

Влияние условий синтеза порошкообразного оксида цинка на его фотолюминесцентные свойства

Т. И. Гоглидзе, И. В. Дементьев, В. Г. Суринов, В. С. Фещенко, В. И. Чукита

Представлены экспериментальные результаты по применению микроволнового излучения при синтезе порошкообразного оксида цинка ZnO и исследованию фотолюминесцентных свойств синтезированных порошков. Проведено сравнение характеристик излучательных свойств порошков с аналогичными характеристиками образцов ZnO, полученных методами химического и гидротермального осаждения. Показаны технологические преимущества предлагаемого метода и стабилизирующее воздействие отжига на параметры порошкообразных материалов, в частности, на их фотолюминесцентные свойства.

Ключевые слова: люминесценция, оксид цинка, микроволновое излучение, синтез.

Ссылка: Гоглидзе Т. И., Дементьев И. В., Суринов В. Г., Фещенко В. С., Чукита В. И. // Прикладная физика. 2020. № 4. С. 57.

Reference: T. I. Goglidze, I. V. Dement'ev, V. G. Surinov, V. S. Feshchenko, and V. I. Chukita, Prikl. Fiz., No. 4, 57 (2020).

Введение

Микроволновое излучение в последние 20–30 лет нашло широкое применение в различных областях технологии синтеза органических и неорганических материалов, например, в химическом синтезе и фармакологии. Особенно эффективно применение этого метода на начальном этапе синтеза и исследований материалов, когда необходимо получить исследуемый материал в виде проб для прове-

дения экспресс-анализа физико-химических свойств, определить перспективу его практического применения и т. п. [1–4].

В настоящее время в промышленности, науке и медицине широко используется микроволновое излучение (МВИ) с частотой 2,45 ГГц. При воздействии МВИ на водные растворы происходит передача им энергии за счет переориентации диполей растворителя (воды) и перемещением в нем ионов растворенного вещества [1, 2], причем нагрев раствора происходит по всему объёму. Следует также отметить, что эффективное поглощение МВИ данной частоты происходит в слое воды толщиной порядка 1,5 см.

Промышленностью ряда стран выпускаются МВИ-установки для синтеза и обработки широкого круга материалов, включая полупроводниковые и многокомпонентные оксиды [1]. Но, как показывает практика, после определенных технических манипуляций появляется возможность проводить первичный синтез оксидов, используя даже бытовые микроволновые печи [3, 4].

С учетом сказанного, представляет определенный научный и практический инте-

Гоглидзе Татьяна Ираклиевна¹, н.с.
Дементьев Игорь Витальевич¹, в.н.с., к.ф.-м.н.
Суринов Виктор Георгиевич¹, зав. каф., к.ф.-м.н.
Фещенко Валерий Сергеевич², нач. лаб., д.т.н.
Чукита Виталий Исакович¹, ст. преподаватель/
¹ Приднестровский государственный университет им. Т. Г. Шевченко.
Молдова, MD-3300, Тирасполь, ул. 25 Октября, 128.
E-mail: surinov47@mail.ru
² ООО «Производственно-технологический центр «УралАлмазИнвест».
Россия, 121108, Москва, ул. Ивана Франко, 4.
E-mail: feshchenko@mail.ru

Статья поступила в редакцию 21 июля 2020

рес сравнить свойства полученных таким образом оксидов с образцами оксидов, полученных традиционными методами, в т. ч. методами химического и гидротермального осаждения.

Целью данной работы являлось проведение синтеза порошкообразного оксида цинка ZnO под действием микроволнового излучения и исследование фотолюминесцентных свойств синтезированных порошков, включая сравнение их излучательных свойств с подобными характеристиками порошков ZnO, полученных методами химического и гидротермального осаждения.

Интерес именно к порошкам ZnO связан с тем, что они широко используются в науке, технике и медицине. Особенно велик их вклад в электронику и сенсорную аппаратуру. Поэтому расширение возможностей управления свойствами порошков ZnO представляет важную и перспективную задачу.

Заметим, что гидротермальный метод (ГТМ) широко применяется для синтеза порошка оксида цинка с наноразмерными частицами [5]. Примененный нами метод является аналогом ГТМ, но с той разницей, что реакция химического осаждения материала из водного раствора осуществляется под воздействием микроволнового излучения. При этом применение МВИ позволяет значительно ускорить процесс синтеза порошков, а также характеризуется незначительным энергопотреблением [1].

