

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА**Е. А. Гавриленко

Научный руководитель: с.н.с., к.х.н. А. А. Бирюков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: gavrilenko2470@gmail.com**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE SPECTRAL-LUMINESCENCE CHARACTERISTICS
OF POWDER BASED ON ZINC OXIDE**E.A. Gavrilenko

Scientific Supervisor: Ph.D. A.A. Biryukov

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 36, 634050

E-mail: gavrilenko2470@gmail.com

Abstract. *ZnO and ZnAlO composites were synthesized by thermal decomposition of a precursor salt, dried at 200 °C and annealed at 400 and 600 °C, respectively. It was shown that pH and temperature of synthesis has great influence on the spectral-luminescence properties of samples.*

Введение. Исключительное положение в исследовании наноматериалов занимают наночастицы полупроводниковых (ПП) соединений, которые нашли широкое применение в различных сферах жизнедеятельности человека. Так, ПП группы $A^{II}B^{VI}$ с успехом реализуются в оптике, электронике, приборах детектирования частиц и газов, биосенсорах, спинтронике, катализе и фотокатализе, медицине и др. Особое место среди данных ПП занимает оксид цинка ZnO, значительно отличающийся по своим физико-химическим характеристикам. Являясь широкозонным ($E_g = 3,3$ эВ) с большой энергией ионизации экситона, равной 60 мэВ [1], ZnO в чистом виде является весьма слабым ПП n-типа, проводимость которого объясняется наличием вакансий кислорода ввиду его нестехиометричности состава. Таким образом, перспективной областью исследований является модифицирование ZnO путем контролирования содержания собственных примесей или допирования переходными металлами или неметаллами. Множество работ посвящено данной проблематике, однако, точного объяснения влияния примесей на тип проводимости, оптические свойства, микроструктуру и реакционную способность на данный момент не найдено. Люминесцентные свойства порошков ZnO имеют неразрывную связь с типом и концентрацией допанта, а также методом их получения. Краевая люминесценция оксида цинка проявляется в ближней УФ-области, а также в видимой (зеленой 500—530 нм, желто-оранжевой 590—620 нм и красной 700—780 нм) области спектра. Таким образом, изучение спектров люминесценции может дать информацию об основных дефектных состояниях, отвечающих определенным пикам, например, вакансий кислорода, избытка цинка, примесей меди, марганца или кадмия.

Цель нашей работы состояла в получении порошков ZnO, а также систем типа ZnAlO методом термического разложения растворов выбранных солей без и в присутствии NH_4OH , а также

исследовании влияния термообработки синтезированных порошков на их спектрально-люминесцентные свойства.

Экспериментальная часть. Для синтеза порошков были взяты без дополнительной очистки следующие реактивы: ацетат цинка $Zn(CH_3COO)_2$, нонагидрат нитрата алюминия $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, аммиак NH_4OH концентрированный, 98% раствор этанола C_2H_5OH и дистиллированная вода.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием сканирующего микроскопа VEGA3 SBH TESCAN (Чехия) была исследована морфология поверхности порошков. Оптические свойства синтезированных образцов исследовали с использованием спектрофотометра Cary 100 Varian (Australia) с приставкой диффузного отражения в диапазоне от 200 до 800 нм с шагом 1 нм. Навески синтезированных образцов перетирали с оксидом магния (ХЧ), в соотношении 1:20 соответственно до получения однородной порошковой смеси.

Синтез порошков проводили согласно следующей схеме: приготавливали растворы солей цинка и алюминия с концентрациями, равными 0,1 М. Синтез проводился в стеклянном стакане на магнитной мешалке путем последовательного добавления растворов реагентов. Молярные соотношения ионов в реакционной смеси $Zn^{2+} : Al^{3+} = 1 : 1$. Этанол добавляли после введения солей металлов. В образец №1 (таблица 1) на стадии синтеза дополнительно в реакционную смесь добавляли NH_4OH , в результате чего раствор мутнел (опалесцировал), и наблюдалось незначительное выпадение рыхловатого осадка. Полученные смеси перемешивали в течение 10 минут, после осуществлялось частичное выпаривание растворителя. Далее растворы переносили в сушильный шкаф и выдерживали их при 200 °С в течение 10 ч, в результате чего были получены порошки-прекурсоры. Образцы также получали прокаливанием прекурсоров при 400 и 600 °С в муфельной печи в течение 3 ч со скоростью нагрева 10 °С/мин.

