~450 нм та жовто-зеленої смуги (~570 нм).

Причиною високої інтенсивності екситонної смуги ФЛ у зразку Н14 після відпалу може бути утворення кристалічно-досконалого ZnO з досить розвинутою поверхнею внаслідок термічного розкладу гідроцинкіту, який при таких температурах розкладається [6].

Резонансні спектри КРС всіх синтезованих порошків (рис. 5) подібні до типових резонансних спектрів ZnO, в яких найбільшу інтенсивність має смуга з положенням максимуму при $570-573\text{ cm}^{-1}$, що відповідає оптичному фонону $A_1(LO)$, та з проявом смуг розсіяння другого ($1135-1145\text{ cm}^{-1}$) та третього ($\sim 1710\text{ cm}^{-1}$) порядків. Наявність більше трьох обертонів фонона $A_1(LO)$ у резонансних спектрах КРС, свідчить про високу якість кристалічної структури синтезованого матеріалу [7]. Продемонстровано, що отриманий люмінофор на основі нанокристалів ZnO, перекирає практично весь оптичний спектр.

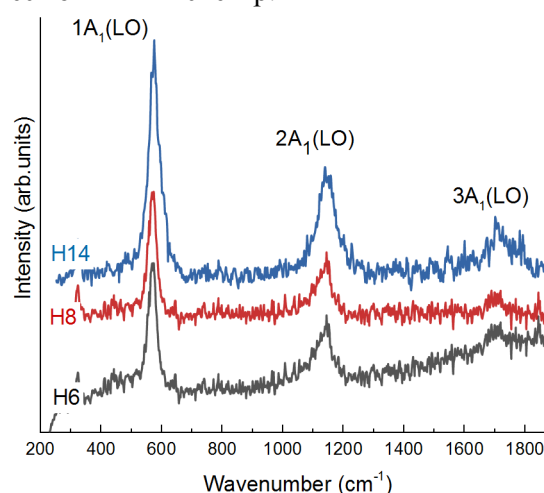


Рис. 5. Спектри КРС зразків Н6, Н8 та Н14.

Ще один важливий висновок можна зробити із аналізу частотного положення основної моди в спектрах КРС, а саме для всіх синтезованих НЧ ZnO притаманні незначні напруження розтягу. Цей результат добре корелює з даними рентгено-структурного аналізу (РСА) цих зразків методом Вільямсона-Холла.

Висновки

За допомогою РСА встановлено, що розроблений електролітичний метод дозволяє отримувати низькодисперсний матеріал на основі сполук ZnO та гідроцинкиту, причому для ZnO притаманна гексагональна структура вюртциту, а для гідроцинкиту – моноклінна структура.

СЕМ дослідження НК ZnO дозволили встановити кореляцію між морфологією кристалітів та технологічними параметрами синтезу, зокрема показано, що збільшення температури електроліту в процесі синтезу, призводить до формування НК у вигляді «нанозірок». Встановлено, що збільшення концентрації кисню в електроліті в процесі синтезу НК ZnO, суттєво впливає на їх спектри ФЛ, зокрема на ріст інтенсивності смуги ~ 440 нм, який пояснено збільшенням кількості дефектів пов'язаних з киснем та утворенням гідроцинкиту, формування останнього підтверджено рентгенодифракційними спектрами. Продемонстровано, що відпал синтезованого порошку, в процесі синтезу якого, електроліт продувався повітрям, приводить до зростання на порядок інтенсивності екситонної смуги ZnO, що пояснено термічним розпадом гідроцинкиту до «активного» ZnO з досить розвинутою поверхнею.

Стаття надійшла до редакції: 21.05.2021.

Список використаних джерел

1. Hwang D.-K., Oh M.-S., Lim J.-H., Park S.-J. ZnO thin films and light-emitting diodes. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007, 40(22), 22. Doi: 10.1088/0022-3727/40/22/R01.
2. Willander M., Nur O., Zhao Q.X., Yang L.L., Lorenz M., Cao B.Q., Zúñiga Pérez J., Czekalla C., Zimmermann G., Grundmann M., Bakin A., Behrends A., Al-Suleiman M., El-Shaer A., Che Mofor A., Postels B., Waag A., Boukos N., Travlos A., Kwack H.S., Guinard J., Dang D. Le S. Zinc oxide nanorod based photonic devices: recent progress in growth, light emitting diodes and lasers. *Nanotechnology*. 2009, 20(33), 33. Doi: 10.1088/0957-4484/20/33/332001.
3. Feng Z.C. Handbook of Zinc Oxide and Related Materials (1st ed.). 2. Boca Raton: CRC Press, 2012. P. 446. Doi: 10.1201/b13072.
4. Рудик Б.П., Нечипорук Б.Д., Новоселецький М.Ю., Сяський В.А., Татарин Б.А. Використання методу Вільямсона-Голла для визначення розмірів наночастинок ZnO. *Журнал фізичних досліджень*. 2015, 19(1/2), 1602(4).
5. Djurišić A.B., Ng A.M.C., Chen X.Y. ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications. *Progress in Quantum Electronics*. 2010, 34, 191–259. Doi: 10.1016/j.pquantelec.2010.04.001.
6. Kowalik P., Konkol M., Antoniak-Jurak K., Próchniak W., Wiercioch P., Rawski M., Borowiecki T. Structure and morphology transformation of ZnO by carbonation and thermal treatment. *Materials Research Bulletin*. 2015, 65, 149–156. Doi: 10.1016/j.materresbull.2015.01.032.
7. Milekhin A.G., Yeryukov N.A., Sveshnikova L.L., Duda T.A., Zenkevich E.I., Kosolobov S.S., Latyshev A.V., Himcinski C., Surovtsev N.V., Adichtchev S.V., Feng Z.C., Wu C.C., Wu D.S., Zahn D.R.T. Surface enhanced Raman scattering of light by ZnO nanostructures. *J. Exp. Theor. Phys.* 2011, 113(6), 983–991. Doi: 10.1134/S1063776111140184.

