

Б.К. Котлярчук¹, І.Ф. Миронюк³, Д.І. Попович^{1,2}, А.С. Середницький¹

Одержання нанопорошкових окисних матеріалів та дослідження їх люмінесцентних властивостей

¹Інститут прикладних проблем механіки і математики імені Ярослава Підстригача вул. Наукова 3б, м. Львів, 79601, Україна, E-mail: porovych@iapmm.lviv.ua

²Національний університет "Львівська політехніка" вул. С.Бандери, 12, м. Львів, 79000, Україна

³Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна

У роботі запропоновано спосіб одержання складних нанопорошкових матеріалів та бар'єрних структур на їх основі методом імпульсного лазерного реактивного випромінювання металічних мішеней матеріалів. Це дає змогу ефективно продукувати нанопорошок із середньгеометричним діаметром до 5-10 нм і питомою поверхнею більше 80-190 м²/г при продуктивності до 50 г/год. Проведені дослідження фотолюмінесцентних властивостей нанопорошкових матеріалів ZnO і TiO₂ (в т.ч. після лазерного відпалу) з метою вивчення можливості створення на їх базі газових сенсорів. Вивчено вплив адсорбції молекулярних газів O₂, H₂ і CO на зміну інтенсивності фотолюмінесценції нанопорошкового ZnO. На основі проведених досліджень запропоновано спосіб детектування розпізнавання та оцінки концентрації газу в аналізованому середовищі. З метою підвищення селективності методу пропонується аналізувати радикало-рекомбінаційне люмінесцентне свічення, спектральні характеристики якого визначаються заданим поверхневим станом гранул нанопорошку та хімічним складом аналізованого газу.

Ключові слова: нанопорошкові оксиди, люмінесценція, лазерний відпал, газові сенсори.

Стаття поступила до редакції 13.03.2006; прийнята до друку 15.06.2006.

Нанопорошкові окисні матеріали останнім часом привертають особливу увагу дослідників із-за можливості створення на їх базі різноманітних пристроїв (в т.ч. для фотоніки) [1].

У роботі проведені дослідження фотолюмінесцентних властивостей нанопорошкових матеріалів ZnO і TiO₂ з метою вивчення можливості створення на їх базі газових сенсорів. Вибрані нами матеріали є добрими люмінофорами і здатні адсорбувати більшість газів. Як відомо, процеси адсорбції пов'язані з електронними переходами на поверхні матеріалу, а це призводить до різноманітних ефектів в люмінесценції [2]. Ці процеси особливо яскраво виражені в нанопорошкових (d = 30-40 нм) матеріалах, що мають велику ефективну поверхню.

Для збудження і ресстрації фотолюмінесценції була змонтована типічна установка з використанням подвійного монохроматора ДМР-4. Збудження проводилося з допомогою ртутної лампи ДРТ-240 зі світлофільтром УФС-2. Лазерна обробка нанопорошкового матеріалу проводилася на повітрі в процесі інтенсивного перемішування з допомогою вібраційного механізму.

Відомо ряд способів одержання нанопорошків [3,4] в тому числі з допомогою CO₂ – лазера при

випаровуванні мішеней окислів металів [5]. Однак, у згаданому методі відсутній дозований контроль тиску і складу реактивного газу, що не дає змоги формувати при цьому складні нанопорошкові матеріали та бар'єрні структури на їх основі при випаровуванні металічних мішеней. До того ж для випаровування переважно прозорих мішеней окислів металів необхідно використовувати CO₂- чи ексимерні лазери, що обмежує використання для цього доступних і дешевих твердотільних потужних лазерів, які працюють у видимій чи ближній інфрачервоній областях спектру.

Нами запропоновано спосіб одержання нанопорошкових матеріалів та бар'єрних структур на їх основі методом імпульсного лазерного реактивного випаровування мішеней матеріалів, що може бути ефективно використано для продукування нанопорошків.