Эксперимент

В нашем случае для проведения синтеза были созданы контейнеры из фторопласта, позволяющие проводить синтез в замкнутых объемах (см. рис. 1).

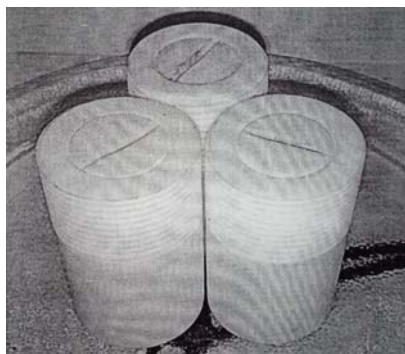


Рис. 1. Фторопластовые контейнеры для синтеза порошков оксида цинка при воздействии МВИ.

Для эффективного использования микроволнового излучения внутренний диаметр контейнеров равнялся 20 мм при высоте 40 мм. В качестве источника МВИ применялась микроволновая печь марки Samsung с регулируемой мощностью до 800 Вт и с вращающимся поддоном. Наличие трех контейнеров позволяло одновременно проводить опыты с тремя объемами исходных растворов.

Температура синтеза измерялась косвенным методом по температуре воды в контрольном кварцевом стакане с точностью до 1 градуса ртутным термометром после выключения печи по окончании синтеза.

Синтез проводился в определенной последовательности. Например, водные 0,05М-растворы азотнокислого цинка $Zn(NO_3)_2$ и уротропина $C_6H_{12}N_4$ в соотношении 1:1 наливались в контейнеры необходимыми объемами, герметизировались и помещались в микроволновую печь. После обработки МВИ в течение 2÷5 минут контейнеры извлекались из печи и остывали до комнатной температуры.

Полученный порошок отделялся центрифугированием, промывался дистиллированной водой и сушился при комнатной температуре до полного высыхания (до эффекта пыления).

Оценка температуры воды в контрольном контейнере при нагреве МВИ мощностью порядка 120 Вт в течение 2 минут составила 90 ± 5 °С. Используя это значение температуры и варьируя объемы растворов от 5 до 30 мл, на основании рекомендаций, приводимых в работах [6, 7], была рассчитана зависимость давления в контейнере от объема реакционной смеси. Результаты представлены на рис. 2.

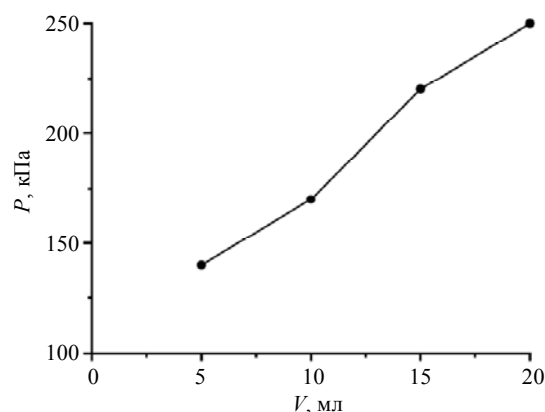


Рис. 2. Зависимость давления пара в контейнере от объема реакционной смеси.

Увеличение давления с ростом объема раствора обусловлено увеличением объема насыщенного пара в замкнутом контейнере. Следует также отметить, что увеличение давления приводит к росту температуры раствора, которая может превысить 100 °С [7].

Результаты эксперимента и обсуждение

Исследование спектров фотолюминесценции порошкообразных материалов, полученных гидротермально-микроволновым методом из раствора уксуснокислого цинка и гидроксида натрия, выявило, что спектральные распределения их фотолюминесценции различаются и зависят от технологии синтеза.

На рис. 3 представлены спектры фотолюминесценции порошков ZnO, полученных при разных объемах реакционной смеси в контейнере.

