

УДК 535.37

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МИКРО- И НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА ЦИНКА ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ ПРОТОНАМИ И ЭЛЕКТРОНАМИ

© 2019 г. В. В. Нешименко¹, Ли Чундун^{1, *}, М. М. Михайлов²

¹Харбинский политехнический университет, 150001 Харбин, КНР

²Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, 634050 Томск, Россия

*E-mail: lichundong@hit.edu.cn

Поступила в редакцию 12.07.2018 г.

После доработки 12.07.2018 г.

Принята к публикации 12.07.2018 г.

Проведен сравнительный анализ спектров фотолюминесценции в области 3.4–1.8 эВ и рентгеновских фотоэлектронных спектров после облучения протонами и электронами с энергией 100 кэВ микро- и нанопорошков оксида цинка. Установлено синее смещение УФ-полосы люминесценции наночастиц ZnO по сравнению с микрочастицами. Воздействие ионизирующего излучения приводит к тушению полос люминесценции микро- и нанопорошков ZnO, что связано с увеличением концентрации междоузельного кислорода.

Ключевые слова: оксид цинка, наночастицы, фотолюминесценция, облучение.

DOI: 10.1134/S0207352819030156

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время растет интерес к применению коротковолновых светодиодов для диагностирования бортовых систем наноспутников во время полета [1]. Одним из материалов, применяемых для таких устройств, является оксид цинка, обладающий высоким квантовым выходом в коротком диапазоне длин волн. Воздействие ионизирующего излучения может приводить к изменению данных параметров за счет образования радиационных дефектов оказывающих воздействие на электронную подсистему кристаллитов.

Целью данного исследования заключается в проведение сравнительного исследования спектров фотолюминесценции и рентгеновских фотоэлектронных спектров микро- и наноразмерных порошков оксида цинка после воздействия облучения протонов и электронов подпороговых энергий (100 кэВ).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Микро- и нанопорошки оксида цинка имели высокую степень чистоты 99.8%. По данным РЭМ на установке Helios NanoLab 660 средний размер микрочастиц составил 500–900 нм, нанопорошков 30–50 нм (рис. 1). Удельная поверхность, измеренная БЭТ методом на приборе AutoSorb 6 ISA показала, что для микрочастиц она составила порядка 5 м²/г, для нанопорошков – 84 м²/г.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировали в области 360–660 нм спектрографом фирмы Zolix при комнатной температуре. Возбуждение осуществляли He–Cd лазером с длиной волны излучения 325 нм. Регистрацию рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) осуществляли на приборе ESCALAB 250Xi источником рентгеновского AlK_α-излучения мощностью 250 Вт. Облучение осуществляли протонами и электронами при одинаковых условиях: энергия частиц 100 кэВ, флуенс $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, плотностью потока $1 \times 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, в вакууме $5 \times 10^5 \text{ Па}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В спектрах ФЛ (рис. 2) микро- и нанопорошков оксида цинка регистрируются две полосы: одна в УФ-области вблизи 3.1–3.2 эВ, другая – в видимой области, с максимумом вблизи 2.5–2.3 эВ. Полоса в УФ-области обусловлено рекомбинацией свободных А-экситонов, а при низких температурах (10 К) согласно литературным данным [2], на ее профиле может, проявляется до пяти фононных повторов. Как было показано в работах [3, 4], полоса в видимой области обусловлена широким спектром испускания фотонов с различных уровней запрещенной зоны, связанных с собственными точечными дефектами: V_O – вакансии кислорода (2.56–2.46 эВ), V_{Zn} – вакансии цинка (2.32–2.26 эВ),