В запропонованому нами способі процес імпульсного лазерного випаровування матеріалу мішені та формування, відповідно, поряд з паровою фазою мікрокрапельної фракції здійснюється з допомогою YAG:Nd³⁺ - лазера ($\lambda = 1,06$ мкм, $\tau = 10^{-7} \div 10^{-5}$ с, $q = 10^6 \div 5 \cdot 10^7$ Вт/см²) у напрямленому потоці при атмосферному тиску

суміші реактивного (O_2) й інертного (He, Ar) газів у заданій пропорції ($P_{O_2} : P_{He} = 0.1 \div 0.4$), яку скеровують паралельно випаровуваній мішені (рис. 1). Направлений з допомогою вентилятора з заданою швидкістю потік (10-30 м/хв) суміші газів

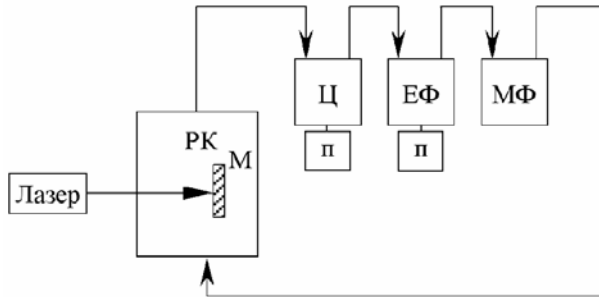


Рис. 1. Блок-схема установки для одержання нанопорошків (РК – реакційна камера, М – мішень, Ц – циклон, ЕФ – електричні фільтри, МФ – механічні фільтри, П – збір порошку).

забезпечує перенесення і сепарацію порошку з подальшим його збором на виході з реакційної камери з допомогою спеціального циклону і фільтрів. Шляхом регулювання парціального тиску (P_{O_2}) реактивного газу забезпечується повне або часткове (приповерхневе) окислення нанопорошку і створення, відповідно, складного нанопорошкового матеріалу або бар'єрних структур на його основі типу метал-напівпровідник (напр. Zn-ZnO при випаровуванні Zn – мішені в кисневому середовищі). Такі бар'єрні структури типу Шоткі-переходів

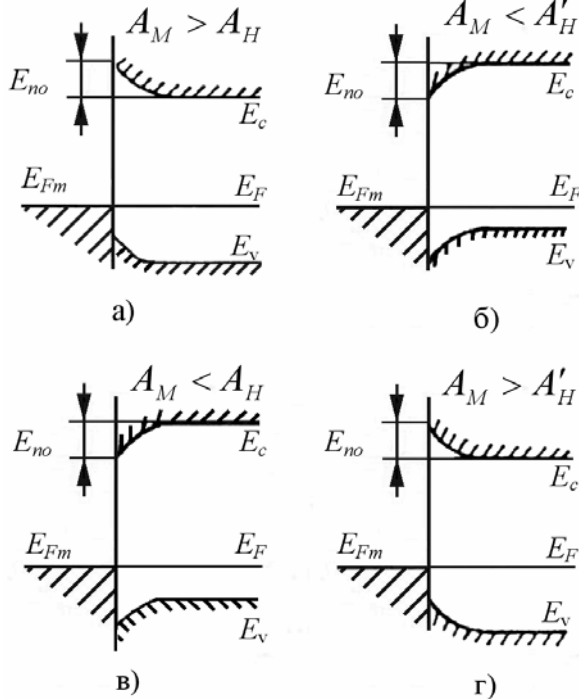


Рис. 2. Утворення збіднених (а,б) і збагачених (в, г) шарів при контакті металу з напівпровідником n-типу (а, в) і р-типу (б, г) (A_M, A_H, A'_H - роботи виходу з металу і напівпровідника n- і р-типу відповідно).

зумовлюють виникнення контактного поля в системі переходу з відповідною зміною при цьому електронного стану. На рис.2 зображені енергетичні діаграми контакту метал-напівпровідник.