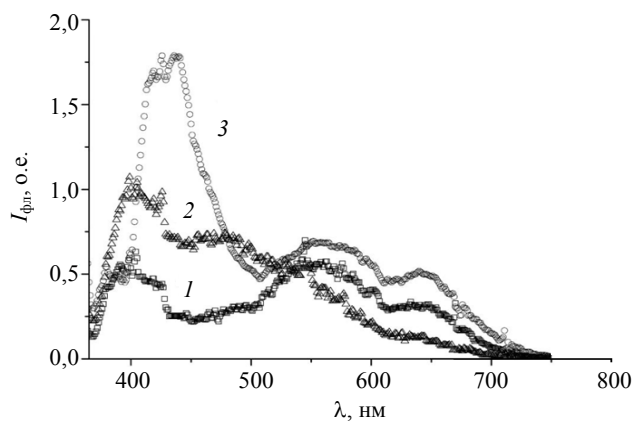


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции при $T = 300\text{ K}$ порошков ZnO, полученных в различных объемах реакционной смеси в контейнере. Кривая 1 – $V = 5\text{ мл}$; кр. 2. – $V = 10\text{ мл}$; кр. 3 – $V = 20\text{ мл}$.

Как видно из графиков, с увеличением объема реакционной смеси (и с увеличением давления в реакторе, см. рис. 2) наблюдается возрастание фотолюминесценции в коротковолновой области. Отметим, что время синтеза для получения оксида цинка составляло не более 5 минут при температуре, близкой к 100 °С.

Область спектрального распределения фотолюминесценции располагается в интервале от 350 до 750 нм. Наблюдается характерная для оксида цинка краевая фотолюминес-

ценция в районе 380÷450 нм [8], желтозеленая область свечения 500÷600 нм, обусловленное вакансиями кислорода, и незначительное красное свечение в диапазоне 600÷700 нм.

Согласно литературным данным [1, 4, 9], эффективным методом обработки наноматериалов является микроволновый отжиг. Подобная обработка изменяет некоторые физические свойства материала, например, плотность и структуру. В наших экспериментах были проведены исследования по влиянию микроволнового отжига на фотолюминесцентные свойства порошков ZnO, синтезированных химическим и ГТМ методами.

На рис. 4 представлены спектральные характеристики фотолюминесценции порошков, полученных из водного раствора азотнокислого цинка $Zn(NO_3)_2$ и уротропина до и после микроволновой обработки.

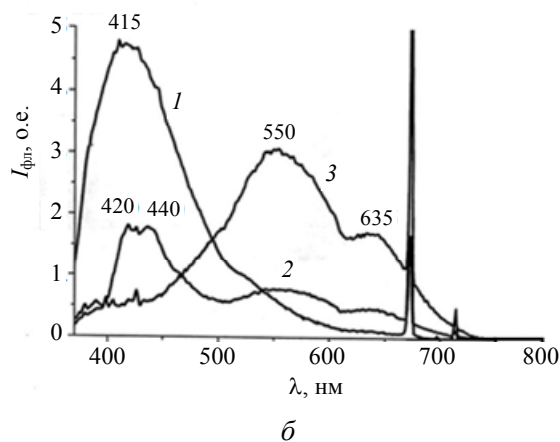
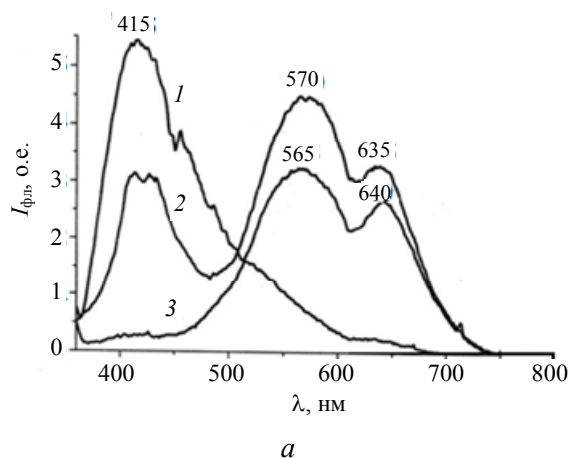


Рис. 4. Спектральное распределение фотолюминесценции порошка ZnO при разных температурах T до и после микроволновой обработки: а) $T = 77\text{ K}$, б) $T = 300\text{ K}$.

Измерения, проведенные при 300 К и 77 К, показывают наличие фотолюминесценции в сине-зеленой области для порошков, полученных гидротермальным методом (график 1), и максимальной люминесценцией в диапазоне 500÷650 нм для порошков, полученных методом химического осаждения в течение 1,5 часов (графики 2 и 3). Отжиг химически осажденных порошков микроволновым излучением мощностью 600 Вт в течение 10 минут приводит к изменению спектра, а именно, к возрастанию фотолюминесценции в районе 415 нм (график 2), что не наблюдалось в порошках без микроволновой обработки (график 3).

