

## Морфология и оптические свойства наноструктур оксида цинка, синтезированных методами термического и электроразрядного распыления

© В.С. Бураков, Н.В. Тарасенко, Е.А. Невар, М.И. Неделько

Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Белоруссии,  
220072 Минск, Белоруссия  
e-mail: tarasenk@imaph.bas-net.by

(Поступило в Редакцию 17 ноября 2009 г. В окончательной редакции 12 мая 2010 г.)

Наноразмерные структуры ZnO получены методами электротермического и электроразрядного распыления в газовых и жидких средах. Исследованы структурные и фазовые особенности синтезированных образцов, морфология и люминесцентные свойства синтезированных структур как с применением, так и без применения легирующих добавок. Полученные спектры люминесценции осажденных наноструктур оксида цинка имеют характерные максимумы люминесценции (при  $\lambda = 380$  и  $520$  nm), связанные с излучением экситонов и дефектами в нанокристаллах соответственно.

### Введение

Несмотря на то что ZnO не является „новым“ материалом для микроэлектроники и исследуется на протяжении нескольких десятилетий, интерес к исследованию и получению структур ZnO, в том числе наноразмерных, существенно возрос в последнее время [1]. Это обусловлено тем, что по сравнению с другими полупроводниковыми материалами ZnO имеет более высокую энергию экситонного возбуждения, более устойчив к радиации и является многофункциональным материалом, обладающим пьезоэлектрическими, ферроэлектрическими и ферромагнитными свойствами [2].

Оксид цинка — широкозонный ( $E = 3.37$  eV) полупроводниковый материал, перспективный для создания полупроводниковых лазеров и светодиодов в ультрафиолетовой (УФ) области спектра. Большая энергия связи экситона (60 MeV) позволяет получать интенсивное УФ-свечение в ZnO благодаря излучательной рекомбинации экситонов при комнатной температуре и выше (до 550 K) [3]. Оксид цинка может применяться в солнечных элементах, пьезопреобразователях, а также в качестве каталитических частиц и сенсоров при определении молекулярного состава газов и др. [4]. Недавно сообщалось, что пленки оксида цинка обладают хорошей чувствительностью для детектирования  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ , паров этанола и других газов [5]. Наконец, ZnO является экологически безопасным и биосовместимым материалом, что важно для биомедицинских применений. К настоящему времени в этом материале уже удалось получить ферромагнетизм при комнатной температуре при легировании его ванадием, кобальтом и железом (обычно доля магнитных ионов составляет несколько процентов). В недавней работе сообщалось о синтезе нанокристаллов ZnO, легированных никелем, температура Кюри для которых превышает 350 K [6]. Структуры из ZnO, размеры которых находятся в нанометрическом диапазоне, представляют особый интерес

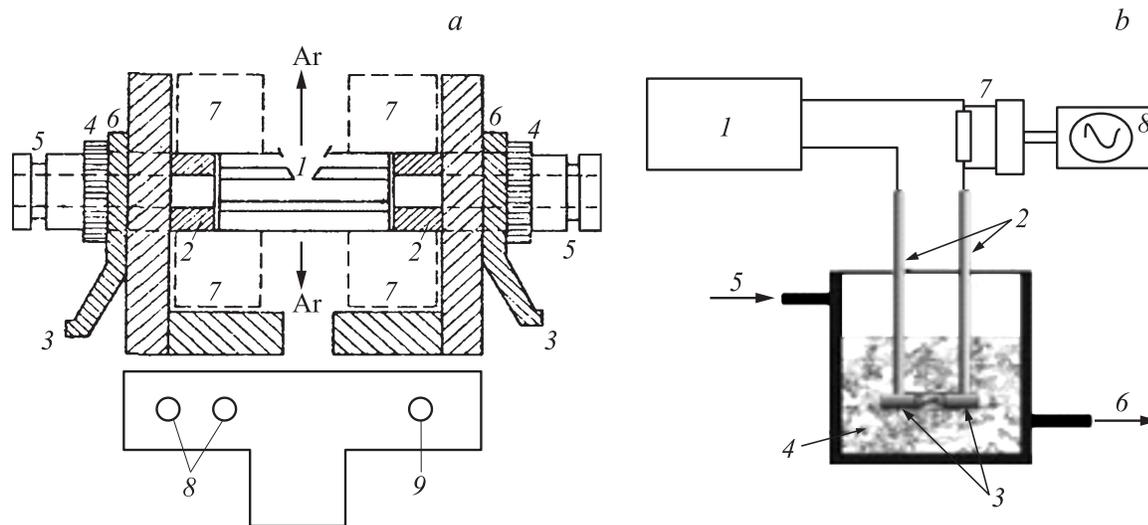
благодаря ожидаемым новым свойствам вследствие поверхностных и квантоворазмерных эффектов.

Следует отметить, что ZnO практически всегда обнаруживает проводимость *n*-типа, получить образцы с дырочной проводимостью гораздо сложнее. Для получения проводимости *p*-типа требуется определение оптимальных легирующих элементов и способа их введения в состав ZnO. Первые попытки получения светодиодов на основе оксида цинка, легированного донорными и акцепторными примесями, появились сравнительно давно. В качестве легирующих добавок обычно используют фосфор, азот и другие элементы пятой группы. Легирующая примесь должна не только давать необходимую величину и тип проводимости, но и не ухудшать спектр свечения и прозрачность оксида цинка.

