

**ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВ ZnO:Ag,  
ПОЛУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ  
ВОДНОГО РАСТВОРА**

*Татьяна ГОГЛИДЗЕ<sup>1</sup>, Евгений ГОНЧАРЕНКО<sup>2</sup>,*

*Игорь ДЕМЕНТЬЕВ<sup>1</sup>, Наталья НЕДЕОГЛО<sup>1</sup>,*

*Татьяна ЮРЬЕВА<sup>1</sup>, Дмитрий НЕДЕОГЛО<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *Молдавский государственный университет*

<sup>2</sup> *Institutul Național pentru Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației,*

*Măgurele, Ilfov, România*

**CZU: 535.37:621.382**

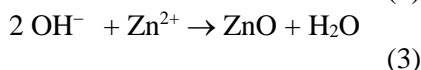
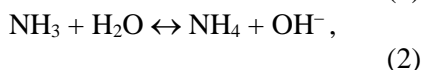
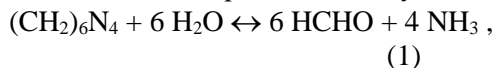
**[nedeoglo\\_d@yahoo.com](mailto:nedeoglo_d@yahoo.com)**

Широкозонное соединение ZnO вызывает большой интерес как с точки зрения исследования его излучательных свойств, так и практического использования в оптоэлектронике и солнечной энергетике [1]. Будучи оптически прозрачным в широком диапазоне длин волн, оксид цинка используется для создания высоко-эффективных светоизлучающих приборов, работающих в ультрафиолетовой (УФ) и голубой областях спектра, УФ фильтров, солнечных элементов, тонкопленочных транзисторов, сенсорных устройств [1-3].

Хорошо известно, что для кристаллов ZnO характерны полосы излучения в области края фундаментального поглощения (370-390 нм), фиолетовая полоса излучения, локализованная в окрестности длин волн (396-410 нм) и три широкие полосы видимого излучения: «зеленая» (500-530 нм), «желто-оранжевая» (590-620 нм) и «красная» (700-780 нм) [4].

Нами анализировалось эволюция спектров фотолюминесценции (ФЛ) низкоразмерных порошков ZnO:Ag в зависимости от концентрации легирующей примеси и длины волны возбуждающего лазерного излучения. Высокодисперсные порошки оксида цинка синтезировались методом химического осаждения из водного раствора. В качестве основных компонентов синтеза использовались 0,05 М растворы шестиводного нитрата цинка и уротропина (гексаметилентетрамина, НМТА) в соотношении 1:1.

Образование ZnO в растворе, включающем нитрат цинка в качестве  $Zn^{2+}$  прекурсора и уротропин, происходит в результате следующих химических реакций между  $Zn(NO_3)_2$  и HMТА [5]:



Гидроксидные ионы, образующиеся при разложении HMТА, реагируют с  $Zn^{2+}$  и образуют ZnO.