OPTICAL PROPERTIES OF NANOSIZED ZINC OXIDE OBTAINED BY ELECTROCHEMICAL METHOD

¹Rudyk B.P., ²Nechyporuk B.D., ³Kolomys O.F., ³Strelchuk V.V., ³Dzhagan V.M.,
³Yukhymchuk V.O.

¹National University of Water Management and Nature Resources Use, 11, Soborna Str.,
33028 Rivne, Ukraine

²Rivne State Humanitarian University, 31, Ostafova St., 33000 Rivne, Ukraine

³V. Lashkaryov Institute of Semiconductors Physics, National Academy of Sciences of
Ukraine, 03028 Kyiv, Ukraine
e-mail: b.p.rudyk@nuwm.edu.ua

For the synthesis of nanostructured ZnO, the electrolytic method developed by the authors was used, the advantages of which are the environmentally friendly and low-cost process, low synthesis temperatures (20-98°C), and no need for complex equipment. The developed method allows to obtain low-dispersion materials of different elemental composition, in particular, zinc compounds – ZnO and hydrozincite, which were studied in this work. Investigation of the samples by X-ray diffractometry (XRD) showed that the synthesized ZnO is characterized by the hexagonal structure of wurtzite, $P6_3mc$, and for hydrozincite – by the monoclinic prismatic structure $C2/m$. Studies of the synthesized nanocrystals (NC) of ZnO by scanning electron microscopy have shown that they form in the shape of rods and "nanostars", and their concentration increases with increasing electrolyte temperature during synthesis. At the same time, according to XRD, the concentration of hydrozincite in the synthesized powder decreases with increasing electrolyte temperature.

It is established that the technological parameters of ZnO synthesis and subsequent annealing significantly affect the photoluminescence (PL) spectra. In particular, the effect of increasing the oxygen concentration in the electrolyte on the PL was investigated. It is shown that purging air through the electrolyte in the process of ZnO synthesis leads to a change in the number of photogenerating defects V_O^+ and O_i , which is manifested in a change in the intensities of individual PL bands. In particular, an increase in the intensity of ~ 440 nm PL band was registered, which is due to an increase in the number of defects associated with oxygen inclusions (O_i) in the ZnO lattice and the formation of hydrozincite ($Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$); the formation of the latter was confirmed by X-ray diffraction. It has been shown that annealing of the powder synthesized with purging with air leads to an increase in the intensity of the exciton ZnO band, which is explained by thermal decomposition of hydrozincite to an "active" ZnO with a well-developed surface. It is demonstrated that the PL of the obtained phosphor based on ZnO NCs covers the entire visible spectrum, which is important for the creation of white light sources.

In the resonant Raman spectra ($\lambda_{excitation} = 325$ nm) of the annealed ZnO samples, only an $A_1(LO)$ first-order optical phonon is manifested at ~ 573 cm^{-1} , and its overtones up to the 4th order, which confirms the high crystalline perfection of the synthesized ZnO material.

Keywords: ZnO; nanocrystals; electrolytic method; crystal structure; photoluminescence; Raman scattering.

References

1. Hwang D.-K., Oh M.-S., Lim J.-H., Park S.-J. ZnO thin films and light-emitting diodes. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007, 40(22), 22. Doi: 10.1088/0022-3727/40/22/R01.
2. Willander M., Nur O., Zhao Q.X., Yang L.L., Lorenz M., Cao B.Q., Zúñiga Pérez J., Czekalla C., Zimmermann G., Grundmann M., Bakin A., Behrends A., Al-Suleiman M., El-Shaer A., Che Mofor A., Postels B., Waag A., Boukos N., Travlos A., Kwack H.S., Guinard J., Dang D. Le S. Zinc oxide nanorod based photonic devices: recent progress in growth, light emitting diodes and lasers. *Nanotechnology*. 2009, 20(33), 33. Doi: 10.1088/0957-4484/20/33/332001.

3. Feng Z.C. Handbook of Zinc Oxide and Related Materials (1st ed.). 2. Boca Raton: *CRC Press*, 2012. P. 446. Doi: 10.1201/b13072.
4. Rudyk B.P., Nechyporuk B.D., Novoseletskyi M.Iu., Siaskyi V.A., Tataryn B.A. Vykorystannia metodu Viliamsona-Holla dlia vyznachennia rozmiriv nanochastynok ZnO. *Zhurnal fizychnykh doslidzhen*. 2015, 19(1/2), 1602(4) (in Ukr.).
5. Djurišić A.B., Ng A.M.C., Chen X.Y. ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications. *Progress in Quantum Electronics*. 2010, 34, 191–259. Doi: 10.1016/j.pquantelec.2010.04.001.
6. Kowalik P., Konkol M., Antoniak-Jurak K., Próchniak W., Wiercioch P., Rawski M., Borowiecki T. Structure and morphology transformation of ZnO by carbonation and thermal treatment. *Materials Research Bulletin*. 2015, 65, 149–156. Doi: 10.1016/j.materresbull.2015.01.032.
7. Milekhin A.G., Yeryukov N.A., Sveshnikova L.L., Duda T.A., Zenkevich E.I., Kosolobov S.S., Latyshev A.V., Himcinski C., Surovtsov N.V., Adichtchev S.V., Feng Z.C., Wu C.C., Wu D.S., Zahn D.R.T. Surface enhanced Raman scattering of light by ZnO nanostructures. *J. Exp. Theor. Phys.* 2011, 113(6), 983–991. Doi: 10.1134/S1063776111140184.