С учетом перспективности применения представляет интерес разработка методов контролируемого синтеза наноструктур оксида цинка с заданными характеристиками. Для синтеза ZnO в настоящее время наибольшее распространение получили методы, основанные на химическом осаждении паров [5,7], молекулярной эпитаксии [8], осаждении из газовой фазы при термическом [9], лазерном [10] или магнетронном [11] распылении. Получена широкая номенклатура структур, включая нанопроволоки, нанотрубки, наноленты, нанокольца, нанопружины и др.

В то же время, несмотря на достаточно большой объем экспериментальных работ, выполненных в области получения пленок и порошков ZnO проблема целенаправленного формирования структур ZnO с необходимыми свойствами решена далеко не полностью.

В настоящей работе приведены результаты исследования структур оксида цинка, формируемых методами термического и электроразрядного распыления в газовых и жидких средах. Полученные результаты будут использованы для создания нелинейных полупроводниковых приборов, перспективных для применений в электронике.



**Рис. 1.** Схемы электротермического атомизатора и электроразрядной установки. *a:* 1 — графитовая трубка; 2 — графитовые шайбы для контакта; 3 — контакт для кабеля от блока питания; 4 — гайки; 5 — патрубки, снабженные кварцевыми окнами; 6 — стойки; 7 — цилиндры, охлаждаемые водой; 8 — штуцеры для подвода и слива воды; 9 — штуцер для подачи аргона. *b:* 1 — источник питания разряда, 2 — металлические стойки с держателями электродов, 3 — электроды, 4 — жидкость; вход (5) и выход (6) охлаждающей жидкости, 7 — измерительная схема, 8 — осциллограф.

## Описание экспериментальных установок

Для реализации метода термического осаждения использовалась трубчатая графитовая печь, нагреваемая электрическим током (рис. 1). Основным элементом ее конструкции является трубка из плотного графита. Процесс атомизации проходит в атмосфере инертного газа аргона, который предохраняет графитовую печь от сгорания. Нагрев атомизатора осуществлялся по программе, состоящей из двух стадий.

На первой стадии, в течение примерно десяти секунд внутрь графитовой печи подавался аргон без нагрева, с тем чтобы вытеснить из внутренней полости печи воздух. Затем атомизатор быстро нагревался до необходимой температуры, регулируемой в диапазоне 1000–3000°C, также с подачей аргона внутрь графитовой печи. Заданная температура могла поддерживаться в течение определенного промежутка времени (10 с в наших экспериментах), после чего атомизатор выключался, и его температура быстро спадала до комнатной. Во время действия высокой температуры помещаемый внутрь печи образец из окиси или металлического цинка испарялся, пары выходили вместе с потоком аргона через отверстие в камере и осаждались на кремниевой пластинке, закрепленной на специальном кронштейне над выходным отверстием печи на расстоянии ~ 4 мм.

На рис. 1 также представлена блок-схема установки для синтеза наночастиц в условиях электрического разряда, погруженного в жидкость. Установка состояла из четырех основных элементов: источника питания разряда, стеклянного сосуда с жидкостью, электродов и системы водяного охлаждения. Разряд создавался

между двумя электродами, погруженными в дистиллированную воду на глубину 3 см. Синтез проводился в 100 ml жидкости. В качестве электродов использовались цинковые стержни диаметром 6 мм. Оптимальное расстояние между электродами, при котором наблюдался стабильный разряд, составляло 0.3 мм. Источник питания позволял создавать разряды переменного или постоянного тока в режимах „искра“ и „дуга“. Для получения разрядов постоянного тока использовался диодный мост. Максимальная величина тока искрового разряда составляла 60 А. Длительность импульса разряда по полувысоте — 30  $\mu$ s. Максимальная величина тока и длительность импульса дугового разряда составляли 10 А и 4 ms соответственно.

Для формирования нанокомпозитных частиц в процессе электрического разряда в жидкостях возможно использование электродов из разных металлов и сплавов, а также жидкостей, содержащих элементы, которыми необходимо легировать конечный продукт.

Состав, морфология и оптические свойства структур, формируемых на подложке, исследовались с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM), элементного рентгеновского анализа (EDX) и фотолюминесцентной спектроскопии. Использовался сканирующий электронный микроскоп SUPRA 55WDS (Carl Zeiss, Germany) с ускоряющим напряжением до 30 kV. Максимальное разрешение: 0.7 nm. В отдельных случаях для улучшения проводимости на образец дополнительно напылялась пленка никеля толщиной 10 nm. Химический состав осаждаемого материала определялся из регистрируемого EDX-спектра. Фотолюминесцентные измерения выполнялись при комнатной температуре на спектро-

фотометре SFL-1211A фирмы „SOLAR“ с ксеноновой лампой в качестве источника возбуждения.

Приготовленные методом электрического разряда коллоидные растворы выпаривались в электрической печи при температуре 80°C. Исследование полученных порошков проводилось методами электронной микроскопии, рентгеноструктурного и люминесцентного анализов. Фазовый состав и параметры кристаллической решетки формируемых структур исследовались с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре D8-Advance, исходя из угловых зависимостей интенсивностей дифракционных пиков рассеянного излучения на линии  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ). Съемки проводились при температуре 20–120°C в сканирующем режиме, с шагом сканирования 0.1° и выдержкой на точке сканирования 1.5 s. Дифрагированное отражение монохроматизировалось пиролитическим графитовым монохроматором и регистрировалось сцинтилляционным счетчиком.