У випадку контакту напівпровідника n-типу з металом, коли співвідношення їх робіт виходу $A_H < A_M$, концентрація електронів в приповерхневій області $n(x) = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{\Pi}(x)}{k \cdot T}\right)$, де n_0 – рівноважна

концентрація електронів в об'ємі напівпровідника, E_{Π} – величина потенціального бар'єру [6]. Якщо $A_M < A_H$, то концентрація електронів в приконтактній області напівпровідника збільшується, стає рівною

$n(x) = n_0 \cdot \exp\left(\frac{E_{\Pi}(x)}{k \cdot T}\right)$ і приконтактний шар

напівпровідника стає збагаченим. У випадку контакту металу з напівпровідником p-типу збіднений шар утворюється при $A_M < A_H$, а збагачений при $A_M > A_H$. Товщина збідненого

шару $d_n = \left(\frac{2 \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot E_{\Pi 0}}{n \cdot e^2}\right)^{1/2}$, де $E_{\Pi} = A_M - A_H$. Тобто,

глибина проникнення контактного поля в напівпровідник тим менша, чим менша різниця робіт виходу металу і напівпровідника і більша концентрація носіїв заряду в напівпровіднику.

Збіднення або збагачення електронами зони провідності приповерхневого шару гранул сприяє зміні, зокрема, інтенсивності поверхневої компоненти люмінесценції. А тому, шляхом зміни хімічного складу приповерхневого шару та його концентрації носіїв заряду і типу провідності, можна цілеспрямовано модифікувати електронні властивості нанопорошкового матеріалу.

Використання запропонованого нами способу дає змогу ефективно продукувати нанопорошкові матеріали складних сполук та бар'єрні структури на їх основі (типу Шоткі переходів) із середньгеометричним діаметром до $5 \div 10$ нм і питомою поверхнею більше $80 \div 190$ м²/г при продуктивності до 50 г/год.

Нами проведені роботи по вивченню впливу адсорбції молекулярних газів O_2 , H_2 і CO на зміну інтенсивності фотолюмінесценції нанопорошкового ZnO (рис. 3). Як було встановлено [7], напуск O_2 в

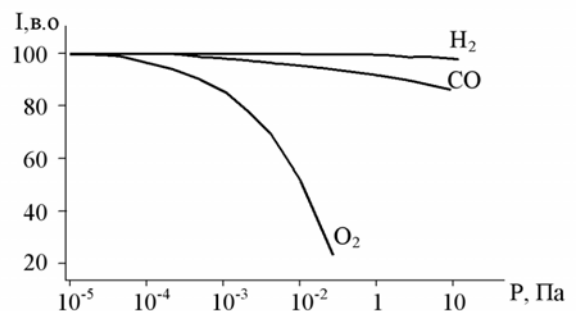


Рис. 3. Залежність інтенсивності (I) фотолюмінесценції нанопорошкового ZnO від тиску газу (P) у реакційній камері.

реакційну камеру ($P_{O_2} = 10^{-5}-10^2$ Па) веде до багатократного гасіння інтенсивності люмінесценції. При цьому має місце відновлення свічення при введенні в камеру додатково газу CO. Адсорбція тільки газу CO має незначний вплив на люмінесценцію. Очевидно, кисень з атмосфери адсорбується на поверхні гранул, що призводить до збіднення електронами зони провідності приповерхневого шару і, відповідно, сприяє зменшенню інтенсивності поверхневої компоненти люмінесценції (рис. 4). Аналіз одержаних спектральних характеристик фотолюмінесценції

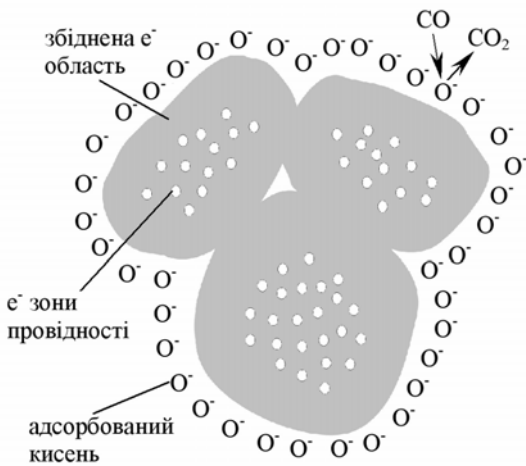
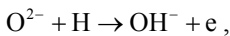
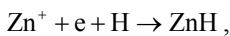


Рис. 4. Схема адсорбції кисню на нанопорошках.