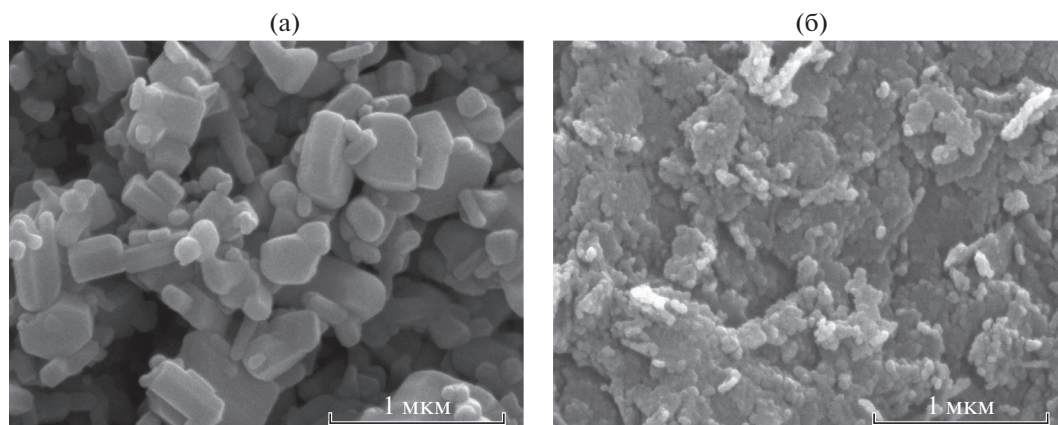


Рис. 1. Морфология поверхности микро- (а) и нанопорошков (б) оксида цинка.