Фазовый и полуколичественный анализ проведен с применением программного обеспечения „EVA“ в объеме картотеки PDF-2 (Powder Diffraction File) International Centre for Diffraction Data. Определение параметров кристаллической решетки и размеров кристаллитов выполнено в программном обеспечении „TOPAS“ путем полного разложения дифрактограммы методом Поли (Pawley), расчет параметров кристаллической решетки проводится по методу Ритвельда (Rietveld), определение размера кристаллитов — по методу Шерера (Scherrer).

Размер и форма частиц, образующихся в растворе, устанавливались по фотографиям, полученным на сканирующем электронном микроскопе. Для получения изображений небольшая порция коллоидного раствора наносилась на кремниевую пластинку. Спектры люминесценции осажденных из водного раствора на кремниевую подложку частиц оксида цинка возбуждались излучением на длинах волн 270 и 330 nm и регистрировались на спектрофлуориметре. Спектры экстинкции (поглощения) полученных коллоидных растворов регистрировались на спектрофотометре Cary-500 Scan, в диапазоне 200–800 nm при комнатной температуре.

## **Влияние условий синтеза на морфологию наноразмерных структур оксида цинка**

### **Свойства термически осажденных структур ZnO**

Распыление металлического цинка в графитовой печи осуществлялось при температуре от 1000 до 2500°C (температура плавления и испарения цинка равна соответственно 419.5 и 906°C). Эксперименты с порошком ZnO проводились при температуре печи от 1500 до 2500°C (температура возгонки ZnO — 1800°C [12]). Осаждаемый на подложку материал при температуре печи больше 1000°C при распылении металлического

цинка Zn и больше 1500°C при распылении порошка ZnO был белого цвета, а при температуре ниже указанной — серого цвета.

Типичные изображения формируемых структур, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM-изображения), приведены на рис. 2. Для сравнения на этом же рисунке приведен вид частиц, составляющих исходный промышленный порошок оксида цинка, который использовался в экспериментах. Порошок имеет зерно овальной или круглой формы среднего размера около 500 nm.

Как видно на рис. 2, в зависимости от температуры в атомизаторе образуются частицы различной формы. На структурах, осажденных на подложку из монокристаллического кремния, представленных на рис. 2, видны скопления частиц, состоящие из случайно распределенных, плотно упакованных нанопроволок, пластинок и столбикообразных гранул. Причем гранулы преобладают на микрофотографиях образцов, полученных при испарении металлического цинка (рис. 2, *a*). Размеры гранул составляют примерно 150 nm в длину и 50–80 nm в поперечнике.

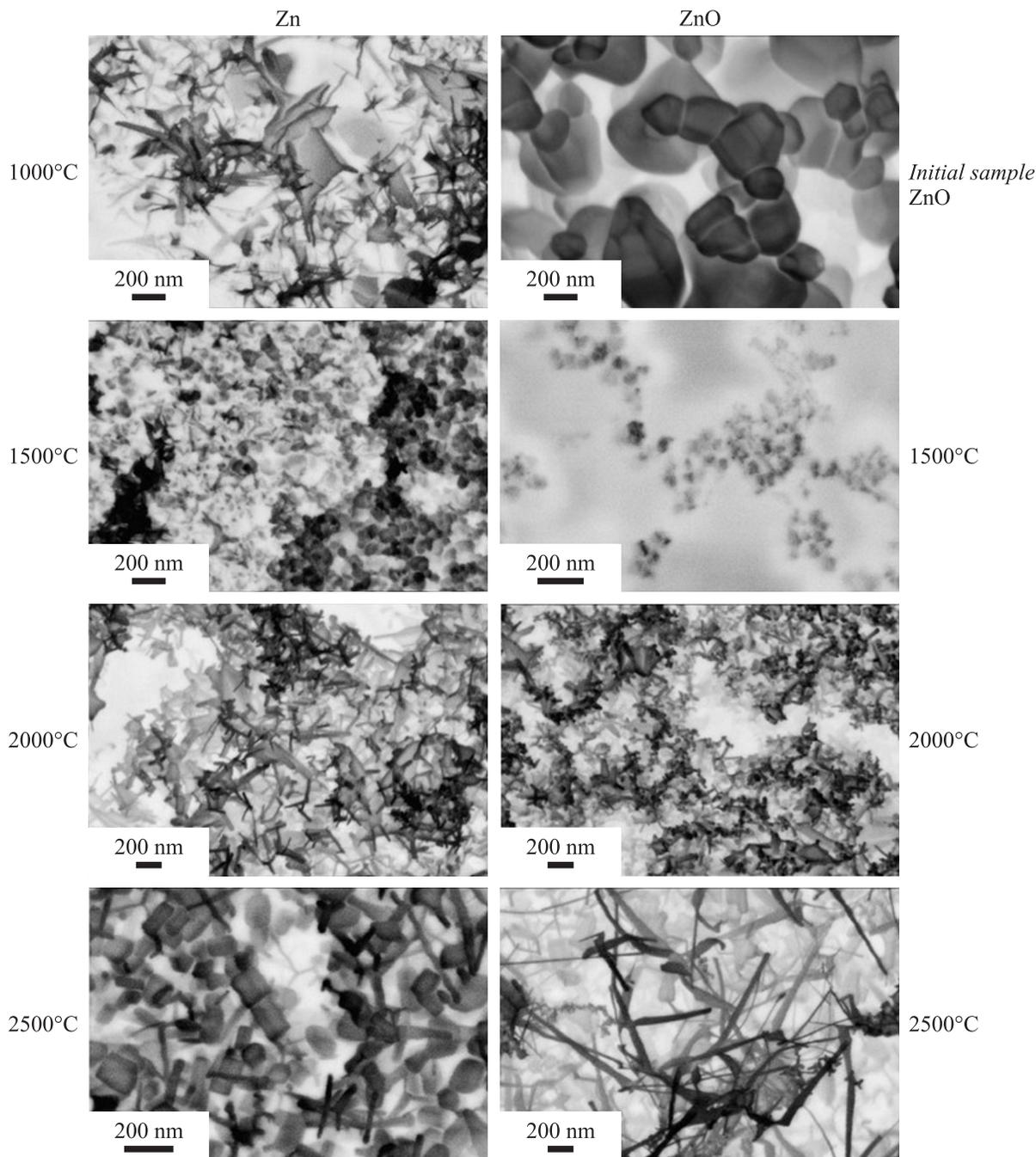
Образцы, синтезированные при испарении порошка оксида цинка, содержат в основном нанопроволоки и пластинки. Размеры образуемых проволокообразных структур: диаметр, как правило, составляет около 40–50 nm, а длина достигает 350 nm. Пластины имеют прямоугольную форму. Их размеры варьируются в диапазоне 100–300 nm, толщина, как и у проволок, достигает 30 nm. При более детальном рассмотрении (см. рис. 2, *b*) в образце можно обнаружить еще гранулированные частицы, аналогичные тем, что имеются в образце на рис. 2, *a*.