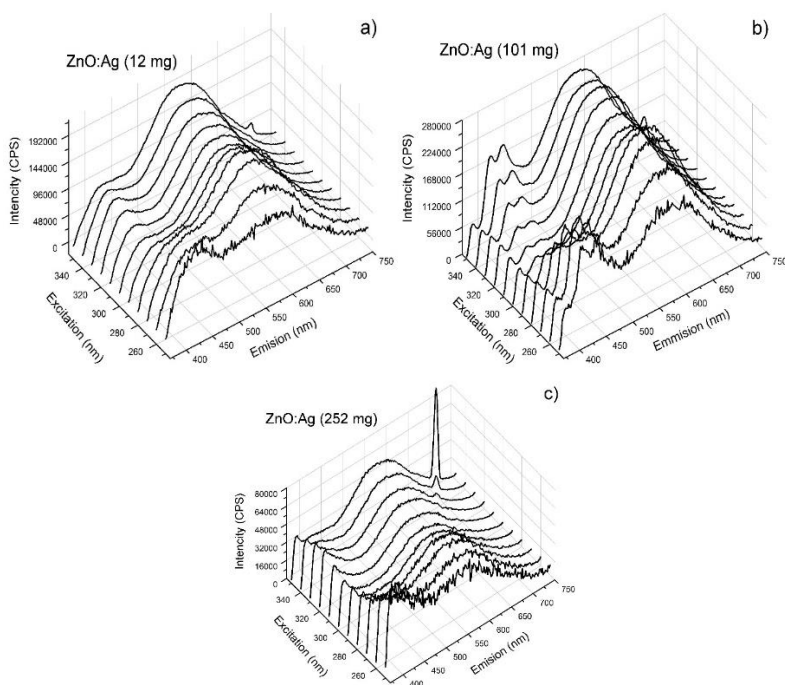


Рис. 1. Спектры ФЛ порошков ZnO:Ag с содержанием серебра 12 мг (а), 101 мг (б), 252 мг (с).  $\lambda_{возб} = (250 - 350)$  нм.  $T = 300$  К.

Легирующая примесь серебра вводилась в исходный раствор перед началом синтеза в виде соли азотной кислоты в количестве 12, 102 и 252 мг. Химическое осаждение оксида цинка проводилось при непрерывном перемешивании с использованием магнитной мешалки в режиме двухэтапного нагрева. На первом этапе температура реакционной смеси достигала 48-50°C. Длительность этапа составляла 1 час. На втором этапе температура повышалась до 78-80°C, и в этих условиях синтез продолжался в течение 2 часов. По окончании синтеза на дне реактора оседал выпавший в осадок оксид цинка, который далее охлаждался, многократно промывался в дистиллированной воде и высушивался.

При комнатной температуре исследованы спектры ФЛ порошков ZnO:Ag в интервале длин волн от 380 до 750 нм при возбуждении УФ излучением с длиной волны от 250 до 350 нм. На рис.1 представлена эволюция спектров ФЛ для образцов ZnO:Ag с различным содержанием серебра в зависимости от длины волны возбуждающего излучения. Как видно из рисунка, спектры ФЛ состоят в основном из двух полос: коротковолновой в области (400-450) нм и широкой длинноволновой в области (560-600) нм. Детальный анализ природы центров и механизма коротковолнового фиолетового излучения, выполненный в [4], позволяет заключить, что эта полоса обусловлена рекомбинацией носителей заряда в пределах донорно-акцепторных пар (ДАП). Мелкими донорами могут быть элементы III группы в узлах цинковой подрешетки ( $Al_{Zn}$ ,  $Ga_{Zn}$ ,  $In_{Zn}$ ). В качестве акцепторов могут быть вакансии цинка ( $V_{Zn}$ ),  $Ag_{Zn}$  либо ассоциаты типа ( $Al_{Zn}V_{Zn}$ ,  $Ga_{Zn}V_{Zn}$ ,  $In_{Zn}V_{Zn}$ ). В формировании полосы длинноволнового желто-оранжевого излучения определенную роль играют фоновые примеси щелочных металлов Li и Na, с участием которых формируются ДАП-центры свечения [5]. Переходы электронов на данные центры из зоны проводимости или мелких доноров, близко расположенных к этим центрам, ответственны за полосы при 575 нм (Na-ДАП) и 615 нм (Li-ДАП) [6, 7].

Обращает на себя внимание отношение интенсивности в максимуме полосы длинноволнового излучения к интенсивности коротковолновой полосы в зависимости от длины волны возбуждающего излучения (рис. 2).