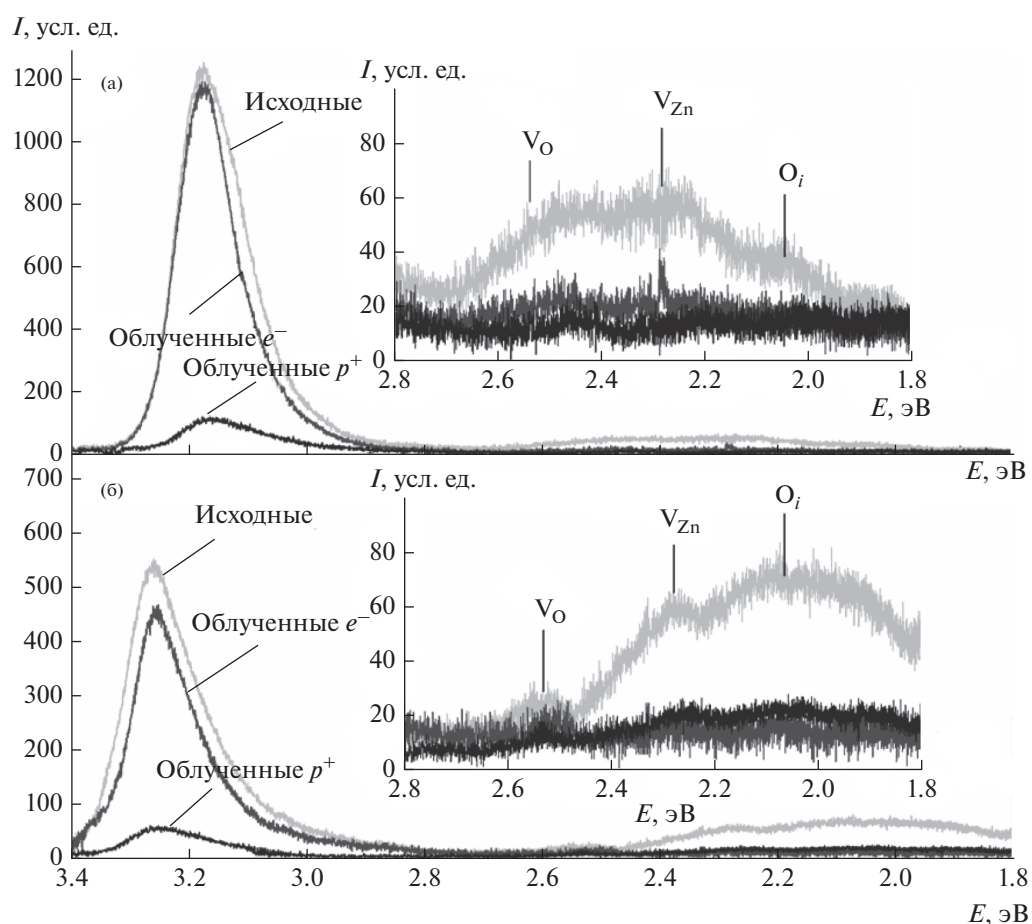


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции микро- (а) и нанопорошков (б) оксида цинка до и после облучения протонами и электронами с $E = 100$ кэВ и $\Phi = 5 \times 10^{15}$ см $^{-2}$.

O_i — междузельный кислород или O_{Zn} — кислород в позиции цинка (2.26–1.8 эВ).

Различия между спектрами ФЛ микропорошков оксида цинка от нанопорошков заключаются в высокой интенсивности полосы экситонного

излучения для микрочастиц. Регистрируется смещение УФ-полосы от 3.179 эВ (390 нм) для микропорошков до 3.25 эВ (381 нм) для наночастиц. Для нанопорошков интенсивность этой полосы меньше на 56% по сравнению с интенсивностью микропорошка.

