

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ

Коренькова С.Ю., Тихонов И.А.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
г. Минск, Республика Беларусь

Чубенко Е.Б. – канд. техн. наук, доцент

Химическим гидротермальным методом синтезированы частицы оксида цинка в объеме растворов на основе нитрата цинка $Zn(NO_3)_2$. Полученные частицы были помещены в диэлектрическую оптически прозрачную матрицу силиката натрия. Композитный материал путем центрифугирования послойно наносился на подложку монокристаллического кремния. Получены электронные фотографии наночастиц оксида цинка на кремниевых подложках до и после внесения в матрицу силиката натрия, изучены спектры фотолюминесценции для различных значений pH исходного раствора.

Оксид цинка является перспективным полупроводниковым материалом для изготовления оптоэлектронных [1], фотовольтаических и пьезоэлектрических [2] устройств. ZnO – прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 3,37 эВ при температуре 300 К и энергией связи экситона 60 мэВ. Данный материал имеет большое преимущество над такими широкозонными полупроводниками как GaN (энергия связи экситона 21–25 мэВ) и ZnSe (20–22 мэВ) [1], а также обеспечивает эффективную экситонную эмиссию даже при комнатной температуре и представляет наибольший интерес для высокоэффективных коротковолновых наноприборов благодаря высокой механической и термической стабильности [3]. Кристалл ZnO представляет собой гексагональный вюрцит и имеет параметры кристаллической решетки $a = 0,3296$ нм и $c = 0,52065$ нм. В качестве стабилизирующей оптически прозрачной матрицы оптимальным выбором стало жидкое стекло – водный щелочной раствор силиката с формулой $Na_2O(SiO_2)_n$.

На данный момент известно большое количество методов получения наночастиц ZnO, и одним из них является низкотемпературный метод химического гидротермального синтеза, отличающийся низкой себестоимостью, возможностью использования гибких подложек, простотой контроля параметров морфологии и свойств получаемого материала [4].

Гидротермальный синтез проводили путем термического разложения $Zn(NO_3)_2$ при температуре 100 °С в течение 2 ч. Для осаждения оксида цинка использовался водный раствор, содержащий нитрат цинка $Zn(NO_3)_2$ и гексаметиленetetрамин $C_6H_{12}N_4$ в эквимольной концентрации (0,01 М). ГМТА влияет на морфологию наночастиц, помогая им расти упорядоченно. pH приготовленных растворов варьировался в пределах 3–5. После высыхания по истечении суток порошкообразный оксид цинка в составе водного раствора соединялся с жидким силикатом натрия в пропорции 1:1. Данная суспензия наносилась послойно на поверхность монокристаллической кремниевой подложки путем центрифугирования при скорости 1000 об/мин. Электронные фотографии образцов получены на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Hitachi S-4800. Спектру фотолюминесценции исследованы на лазерном спектрометрическом комплексе на базе монохроматора-спектрографа SOLAR MS7504i с использованием в качестве детектора цифровой камеры с кремниевой ПЗС матрицей. В качестве источника излучения выступала ксеноновая лампа мощностью 1 кВт. Узкие монохроматические линии из широкого спектра лампы выделялись при помощи двойного монохроматора SOLAR DM 160. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Электронные микрофотографии свободных частиц ZnO из раствора, помещенных на кремниевую подложку, приведены на рисунке 1. На изображениях (рисунок 1, а, б) отчетливо видны конгломераты из крупных (с диаметрами от 200 нм до 550 нм) и мелких (с диаметрами от 30 нм до 60 нм) частиц, которые имеют форму наностержней гексагональной формы, характерной для кристаллов с решеткой типа вюрцита. После внедрения наночастиц в стабилизирующую матрицу силиката натрия (рисунок 1, с, д) заметно увеличилась упорядоченность конечной структуры, а также плотность распределения наночастиц по поверхности подложки. Диаметры наночастиц оксида цинка, распределенных в объеме матрицы, варьируются в диапазоне от 30 нм до 50 нм. Крупные кристаллы оксида цинка в матрице силиката натрия не были обнаружены.

На рисунке. 2, а, б представлены спектры фотолюминесценции наноструктурированного оксида цинка, сформированного в растворах с различным pH до и после внесения в матрицу силиката натрия. На спектре фотолюминесценции оксида цинка при комнатной температуре присутствуют две полосы фотолюминесценции с максимумами в ультрафиолетовой и видимой областях. В области ультрафиолета максимум полосы расположен на длине волны $\lambda_{max1} = 383$ нм. Данный пик соответствует экситонной люминесценции, обусловленной рекомбинацией свободных экситонов. Широкая полоса фотолюминесценции с максимумом на длине волны $\lambda_{max2} = 590$ нм связана с рекомбинационными процессами, протекающими на глубоких энергетических уровнях в запрещенной зоне, и ее происхождение обусловлено различными типами поверхностных дефектов [5], таких как ионизированные вакансии кислорода V_o и междоузельные атомы кислорода O_i [6].