Следует отметить, что при увеличении температуры атомизатора морфология анализируемых образцов изменялась. Так, если при температуре испарения металлического цинка 1500°C на микрофотографиях наблюдаются в основном столбикообразные гранулы, то при 2000°C, как правило, присутствуют нанопроволоки, а при 2500°C — появляются в большом количестве нанопластины.

Аналогичная ситуация имела место, когда в качестве испаряемого материала использовали порошкообразный оксид цинка. В этом случае при температуре 2000°C преобладали гранулы, а при температуре атомизации 2500°C на микрофотографиях в большом количестве наблюдались наноиголки и пластинки, и лишь некоторое количество гранул.

Поскольку изображения частиц на микрофотографии перекрываются, то можно заключить, что они расположены слоями, причем заполнение слоев неравномерное, наблюдается образование ансамблей, состоящих из нескольких соприкасающихся частиц.

Результаты элементного рентгеновского анализа синтезируемых при различных температурах структур приведены в табл. 1.



**Рис. 2.** Типичные SEM-изображения ZnO-структур, термически осажденных на кремниевой подложке.

Наиболее близкий к стехиометрическому состав имеет порошок, осаждаемый при термическом распылении металлического цинка при температуре 1500°C, и материал, формируемый при термическом разложении порошка оксида цинка при температуре 2000 и 2500°C. Отклонение от стехиометрии в ZnO наблюдалось при температуре атомизатора как ниже, так и выше указанных. Как видно из табл. 1, синтезируемый оксид цинка характеризуется отклонением от стехиометрии в сторону избытка цинка (недостатка кислорода). Как

известно, избыток цинка в кристаллической решетке обуславливает наличие собственных дефектов типа междоузельных атомов цинка ( $Zn_i$ ) или вакансий кислорода ( $V_O$ ), которые являются донорами, способными к двойной ионизации, а их концентрация задает величину электропроводности неактивированной окиси цинка [13].

Рост наноструктур при термическом испарении может происходить по двум механизмам:

1. пар → жидкость → кристалл (ПЖК);
2. пар → кристалл (ПК).

**Таблица 1.** Результаты элементного анализа осаждаемого материала, отражающие количественное соотношение элементов в образцах

T, °C	Распыляемый материал	Элементный состав, At.%	
		O	Zn
1500	Zn	O	46.10
		Zn	53.90
2000	Zn	O	26.76
		Zn	73.24
2000	ZnO	O	40.86
		Zn	59.14
2500	ZnO	O	40.69
		Zn	59.31
2900	ZnO	O	15.68
		Zn	84.32

В случае развития первого механизма (ПЖК) сначала образуются капли жидкой конденсированной фазы, которые на некоторой стадии роста кристаллизуются, образуя отдельные изолированные частицы, имеющие в большинстве случаев сферическую форму. Затем в процессе дальнейшей конденсации паров происходит рост зародышей, их слияние и образование сплошного слоя. Такой механизм, как правило, реализуется при наличии каталитических частиц. Данный механизм формирования частиц представлен в работах [14,15]. Механизм ПК является безкатализаторным процессом. При этом пар конденсируется непосредственно на подложке, где и происходит рост частиц. Примеры проявления этого механизма можно встретить в работах [16,17].