нанопорошкового ZnO до і після введення газу O_2 свідчить про більш складний механізм гасіння люмінесценції при адсорбції кисню. Згідно з даними роботи [8], можливими центрами хемосорбції атомів водню на ZnO є граткові іони кисню з утворенням OH – груп і додаткових електронів в зоні провідності за реакцією



що може зумовлювати ріст інтенсивності люмінесценції. З іншого боку, центрами адсорбції можуть бути міжвузлові іони цинку з протіканням реакції



що призводить до падіння інтенсивності люмінесценції. Тобто, в залежності від природи центру адсорбції, має місце формування двох типів поверхневих станів, одне з яких є донором, а інше акцептором електронів, що, очевидно, і визначає характер зміни інтенсивності свічення ZnO в атмосфері водню.

Спостережувана жовто-оранжева смуга випромінювання нанопорошкового ZnO (рис.5 крива 1), зумовлена надлишком кисню [9], явно неелементарна, що, ймовірно, пов'язано з наявністю в матеріалі різних, але близьких за структурою центрів свічення. Від'ємно заряджена цинкова вакансія може локалізуватися поблизу тих чи інших позитивно заряджених дефектів кристалічної ґратки ZnO, формуючи декілька різних за складом центрів

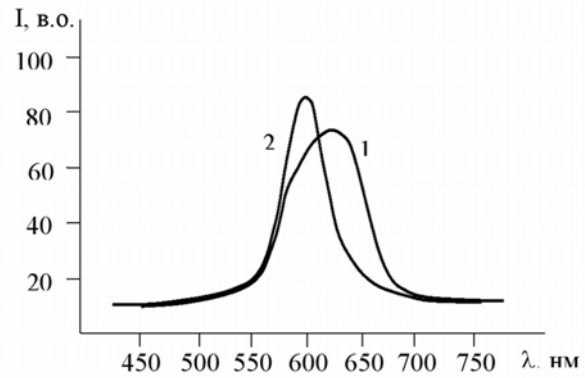


Рис. 5. Спектри фотолюмінесценції нанопорошкового ZnO (1 – до лазерного відпалу, 2 – після лазерного відпалу).

свічення. Зсув смуги випромінювання нанопорошкового ZnO після лазерного відпалу ($\tau_i = 10$ нс, $\lambda = 1,06$ мкм, $E = 0,2$ Дж / см²) (рис. 5 крива 2), очевидно, і є результатом перерозподілу інтенсивностей елементарних смуг, що складають складну жовто-оранжеву смугу.

Для нанопорошкових TiO2 (анатазна та рутилова фази) має місце широка смуга фотолюмінесцентного свічення у видимій області ($\lambda = 420-650$ нм) (рис.6) яка, визначається вакансіями кисню (OVs) та поверхневими дефектами [10]. Спостережувані максимуми співпадають з пастками захоплення, які для анатазної фази ідентифікуються з OVs розташованими на 0,8 і 0,5 еВ нижче зони провідності. Виявлено, що імпульсний лазерний відпал ($\tau_i = 15$ нс, $\lambda = 1,06$ мкм, $E_i = 0.17$ Дж / см²) дає змогу модифікувати люмінесцентні властивості нанопорошкового TiO2 шляхом зміни його власнодефектної структури.

На основі проведених досліджень нами було запропоновано спосіб детектування, розпізнавання та оцінки концентрації газу в аналізованому середовищі. З метою максимального використання поверхневої компоненти люмінесценції у запропонованому способі аналізують радикало-рекомбінаційне свічення, спектральні характеристики якого визначаються заданим поверхневим станом гранул нанопорошку та хімічним складом аналізованого газу. Реєстрацію газів здійснюють шляхом аналізу спектральних характеристик радикало-рекомбінаційної люмінесценції нанопорошкового матеріалу (зокрема ZnO), що знаходиться в газовому середовищі в процесі високочастотного збудження і розкладу аналізованого газу на радикали.