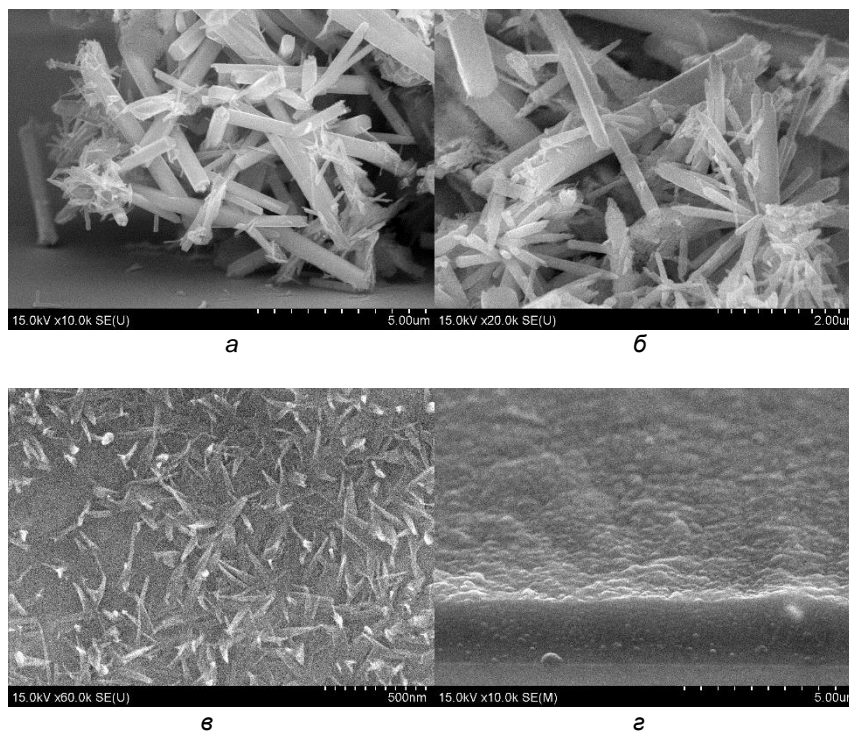


Рисунок 1 – Электронные фотографии кристаллов оксида цинка, сформированных гидротермальным методом при pH=3,35 исходного раствора, и помещенных на монокристаллическую кремниевую подложку: до внесения частиц в матрицу силиката натрия (а, б), в составе матрицы силиката натрия (в, г)

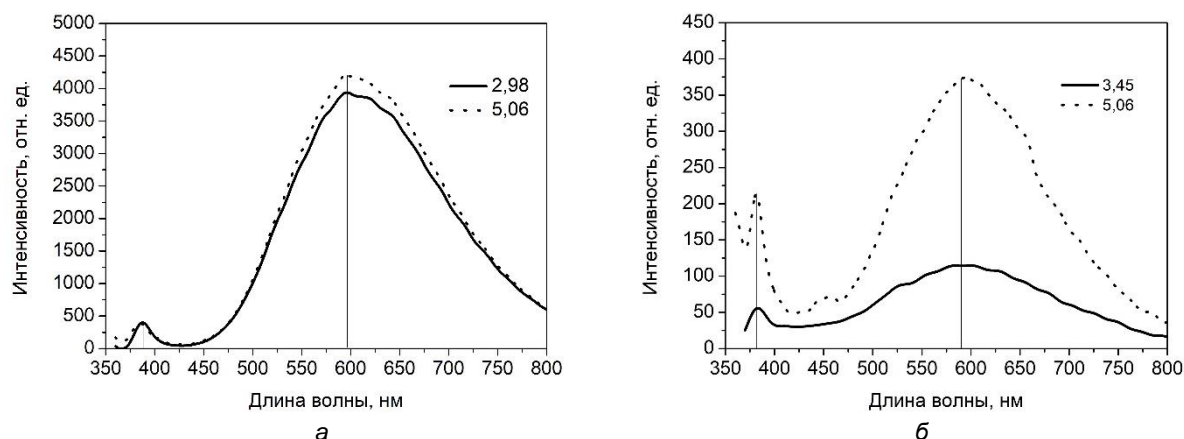


Рисунок 2 – Спектры фотолюминесценции наночастиц оксида цинка при различных значениях pH раствора без внесения в матрицу силиката натрия (а) и после внесения в матрицу силиката натрия (б)

Спектры фотолюминесценции частиц оксида цинка при комнатной температуре показали, что стабилизирующая матрица оказывает влияние на интенсивность фотолюминесценции композитного материала в видимой области спектра и уменьшение количества поверхностных центров безызлучательной рекомбинации, сохраняя при этом относительно высокую интенсивность экситонной рекомбинации в ультрафиолетовой области.

Данная работа выполнена в рамках задания 2.21 ГПНИ Республики Беларусь «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии». Авторы также выражают благодарность Д.В. Жигулину за проведения растровой электронной микроскопии образцов.

Список использованных источников:

1. Synthesis and photoluminescence characterization of ZnO nanoparticles / R. Davood // J.of Lumin., 2013. – P. 213-214.
2. An overview of lead-free piezoelectric materials and devices / H. Wei, H. Wang] // J. of Mater. Chem.C, 2018. – P. 12446-12448.
3. Люминесценция наностержней оксида цинка / Г.А. Емельченко [и др.] // ФТП, 2007. – С. 181-182.
4. Наноструктурированные материалы на основе оксида цинка для гетероструктурных солнечных элементов / А.А. Бобков [и др.] // ФТП, 2015. – С. 1401-1403.
5. Effect of adsorption on the photoluminescence of zinc oxide nanoparticles / S. Kim, R.M. Dulanga S. Somaratne., J.E. Whitten // J.I of Phys. Chem. C, 2018. – P. 18985-18986.
6. Microwave-hydrothermal synthesis and photoluminescence characteristics of zinc oxide powders / C.H. Lu., W.J. Hwang, S.V. Godbole // J. of Mater. Res., 2005. – P. 469-470.