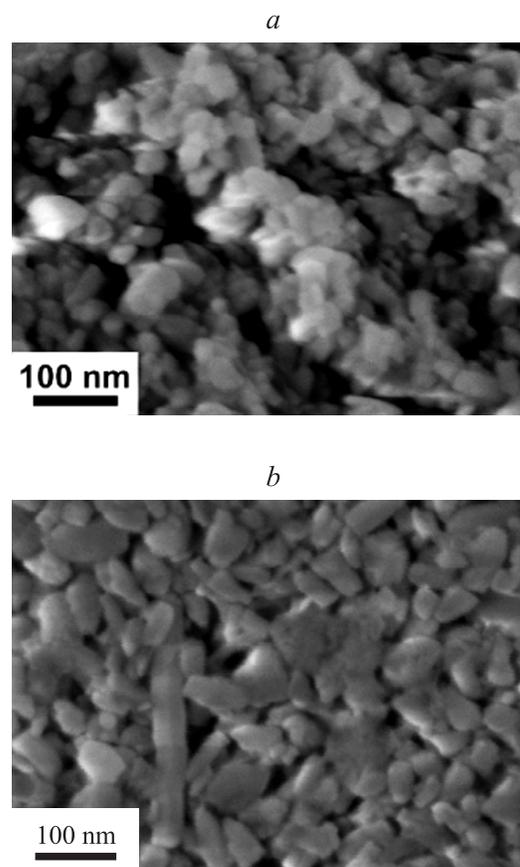
На процесс формирования осаждаемой на подложке структуры оказывают влияние несколько факторов. Однако наиболее существенным, по мнению авторов [18], является температура подложки. В зависимости от ее значения могут реализовываться различные механизмы конденсации, которые в свою очередь определяют свойства осаждаемых структур.

В наших экспериментах подложка, на которую осаждался распыляемый материал, имела комнатную температуру. Это существенно ниже температуры кристаллизации, в результате чего конденсация пара на подложке происходила в условиях заметного переохлаждения. Поскольку в экспериментах не использовался катализатор, то, вероятнее всего, рост наноструктур происходил, как и в работах [16,17], по ПК-механизму. Процесс образования наночастиц можно разделить на две части: нуклеацию и рост. При нагревании графитовой печи атомизатора до температуры испарения цинка образовывались пары вещества, которые вместе с потоком аргона выходили в атмосферу. Атомы вещества, перешедшего в пар, из-за столкновений с атомами инертного газа быстро теряли кинетическую энергию. При этом пары цинка реагировали с кислородом, присутствующим в

атмосфере в газообразном состоянии. Затем пары оксида цинка конденсировались и образовывали зародыши кристаллической решетки ZnO на поверхности подложки. Рост зародышей может происходить в продольном направлении вдоль *c*-оси кристалла, а также в перпендикулярном направлении, кристалл приобретает при этом некоторую огранку.

### Морфология и структура частиц оксида цинка, формируемых электроразрядным способом

SEM-изображения порошков, получаемых в условиях электрического разряда между двумя цинковыми электродами, погруженными в дистиллированную воду, представлены на рис. 3, *a*. Условия электроразрядного синтеза и результаты определения скорости наработки, формы и размера частиц приведены в табл. 2. Для получения порошков синтезированный коллоидный раствор отстаивали до выпадения видимого осадка. Затем коллоид переливали в другую емкость, за исключением нижних 5–10 ml с крупным осадком на дне. Выпаривание коллоидов производилось в течение нескольких часов при температуре 80°C до получения порошка.



**Рис. 3.** SEM-изображения порошков, полученных электроразрядным синтезом в воде в условиях дугового (*a*) и искрового (*b*) разрядов.

Таблица 2. Условия электроразрядного синтеза ZnO

Режим разряда	Электроды	Жидкость	Скорость синтеза, mg/min	Форма и размер частиц, nm
Дуга	Zn:Zn	Дистиллированная вода	31.8	Нанопроволоки: диаметр 10–15 длина 150–200
Искра	Zn:Zn	То же	40.8	Нанопроволоки: диаметр 10 длина 150

Из рис. 3, видно, что исследуемый материал состоит в основном из частиц в форме проволочек (палочек) нанометрового диапазона размеров. По нашим оценкам, длина отдельных частиц достигает 150–200 nm при ширине 10–15 nm. Следует отметить, что образование нанопроволочных структур происходит как в искровом, так и в дуговом разряде.

Свежеприготовленный коллоидный раствор имел темно-серый цвет, который постепенно изменялся на молочно-белый. Так как известно, что цинк не реагирует с водой, следует предположить, что в разряде образовывались атомы и кластеры цинка, которые, вступая в реакцию с растворенным в воде кислородом, образовали оксид цинка (порошок белого цвета):



Реакция (1) может происходить также после испарения рабочей жидкости между неокисленными наночастицами цинка и кислородом воздуха. Такой механизм образования наноструктур ZnO позволяет объяснить не только изменение цвета коллоида в процессе выпаривания, но также и данные рентгеноструктурного анализа. Изменение параметров разряда оказывает слабое влияние на соотношение ZnO:Zn в синтезируемом материале, так как ZnO образуется в основном после окончания разряда и определяется гетерогенными реакциями с кислородом, содержащимся в рабочей жидкости и в окружающей атмосфере.

Для анализа изменения спектров поглощения со временем они были зарегистрированы сразу после проведения экспериментов (свежие растворы), а также через сутки, двое и трое суток после синтеза. Спектры экстинкции коллоидных растворов представлены на рис. 4.