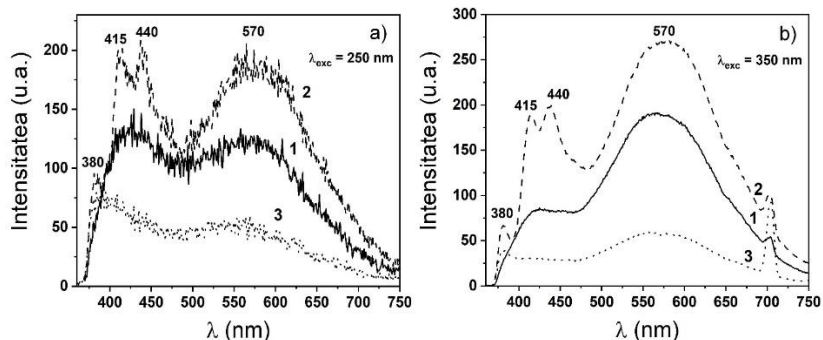


Рис. 2. Влияние длины волны возбуждающего излучения на спектры ФЛ порошков ZnO:Ag:  
а) 250 нм; б) 350 нм. Содержание Ag в образцах, мг: 1 – 12; 2 – 102; 3 – 252.  $T = 300$  К.

При больших энергиях этого излучения (рис. 2 а) интенсивность полосы коротковолнового излучения преобладает над интенсивностью длинноволнового излучения. По мере уменьшения энергии возбуждающего излучения (рис. 2 б) доминирующей по интенсивности становится длинноволновая полоса ФЛ. Это является проявлением эффекта самопоглощения фиолетового излучения, рассмотренного нами в тонких слоях ZnO [8]. С уменьшением энергии возбуждающего излучения (рис. 2 б) генерация квантов коротковолнового излучения происходит на большей глубине, и энергия этого излучения частично поглощается в самом кристалле, возбуждая центры длинноволнового излучения.

Структура спектров ФЛ исследованных образцов ZnO:Ag претерпевает незначительные изменения, в основном в коротковолновой области, в зависимости от концентрации легирующей примеси серебра (рис. 2). Интенсивность наблюдаемых полос ФЛ с увеличением содержания Ag сначала возрастает, а затем резко

уменьшается. По-видимому, это обусловлено эффектом концентрационного гашения интенсивности полос ФЛ, т.е. присутствие Ag снижает эффективность люминесценции в исследованной области длин волн. Этот результат требует дополнительного более детального исследования с использованием большего набора образцов с последовательным изменением концентрации легирующей примеси серебра.

#### ***Литература:***

1. ÖZGÜR, Ü., ALILOV, Ya.I., LIU, C., TEKE, A., RESHCHIKOV, M.A., et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. In: *J. Appl. Phys.*, 2005, vol. 98, 041301.
2. ZHONG LIN WANG. Nanostructures of zinc oxide. In: *Materials Today*, 2004, vol.7, pp.26-33.
3. LINCOT, D. Electrodeposition of semiconductors. In: *Thin Solid Films*, 2005, vol. 487, pp.40-48.
4. КУЗЬМИНА, И.П., НИКИТЕНКО, В.А. *Окись цинка. Получение и оптические свойства*. Москва: Наука, 1984.
5. SCHMIDT-MENDE, L., MacMANUS-DRISCOLL, J.L. ZnO – nanostructures, defects, and devices. În: *Materials Today*, 2007, vol. 10, pp.40-48.
6. MOLLWO, E., ZWINGEL, D. ESR and luminescence of trapped hole centers in ZnO and SnO<sub>2</sub>. In: *J. Luminescence*, 1976, vol. 12/13, pp. 441-445.
7. CAVENETT, B.C. Optically detected magnetic resonance (O.D.M.R.) investigations of recombination processes in semiconductors. In: *Advances in Physics*, 1981, vol.30, pp. 475-538.
8. GOGLIDZE, T.I., DEMENTIEV, I.V., COVAL, A.V., GONCEARENCO, E.P., NEDEOGLO, N.D., NEDEOGLO, D.D. Self- absorption of violet radiation in ZnO thin films produced on ZnSe crystal surfaces by isovalent substitution method. In: *J. Luminescence*, 2018, vol.197, pp.396-398.

*Cercetările au fost realizate în cadrul proiectului de Stat 20.80009.5007.12*