Характерною особливістю спектрів радикало-рекомбінаційної люмінесценції є те, що крім основних смуг свічення, що належать даному люмінофору, спостерігаються додаткові смуги, які не залежать від природи активатора гранул люмінофору [11]. Додаткові смуги зумовлені, з одного боку, поверхневими центрами випромінювальної рекомбінації, а, з другого, – хемілюмінесценцією в газовій фазі.

Якщо один з рекомбінаційних центрів знаходиться в газовій фазі, а другий фізично адсорбований на поверхні гранули, то між ними має місце реакція рекомбінації з утворенням молекули, що знаходиться в збудженому стані. При переході в основний стан ця молекула випромінює фотон з заданою енергією, що реєструється як люмінесцентне випромінювання в газовій фазі. Величина енергії рекомбінації, достатня для збудження люмінесценції, визначається складом газу і для H_2 , наприклад,

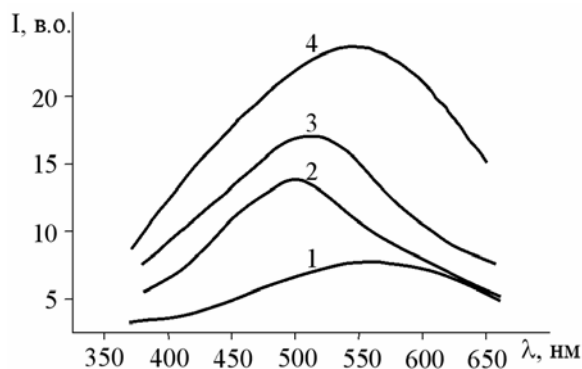


Рис. 6. Спектри фотолюмінесценції нанопорошкового TiO_2 . 1 – TiO_2 (рутил), 2 – TiO_2 (анатаз), 3 – TiO_2 (анатаз) після лазерного відпалу, 4 – TiO_2 (рутил) після лазерного відпалу).

складає 4,48 eV, для CO – 5,1 eV і т.д. [12], що забезпечує достатнє збудження люмінесценції. Гранули кристалофосфору, у цьому випадку виступають як посередники, оскільки випромінювання світла відбувається у газовій фазі поблизу їх поверхні. Тобто, спектральне положення таких смуг люмінесценції визначається тільки природою радикалів газу і не залежить від природи самого люмінофору, що дає змогу ідентифікувати газове середовище. Інтенсивність свічення радикало-рекомбінаційної люмінесценції є пропорційною тиску газового середовища, що дозволяє, відповідно, оцінювати його величину. Для спостереження помітної радикало-рекомбінаційної люмінесценції, в першу чергу, необхідний добрий безпосередній контакт поверхні люмінофору з рекомбінуючими

атомами і радикалами, що забезпечується високою ефективною поверхнею нанопорошкового матеріалу та високим ступенем розпаду на атоми та радикали при високочастотному збудженні. При цьому повинна бути також реалізована висока каталітична активність поверхні до рекомбінації вільних атомів і радикалів, що суттєво визначає ймовірність такої рекомбінації. А тому, доцільно додатково використовувати високоефективні каталізатори.

Висновки

Запропоновано спосіб одержання складних нанопорошкових матеріалів та бар'єрних структур на їх основі методом імпульсного лазерного реактивного випаровування металічних мішеней матеріалів. Метод дає змогу ефективно продукувати нанопорошок із середньгеометричним діаметром до 5-10 нм і питомою поверхнею більше $80-190 \text{ м}^2/\text{г}$ при продуктивності до 50 г/год. Проведені дослідження фотолюмінесцентних властивостей нанопорошкових матеріалів ZnO і TiO_2 (в т.ч. після лазерного відпалу) з метою вивчення можливості створення на їх базі газових сенсорів. Вивчено вплив адсорбції молекулярних газів O_2 , H_2 і CO на зміну інтенсивності фотолюмінесценції нанопорошкового ZnO . На основі проведених досліджень запропоновано люмінесцентний спосіб детектування розпізнавання та оцінки концентрації газу в аналізованому середовищі. З метою підвищення селективності методу пропонується аналізувати радикало-рекомбінаційне люмінесцентне свічення, спектральні характеристики якого визначаються заданим поверхневим станом гранул нанопорошку та хімічним складом аналізованого газу.