Коллоидные растворы наночастиц имеют широкие полосы поглощения в УФ-области спектра с характерным для полупроводниковых материалов быстрым подъемом поглощения вблизи границы запрещенной зоны. Из сравнения спектров коллоидных растворов наночастиц оксида цинка, синтезированных в искровом и дуговом разрядах переменного тока видно, что в искровом разряде при прочих равных условиях образуется оптически более плотный раствор. Различия в оптической плотности могут быть связаны, прежде всего, с различной концентрацией наночастиц в образцах. Эффективность синтеза наночастиц в искровом разряде переменного

тока выше, чем в дуговом разряде (табл. 3). Другим фактором, оказывающим влияние на разную оптическую плотность растворов, может быть различный компонентный состав наночастиц.

Наблюдаемый со временем более четко выраженный подъем кривой поглощения вблизи края полосы (380 nm) подтверждает высказанное предположение о постепенном доокислении частиц металлического цинка в растворе.

Результаты дифракционного рентгеноструктурного анализа синтезированного материала представлены в

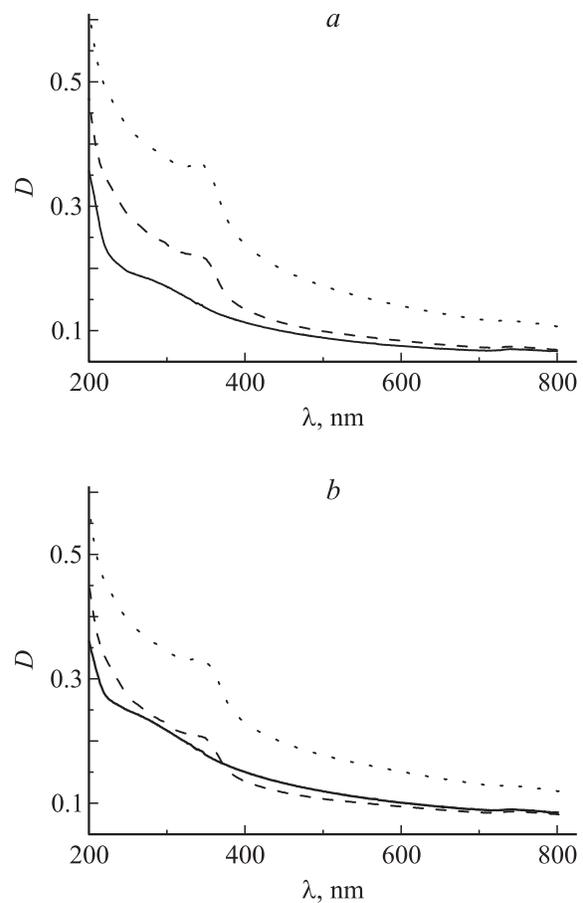


Рис. 4. Спектры экстинкции коллоидных растворов оксида цинка, синтезированных в искровом (a) и дуговом (b) разрядах переменного тока (1 — свежеприготовленный раствор, 2 — через один день, 3 — через три дня).

**Таблица 3.** Данные о составе, размерах кристаллитов и параметрах кристаллической решетки структурных составляющих порошков

№ образца	Состав, vol.%		Размер кристаллитов, nm		Параметры кристаллической решетки, Å		Объем элементарной ячейки, Å <sup>3</sup>	
	ZnO	Zn	ZnO	Zn	ZnO	Zn	ZnO	Zn
А (искра)	65.0	35.0	19	797	$a = 3.25399$ $c = 5.21514$	$a = 2.66743$ $c = 4.95293$	47.822	30.519
В (дуга)	68.2	31.8	22	323	$a = 3.25645$ $c = 5.21892$	$a = 2.66929$ $c = 4.95708$	47.929	30.587

табл. 3. Наличие четких пиков на рентгеновских дифрактограммах (рис. 5) обычно связывается с кристаллической структурой образцов. Аморфная структура проявляется широкими пиками в характерных для исследуемого материала областях. На полученных дифрактограммах (рис. 5) наблюдаются только пики, соответствующие ZnO (гексагональная решетка) и Zn (гексагональная решетка).

Существенным является то, что компонентный состав образцов остается практически неизменным при изменении режима разряда (дуга, искра). Соотношение ZnO:Zn в синтезированных образцах приблизительно равно 2 : 1.

Как следует из дифрактограмм, образцы, синтезированные в разряде между двумя цинковыми электродами, погруженными в воду, состоят из гексагонального ZnO с параметрами решетки  $a = 0.325$  и  $c = 0.521$  nm, которые находятся в хорошем соответствии с данными картотеки JCPDS для ZnO. Измеренное

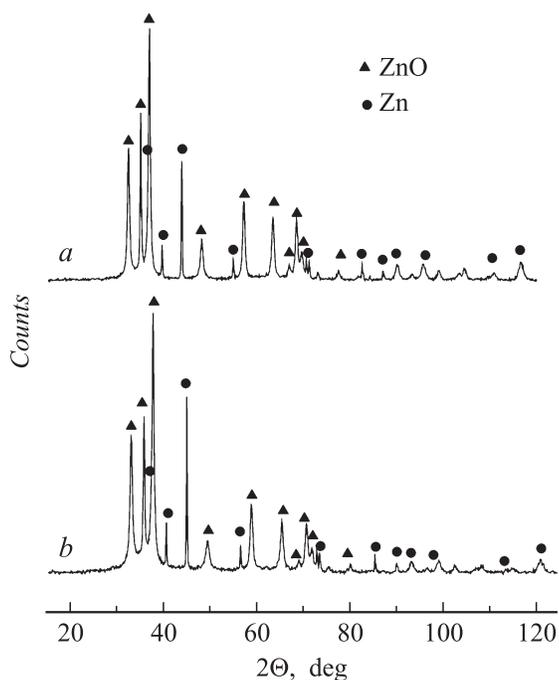
соотношение  $c/a = 1.60$  хорошо согласуется с идеальными плотноупакованными гексагональными структурами ( $c/a = 1.63$ ). Размер кристаллов оценивался по уширению линии с использованием уравнения Шерера (т.е.  $D = 0.89\lambda/(\Delta \cos \theta)$ , где  $D$  — размер кристаллита,  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения,  $\theta$  — угол дифракции,  $\Delta$  — ширина на полувысоте ( $FWHM$ )). С использованием формулы Шерера было определено, что размер кристаллитов оксида цинка, усредненный по пикам, в измеренном интервале углов составляет 19 nm для искрового режима и 22 nm — для дугового. Учет приборного уширения рентгеновских линий выполнялся программным образом путем задания геометрических условий съемки.