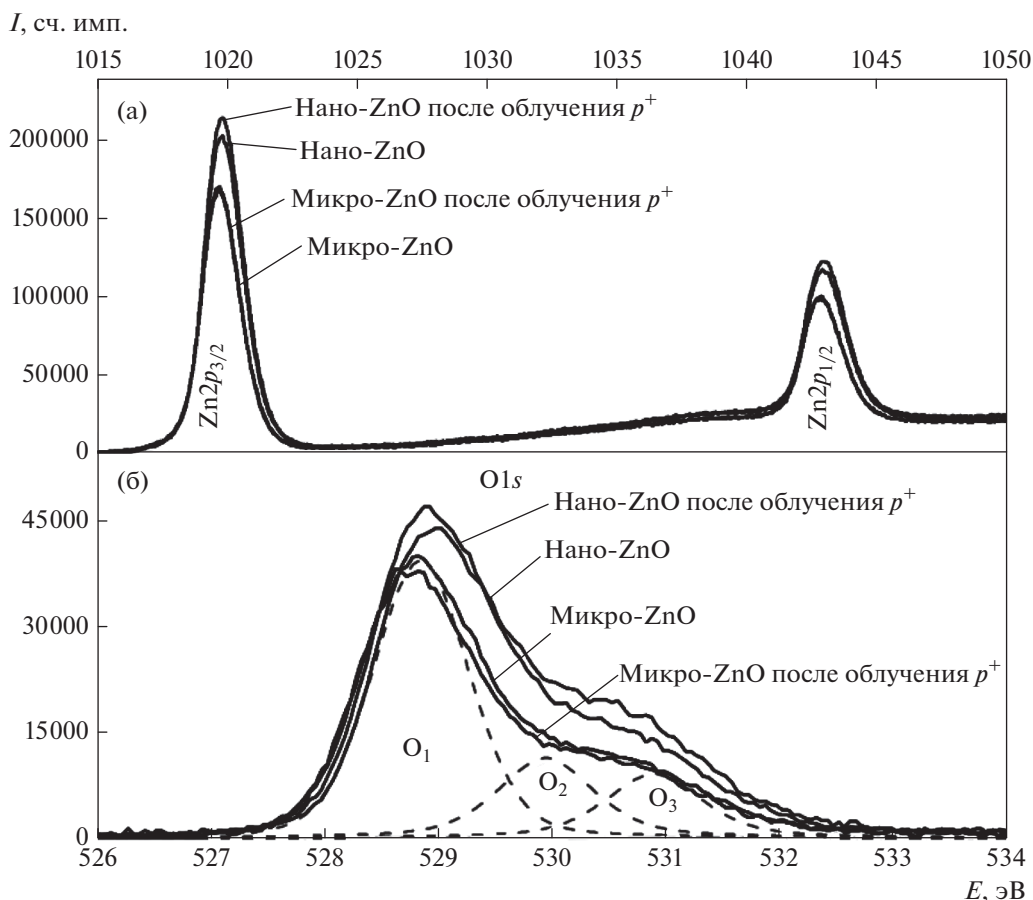


Рис. 3. Рентгеновские фотоэлектронные спектры $Zn2p$ (а) и $O1s$ (б) для микро- и нанопорошков оксида цинка до и после облучения протонами с $E = 100$ кэВ и $\Phi = 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

Низкая интенсивность экситонной полосы в наночастицах связана с малым временем жизни экситона и его рассеянием на поверхности наночастицы, что может быть обусловлено изменением квантовых состояний, зависящих от размера частиц. В этом случае происходит захват экситона локализованными поверхностными состояниями. Более того, высокая степень нестехиометричности по кислороду, которая характерна для оксидных наночастиц, может также играть существенную роль в рекомбинации экситонов.

Полоса поглощения в видимой области, так называемая “зеленая” полоса испускания, которая присутствуют в спектрах, как микропорошков оксида цинка, так и нанопорошков, имеет различную интенсивность и профиль в зависимости от типа частиц. Положение этой полосы для нанопорошков смещено в сторону малых энергии фотонов, что может быть обусловлено высокой концентрацией междуузельного кислорода O_i или кислорода в положении цинка O_{Zn} в кристаллической решетке наночастиц оксида цинка. Высокая интенсивность видимой полосы ФЛ для

микропорошков связана с вакансиями кислорода V_O и вакансиями цинка V_{Zn} [3–5].

После облучения протонами и электронами интенсивность спектров ФЛ существенно уменьшается. Экситонная полоса при облучении электронами уменьшается по сравнению со спектрами необлученного образца на несколько процентов, тогда как полоса испускания в видимой области уменьшается на 70% для микропорошка и 85% для нанопорошка. Облучение протонами приводит к существенному тушению люминесценции, интенсивность УФ-полосы уменьшается на 99% для микропорошка и на 90% для нанопорошка, видимая полоса уменьшается на 80% для микропорошка и 74% для нанопорошка. Аналогичные явления концентрационного тушения были зарегистрированы в работе [6]. Такой эффект обусловлен концентрационным тушением, состоящим в рассеянии излучения квантов на радиационных дефектах, которые одновременно являются центры поглощения и испускания фотонов. Из этого следует, что концентрация дефектов при облучении возрастает.

Для оценки влияния облучения и размерного эффекта на химические состояния оксида цинка, исследовали РФЭС в диапазонах энергии характерных для полос $Zn2p$ и $O1s$ (рис. 3). Спектры $Zn2p$ содержат два симметричных пика, соответствующих энергии связи при 1020.8 эВ ($Zn 2p_{3/2}$) и 1042.8 эВ ($Zn2p_{1/2}$), что указывает на наличие только одного валентного состояния Zn, связанно с количеством междоузельного цинка [7]. При переходе зерен ZnO от микронных размеров к нано регистрируется увеличение интенсивность обоих пиков. В то время как облучение протонами не приводит к столь значительному увеличению интенсивности этих пиков (после облучения электронами РФЭС имеют малые отличия с исходными образцами и не представлены на рис. 1).