Для модификации люминесцентных, магнитных, фотохимических и других свойств полупроводников широко используются 3d-металлы [8, 10]. Особенный интерес вызывают соединения ZnO: Mn, так как изучение его спектра люминесценции позволяет делать выводы о структуре энергетического спектра кристалла. Это позволит разработать эффективные технологии получения современных материалов электротехнического назначения с расширенными эксплуатационными свойствами [10]. Кроме того, с точки зрения технологии легирования полупроводников, вызывает интерес влияние микроволнового отжига на поведение легирующей примеси в процессе легирования нанопорошков.

Спектры люминесценции порошков оксида цинка, полученных химическим методом и легированных Mn (0,03 %) представлены на рис. 5. Как видно из графика 1, до обработки образцов микроволновым излучением спектр фотолюминесценции порошков легированного оксида цинка имеет более или менее равномерный характер и простирается от 370 до 700 нм. После микроволновой обработки в спектре фотолюминесценции (график 2) наблюдается узкий максимум излучения в районе 380 нм и гашение «зеленой полосы» с максимумом 565 нм. Гашение «зеленой полосы» происходит за счет раскислительного действия атомов Mn^{+3} на вакансии кислорода, обуславливающими рекомбинационное излучение в диапазоне 500÷580 нм в оксиде цинка [8]. Это говорит о встраивании легирующей примеси в кристаллическую решётку микро-частиц после микроволнового отжига [8].

Заметим, что пик фотолюминесценции, наблюдаемый в районе 380 нм, характерен для экситонной люминесценции [8]. Сам факт наблюдения этого пика при комнатной температуре говорит о том, что под воздействием микроволнового излучения уменьшилось количество поверхностных дефектов микро-частиц, из которых состоит нанопорошок. По расположению пика можно судить о размере частиц, а по его уширению – о количестве частиц одинакового размера [11]. При этом видно, что и разброс частиц по размерам небольшой, так как пик достаточно острый. Об этом, также как и о среднем размере частиц, более точно можно будет сказать после прямых оптических измерений. Тем не менее, существование этого пика позволяет теперь разрабатывать методы экспресс-контроля во время производства нанопорошков ZnO, легированных марганцем.

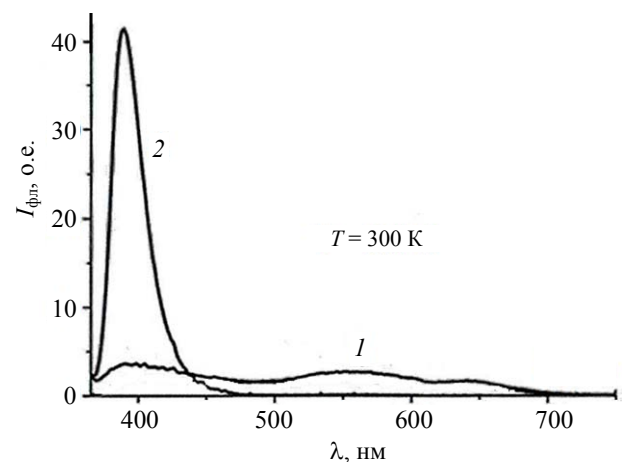


Рис. 5. Спектральное распределение фотолюминесценции порошка ZnO:Mn, 1 – до микроволновой обработки, 2 – после микроволновой обработки.

Заключение

Проведенное сравнение различных методов получения порошков оксида цинка с наноразмерными частицами указывает на то, что примененный гидротермально-микроволновой метод позволяет ускоренно (в течение 5 минут) получать необходимое количество материала для проведения экспресс-измерений синтезированных порошков.

Микроволновый отжиг приводит к стабилизации параметров порошкообразных ма-

териалов оксида цинка и улучшению их фотолуминесцентных свойств. Показано, что отжиг химически осажденных порошков микроволновым излучением приводит к возрастанию фотолуминесценции в районе 415 нм, что никогда не наблюдалось в порошках без микроволновой обработки.

Обнаружено, что после микроволновой обработки порошков оксида цинка, полученных химическим методом, на спектральных характеристиках наблюдается узкий максимум излучения с длиной волны 380 нм, характерной для экситонной люминесценции, и гашение «зеленой полосы» в диапазоне 500÷580 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васнецов А. С., Третьяков Ю. Д. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 5. С. 435.

2. Шапорев А. С., Загоржевский В. В., Полежаева О. С., Иванов В. К., Баранчиков А. Е. // Альтернативная энергетика и экология. 2007. Т. 45. № 1. С. 44.