## Оптические свойства синтезированных нанопорошков

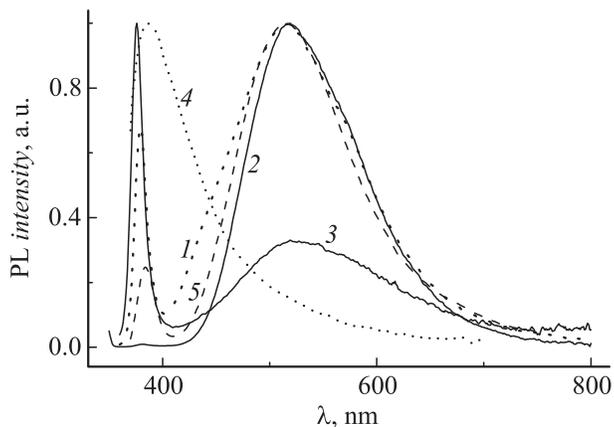
Измерение фотолюминесценции может быть полезным для определения структурных дефектов и примесей в оксидных структурах, поэтому оптические свойства ZnO интенсивно исследуются в последние годы. По литературным данным [9,10,16,19], при комнатной температуре при возбуждении наноструктур оксида цинка наблюдается ультрафиолетовая полоса люминесценции с максимумом вблизи  $\sim 380$  nm и одна или более полос в видимой области спектра.

На рис. 6 приведены спектры люминесценции термически осажденных на кремниевую подложку структур ZnO, а также оксида цинка, синтезированного при электрическом разряде в воде, при комнатной температуре. Для сравнения также приведен спектр люминесценции промышленного порошка (кривая 5). Спектры люминесценции регистрировались при возбуждении на длинах волн в диапазоне 240–400 nm. Как оказалось, наиболее интенсивное свечение порошков наблюдалось под воздействием излучения на длинах волн 270 и 330 nm. Как видно из рисунка, спектр состоит из двух полос: ультрафиолетовой полосы с максимумом при 380 nm и зеленой — с максимумом около 520 nm.

Для образца, приготовленного из промышленного порошка ZnO, в спектре наблюдается относительно слабая ультрафиолетовая полоса (383 nm) и широкая зеленая



**Рис. 5.** Дифрактограммы образцов, полученных в искровом (а) и дуговом (b) режимах.



**Рис. 6.** Спектры люминесценции порошка оксида цинка, осажденного термическим распылением металлического цинка (1), промышленного порошка оксида цинка (2), смеси (3) промышленных порошков ZnO (95%) + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5%) при температуре 2500°C, а также оксида цинка, синтезированного при электрическом разряде в воде (4); 5 — исходный порошок оксида цинка. Люминесценция возбуждалась излучением на длине волны 310 nm.

полоса с максимумом приблизительно на 515 nm. Аналогично для образца, осажденного термическим распылением металлического цинка, ультрафиолетовая полоса с максимумами при 380 nm менее интенсивна, чем длинноволновая. Обратное соотношение интенсивностей указанных полос наблюдалось для образцов, полученных при термическом распылении смеси промышленных порошков оксидов цинка и алюминия. Смесь содержала 5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 6). Таким образом, спектр люминесценции порошков зависит не только от условий синтеза, но и от наличия дополнительно введенных элементов в его состав.

Спектр люминесценции образцов ZnO, синтезированных в электрическом разряде, имеет интенсивную ультрафиолетовую полосу на 380 nm и относительно слабую фиолетовую эмиссию.

Полосу люминесценции в ультрафиолетовой области приписывают рекомбинации свободных экситонов, а полосы, расположенные в длинноволновой области, — рекомбинационному излучению электронно-дырочных пар [9]. Известно, что появление полос в видимой области обусловлено наличием различных точечных дефектов структуры оксида цинка, вызванных внесением примесей либо внутренними дефектами кристаллической решетки, а также внешними факторами влияния, в результате чего формируются рекомбинационные центры. Наиболее часто наблюдаемую зеленую полосу с максимумом в диапазоне 450–550 nm связывают с наличием кислородных вакансий, хотя некоторые другие примеси также могут играть роль. Отжиг порошков в атмосфере кислорода обычно приводит к снижению интенсивности этой полосы и увеличению максимума ультрафиолетового пика [20]. В дополнение к общепри-

нятой гипотезе присутствие на поверхности гидроокиси было интерпретировано как возможная причина слабой ультрафиолетовой и более сильной желто-зеленой люминесценции [21]. Оранжево-красную люминесценцию с максимумом в области 640–650 nm обычно связывают с наличием поверхностных дислокаций или дефектами типа цинковых междоузлий [21].