Спектры $O1s$ могут быть описаны тремя гауссовыми кривыми (рис. 3б): вблизи 528.9 эВ (обозначенные как O_1), 529.9 эВ (O_2) и 530.9 эВ (O_3), относятся, соответственно, к ионам O_2 в решетке ZnO, ионам O_2' , расположенных в областях с недостатком кислорода (вблизи дефектов Zn, и V_O) [8–10]. Пик O_3 , связанный с хемосорбированным молекулярным кислородом O_2 и гидроксильными группами на поверхности ZnO, такими как адсорбированный CO_2 , H_2O или O_2 [8–10]. Поэтому изменения в области под этими пиками до и после облучения могут быть сопоставлены с химическими состояниями кислорода на поверхности микро- и нанопорошков ZnO. В полученных РФЭС после воздействия протонами регистрируется увеличение интенсивности пиков: O_1 , O_2 и O_3 . Также увеличение интенсивность этих пиков характерно и для наночастиц. Полоса O_1 для нанопорошков увеличивается по сравнению с микропорошками на 8%, полосы O_2 и O_3 – на 25%. Эффект в увеличении их интенсивности от воздействия протонами для микропорошков составляет около 5%, для нанопорошков – 7%.

Таким образом, размер частиц, может оказывать существенный эффект на концентрацию дефектов по сравнению с воздействием ионизирующих излучений малых энергий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований показали, что воздействие протонов или электронов с энергией 100 кэВ приводит к тушению УФ- и видимой полос фотolumинесценции как для микро-, так и для наночастиц оксида цинка. Установлено влияние размера частиц на спектры фотolumинесценции, в частности, смещение пиков УФ-полосы, и изменение интенсивности полосы в видимой области спектра, которая обусловлена различной концентрацией вакансий кислорода, цинка, а также междоузельного кислорода, что было подтверждено по рентгеновским фотоэлектронным спектрам.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Проекта № 11275054 Национального фонда естественных наук Китая, Проекта № 2015DFR50400 Международной научно-технической программы сотрудничества Китая, Проекта № 1.4539.2017/8.9 Министерства образования и науки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saraf S., Buchman S., Balakrishnan K., Lui C.Y. et al. // Classical and Quantum Gravity. 2016. V. 33. P. 245004.
2. Teke A., Özgür Ü., Doğan S., Gu X., Morkoç H., Nemeth B., Nause J., Everitt H.O. // Physical Review B: Condensed Matter. 2004. V. 70. P. 195207(1–10).
3. Mikhailov M.M., Neshchimenko V.V., Li C., Ye B.J. // J. Lumin. 2010. V. 130. P. 1671.
4. Lv J., Li C. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. P. 232114(1–5).
5. Hsieh P.-T., Chen Y.-C., Kao K.-S., Wang C.-M. // Applied Physics A. 2008. V. 90. P. 317.
6. Tonon C., Duvignacq C., Teyssedre G., Dinguirard M. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. V. 34. P. 124.
7. Ben Amor S., Jacquet M., Fioux P., Nardin M. // Applied Surface Science. 2009. V. 255. P. 5052.
8. Chen M., Wang X., Yu Y.H., Pei Z.L., Bai X.D., Sun C., Huang R.F., Wen L.S. // Appl. Surf. Sci. 2000. V. 158. P. 134.
9. Major S., Kumar S., Bhatnagar M., Chopra K.L. // Appl. Phys. Lett. 1986. V. 49. P. 394–396.
10. Ahmad Mashkoor, Rafi-ud-Din, Pan Caofeng, Zhu Jing // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 2560.

Photoluminescence of Zinc Oxide Micro- and Nanopowders after Protons and Electrons Exposure

V. V. Neshchimenko, Li Chundong, M. M. Mikhailov

Photoluminescence spectra in the 3.4–1.8 eV region and X-ray photoelectron spectra of zinc oxide micro- and nanopowders were analyzed before and after protons and electrons exposure. It was found that the blue shift of the UV luminescence band is typically for ZnO nanoparticles compared with the microparticles. The ionizing radiation leads to quenching of the luminescence bands of micro- and nanopowders ZnO, which is associated with an increase in the concentration of interstitial oxygen.

Keywords: zinc oxide, nanoparticles, photoluminescence, irradiation.