Котлярчук Б. К. – кандидат фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник;

Миронюк І. Ф. – доктор хімічних наук, професор, проректор з наукової роботи;

Попович Д.І. – кандидат фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник

Середняцький А.С. – інженер I категорії.

- [1] Fan Zhiyong, Lu Jia G. Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **5**(10), pp. 1561-1573 (2005)
- [2] В.А. Соколов, А.Н. Горбань. *Люмінесценція и адсорбція*. Наука, М. 187 с. (1969).
- [3] Oskam, Gerko, Poot, Felipe. Synthesis of ZnO and TiO_2 nanoparticles // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **37**(3), pp. 157-160 (2006)
- [4] Chen Xiaobo, Mao Samuel S. Synthesis of Titanium Dioxide (TiO_2) Nanomaterials // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **6**(4), pp. 906-925 (2006)
- [5] G. Michel, E. Muller, Ch. Oestreich, G. Staupendahl, K. Henneberg. Ultrafine ZrO_2 Powder by Laser Evaporation: Preparation and Properties // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, **27**(7), pp. 345-349 (2004).
- [6] О.В. Митрофанов, Б.М. Симонов, Л.А. Коледов. *Физические основы функционирования изделий микроэлектроники*. Выш. Шк., М. 168 с. (1987).
- [7] Б.К. Котлярчук, І.Ф. Миронюк, Д.І. Попович, А.С. Середняцький. Вивчення люмінесцентних властивостей нанопорошкових окисних матеріалів // *Матеріали X Міжн. конференції МКФТТТ-Х*, 16-21.05.2005р. Івано-Франківськ, Т.ІІ, ст.74-75, (2005).

- [8] Э.Е. Гутман, А.И. Лившиц, И.А. Мясников. Природа центров адсорбции атомов водорода на окиси цинка // *ФТТ*, **19**(10), ст. 3146-3148 (1977).
- [9] Ю.М. Гербштейн, Я.М. Зеликин. О природе центров желто-оранжевой люминесценции окиси цинка // *Оптика и спектроскопия*, **27**(3), ст.515-516 (1969).
- [10] Y. Lei, L.D.Zhang. Fabrication, characterization, and photoluminescence properties of highly ordered TiO₂ nanowire arrays // *J.Mater.Res.*, **16**(4), pp.1138-1144 (2001).
- [11] Ф.Ф. Волькенштейн, А.Н. Горбань, А.В. Соколов. *Радикало-рекомбинационная люминесценция полупроводников*. Наука, М. 278 с. (1976).
- [12] *Справочник химика*. Т.1, Госхимиздат, М. 436 с. (1963).

В.К. Kotlyarchuk¹, І.Ф. Myronyuk³, Д.І. Popovych^{1,2}, А.С. Serednytski¹

Synthesis of Oxide Nanopowder Materials and Research of Their Luminescent Properties

¹*Institute of Applied Problems of Mechanics and Mathematics NASU, 3b, Naukova Str., Lviv 79060, Ukraine, E-mail: popovych@iapmm.lviv.ua*

²*National University "Lvivska Polytechnika", Bendera Str. 12, Lviv, 79013, Ukraine*

³*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University, 57, Shevjhchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

In the paper the method of producing of complex nanopowder materials and barrier structures on their basis by means of pulse laser reactive evaporation of metal targets is offered. It enables to effectively produce nanopowders with mean geometrical diameter up to 5-10 nm and specific surface more than 80-190 m²/g at productivity up to 50 g/h. The carried out researches of photoluminescent properties of nanopowder materials ZnO and TiO₂ (after laser annealing including) with the purpose of studying the opportunity of creation on their base a gas sensor. The influence of adsorption of molecular gases O₂, H₂, and CO on change of intensity of photoluminescence of nanopowder ZnO is investigated. On the basis of the carried out researches the method for detection, recognition and estimation of gas concentration in the analyzed environment is proposed. With the purpose of increasing the selectivity of the method it is offered to analyze the radical-recombination luminescence, which spectral characteristics are determined by the given superficial condition of granules of nanopowder and chemical structure of the analyzed gas.