## Заключение

Таким образом, результаты исследований показали, что методы термического испарения и электроразрядного синтеза позволяют формировать низкоразмерные структуры оксида цинка в газовых и жидких средах как с применением, так и без применения легирующих добавок. Исследованы элементный и фазовый состав, морфология и люминесцентные свойства синтезированных структур. При термическом испарении металлического цинка, порошка его оксида и смеси порошков оксидов цинка и алюминия в потоке инертного газа получены наноструктуры оксида цинка, состоящие из гранул размером 150 nm в длину и 50–80 nm — в ширину и нанопигмент толщиной 30 и длиной 350 nm, а также пластинок толщиной 30 nm и гранями от 100 до 300 nm. Увеличение температуры приводит к изменению морфологии образцов — уменьшается количество гранул и увеличивается число игл и пластинок.

Показано, что как в искровом, так и дуговом разрядах между цинковыми электродами в воде формируются нанопроволочные структуры. Длина отдельных частиц достигает 150–200 nm при ширине 10–15 nm. Определяющее влияние на морфологию и оптические свойства синтезированного материала оказывают процессы, происходящие в коллоидном растворе после прекращения разряда.

Полученные результаты представляют интерес для разработки технологических основ синтеза наноразмерных структур оксида цинка с воспроизводимыми свойствами, а также оксидов и карбидов других металлов с целью создания новых эффективных материалов для микроэлектроники.

Исследования выполнены в рамках проекта БРФ-ФИ (проект № Ф08М-050 „Осаждение наноразмерных структур металлов и их оксидов методом термического испарения в атмосфере инертных газов“) и ГПОФИ „Новые высокоэффективные технологии и оборудование для получения и обработки материалов с использованием концентрированных потоков энергии, ядерных и радиационных воздействий“.

Авторы выражают благодарность Е.И. Мосунову за проведение измерений на рентгеновском дифрактометре, Е.А. Сосновой — за исследование образцов на сканирующем электронном микроскопе, а также А.П. Ступаку — за регистрацию спектров люминесценции.

## Список литературы

- [1] Wang Z.L. // *Materials Today*. 2004. Vol. 7. N 6. P. 26.
- [2] Klingshirn C. // *Phys. Stat. Sol. B*. 2007. Vol. 244. P. 3027.
- [3] Özgür Ü., Alilov Y.I., Liu C. et al. // *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 98. P. 041 301.
- [4] Wagner R.S., Ellis W.C. // *Appl. Phys. Lett.* 1964. Vol. 4. P. 89.
- [5] Haupt M. et al. // *J. Appl. Phys.* 2003. Vol. 93. N 10. P. 6252.
- [6] Radovanovic P.V., Gamelin D.R. // *Phys. Rev. Lett.* 2003. Vol. 91. P. 157 202.
- [7] Satoh M., Tanaka N., Ueda Y., Ohshio S., Saitoh H. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1999. Vol. 38. N 5B.P. L586.
- [8] Chen Y., Bagnall D., Yao T. // *Mater. Sci. Eng. B*. 2000. Vol. 75. P. 190.
- [9] Yao B.D., Chan V.F., Wang N. // *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 81. N 4. P. 757.
- [10] Жерихин А.Н., Худобенко А.И., Вильямс Р.Т. и др. // *Квант. электрон.* 2003. Т. 33. № 11. С. 975.
- [11] Jeong S.-H., Kim B.-S., Lee B.-T. // *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 82. N 16. P. 2625.
- [12] *Химическая энциклопедия*. М.: Сов. энциклопедия, 1955. Т. 5. 380 с.
- [13] Grundman M., von Weckstern H., Pickenhain R., Wemhold S., Chengnui B., Breitenstein O. // *Phys. Rev.* 2004. Vol. 194. P. 47.
- [14] Yuan H.J., Xie S.S., Liu D.F., Yan X.Q., Zhou Z.P., Ci L.J., Wang J.X., Gao Y., Song L., Liu L.F., Zhou W.Y., Wang G. // *J. Crystal Growth*. 2003. Vol. 258. P. 225.
- [15] Shukla S., Venkatachalapathy V., Seal S. // *J. Phys. Chem. B*. 2006. Vol. 110. P. 11 210.
- [16] Umar A., Kim S.H., Suh E.-K., Hahn Y.B. // *Chem. Phys. Lett.* 2007. Vol. 440. P. 110.
- [17] Yuvaraj D., Rao K.N., Barai K. // *Solid State Comm.* 2009. Vol. 149. P. 349.
- [18] Казаков В.Г. // *Соросовский образовательный журнал. Физика*. 1997. № 1. С. 107.
- [19] Ho G.W., Wong A.S.W., Kang D.J., Welland M.E. // *Appl. Phys. A*. 2007. Vol. 86. P. 457.
- [20] Ozerov I., Arab M., Safarov V.I. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2004. Vol. 226. P. 242.
- [21] Djuricic A.B., Leung Y.H., Tam K.H., Hsu Y.F., Ding L., Ge W.K., Zhong Y.C., Wong K.S., Chan W.K., Tam H.L., Cheah K.W., Kwok W.M., Phillips D.L. // *Nanotechnology*. 2007. Vol. 18. P. 095702.