3. Кингстон Г. М., Джесси Л. Б. Пробоподготовка в микроволновых печах. – М.: Мир, 1991.

4. Каримов Э. Х., Даминев Р. Р., Касьянова Л. З., Каримов Э. Х. // Фундаментальные исследования. 2013. Т. 4. № 4. С. 801.

5. Литвин Б. Р., Пополитов В. П. Гидротермальный синтез неорганических соединений. – М.: Наука, 1984.

6. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Наука, 1972.

7. Шагапов В. Ш., Юмагулова Ю. А. // Вестник УГАТУ (УФА). 2012. Т. 17. № 1 (54). С. 68.

8. Кузьмина И. П., Никитенко В. А. Окись цинка. Получение и оптические свойства. – М.: Наука, 1984.

9. Павленко А. В., Подденежный Е. Н., Бойко А. А. // Вестник ГГТУ им. О. Х. Сухого. 2011. № 3. С. 45.

10. Соколов В. И., Груздев Н. Б., Важенин В. А., Фокин А. В., Дружинин А. В. // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. № 5. С. 817.

11. Батаев М. Н., Философов Н. Г., Серов А. Ю., Агекян В. Ф., Mohrain С., Кочерешко В. П. // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. № 12. С. 2450.

PACS: 33.50.-Dq; 81.20.-n

Influence of conditions for the synthesis of powdered zinc oxide on its photoluminescent properties

*T. I. Goglidze¹, I. V. Dement'ev¹, V. G. Surinov¹, V. S. Feshchenko²,
and V. I. Chukita¹*

¹T. G. Shevchenko Dniester State University
128, 25 of October st., Tiraspol, MD-3300, Moldova

Production-Technological Center «UralAlmazInvest», Ltd.
4, Ivan Franko st., Moscow, 121108, Russia

Received July 21, 2020

Experimental results on the use of microwave radiation in the synthesis of powdered zinc oxide (ZnO) and the study of photoluminescent properties of synthesized powders are presented. The characteristics of light emission properties of powders with similar characteristics of ZnO obtained by chemical and hydrothermal deposition are compared. The technological advantages of the proposed method and the stabilizing effect of annealing on the parameters of powdery materials, in particular, their photoluminescent properties, are shown.

Keywords: luminescence, microwave radiation, synthesis, zinc oxide.

REFERENCES

1. A. S. Vanetsev and Yu. D. Tretyakov, *Russian Chemical Reviews* **76** (5), 397 (2007).
2. A. S. Shaporev, V. V. Zakorzhevskiy, O. S. Polezhaeva, V. K. Ivanov, and A. E. Baranchikov, *Alternativnaya Energetika i Ekologiya* **45** (1), 44 (2007).
3. H. M. Kingston and L. B. Jassie, *Introduction to Microwave Sample Preparation, Theory and Practice* (ACS Professional Reference Book, American Chemical Society, Washington DC, 1988; MIR, Moscow, 1991).
4. O. Kh. Karimov, R. R. Daminev, L. Z. Kasianova, and E. Kh. Karimov, *Fundamentalnye issledovaniya* **4** (4), 801 (2013).
5. B. R. Litvin and V. P. Popolitov, *Hydrothermal synthesis of inorganic compounds* (Nauka, Moscow, 1984) [in Russian].
6. N. B. Vargaftik, *Handbook of thermophysical properties of gases and liquids*. (Nauka, Moscow, 1972) [in Russian].
7. V. Sh. Shagapov and Yu. A. Yumagulova, *Vestnik UGATU* **17** (1), 68 (2012).
8. I. P. Kuzmina and V. A. Nikitenko, *Zinc oxide. Its manufacturing and optical properties*. (Nauka, Moscow, 1984) [in Russian].
9. A. V. Pavlenko, E. N. Poddenezhny, and A. A. Boyko, *Vestnik GGTU im. O.Kh. Sukhogo*, No. 3, 45 (2011).
10. V. I. Sokolov, N. B. Gruzdev, V. A. Vazhenin, A. V. Fokin, and A.V. Druzhinin, *Physics of the Solid State* **61**, 702 (2019).
11. M. N. Bataev, N. G. Filosofov, A. Yu. Serov, V. F. Agekyan, C. Morhain, and V. P. Kochereshko, *Physics of the Solid State* **60**, 2628 (2018).