Таблица 1

Количество реагентов для синтеза порошков

№ образца	$V(Zn(CH_3COO)_2)$, мл	$V(Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$, мл	$V(C_2H_5OH)$, мл	$V(NH_4OH)$, мл
1	30	30	30	9
2	30	30	30	-
3	30	-	30	-

Результаты. Данные СЭМ для порошка №3 (рис. 1, а), свидетельствуют о формировании сфероподобных частиц с широким диапазоном по размеру (до ~5 мкм), обладающих иерархической структурой (вкладка, рис. 1, а)). На заднем плане также видны округлые, так называемые хризантемоподобные частицы [2] с развитой поверхностью. Отмечено, что добавление соли алюминия на этапе синтеза принципиально меняет морфологию поверхности, приводящее к формированию пластинчатых агломератов (рис. 1, б), а при добавлении аммиака образуют еще более неоднородную структуру поверхности со множеством впадин и ступенек (рисунок 1, в)). Анализ спектров поглощения порошков №3, прокаленных при разных температурах, показал, что при увеличении температуры отжига происходит уменьшение оптической плотности, а также смещение основной полосы поглощения оксида цинка (380 нм в макросостоянии) в длинноволновую область, что, по словам авторов [3], происходит в результате спекания частиц и уменьшения ширины запрещенной зоны. При сравнении спектров

поглощения (рис. 2, а)) образцов выявлена динамика в уменьшении оптической плотности (образец №2) при добавлении соли алюминия на этапе синтеза, и появление второго пика при 311 нм, который становится доминирующим для образца №3, синтезируемым совместно с аммиаком, и соответствующим 301 нм.

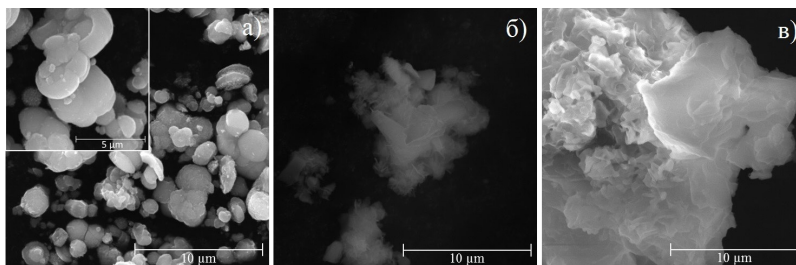


Рис. 1. СЭМ изображения порошков, полученных при 200 °С: а) образец №3; б) образец №2; в) образец №1 (таблица 1)

Иная ситуация наблюдается для порошков №1, прокаленных при разных температурах, а именно: при увеличении температуры происходит усиление пика, соответствующего ZnO (рисунок 2, б)), с последующим увеличением оптической плотности, что может быть связано с формированием новой фазы синтезированных порошков.

Выводы. Таким образом, нами были получены оксидные порошки на основе ZnO и ZnAlO и исследованы спектрально-люминесцентные свойства. Выявлено, что параметры синтеза влияют на их оптические свойства, что может быть связано с возникновением примесных фаз с увеличением температуры и изменением степени дефектности кристаллической решетки.

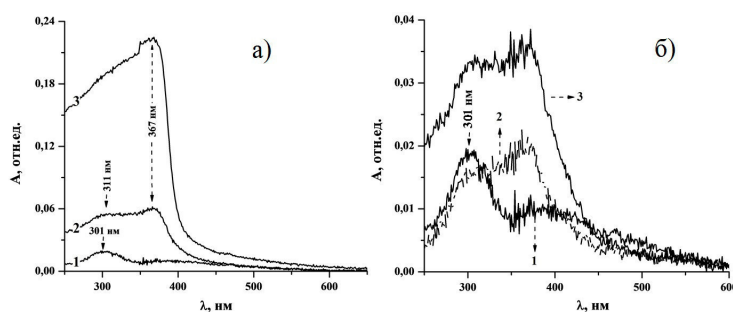


Рис. 2. Спектры поглощения: а) образцов №1, 2 и 3, полученных при 200 °С; б) образца №1, полученного при 1–200 °С; 2–400 °С; 3–600 °С

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Franco Jr A., Pessoni H. V. S., Ribeiro P. R. T. and Machado F. L. A. Magnetic properties of Co-doped ZnO nanoparticles // J. Magn. Magn. Mater. – 2017. – V. 426. – P. 347–350.
2. Chen S.J., Liu Y.C., Lu Y.M., Zhang J.Y., Shen D.Z. and Fan X.W. Photoluminescence and Raman behaviors of ZnO nanostructures with different morphologies // J. Cyst. Growth. – 2006. – V. 289. – P. 55–58.
3. Zhang X., Qin J., Xue Y., Yu P., Zhang B., Wang L. and Liu R. Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods // Sci. Rep. – 2014. – V. 4. – P. 4596–4604.