

Б.К. Остафійчук<sup>1</sup>, В.М. Жировецький<sup>2</sup>, Б.К. Котлярчук<sup>2</sup>, М.І. Мойса<sup>2</sup>,  
Д.І. Попович<sup>2,3</sup>, А.С. Середницький<sup>2</sup>

## Дослідження процесів формування нанопорошкового ZnO та його властивості

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57,  
м. Івано-Франківськ, 76000, Україна

<sup>2</sup>Інститут прикладних проблем механіки і математики імені Ярослава Підстригала, вул. Наукова 3б, м. Львів, 79601,  
Україна, E-mail: [popovych@iapmm.lviv.ua](mailto:popovych@iapmm.lviv.ua)

<sup>3</sup>Національний університет "Львівська політехніка", вул. С.Бандери, 12, м. Львів, 79000, Україна

У роботі представлено результати досліджень аналізу механізму формування нанопорошкового ZnO, одержаного з допомогою імпульсної лазерної реактивної технології ( $\lambda_i = 1,06$  мкм,  $\tau_i = (0.12 - 500) \cdot 10^{-6}$  с). Одержані якісні і кількісні характеристики дисперсного і хімічного складів та структурні параметри сформованого нанопорошкового ZnO в залежності від енергії випаровуючого лазерного імпульсу, його тривалості та тиску газу в реакційній камері. Проведені експериментальні дослідження особливостей фотолюмінесценції як вихідного нанопорошкового ZnO ( $d \sim 40 \div 60$  нм), так і легованого домішками Zn, Cu, Mn, Al, Ti, Cr, V ( $\sim 1-2$  ат.%). Для вихідного ZnO при кімнатній температурі спостерігалась інтенсивна ультрафіолетова ( $\lambda_{\max} = 385$  нм, УФЛ) та жовто-оранжева люмінесценції ( $\lambda_{\max} = 605$  нм, ЖОЛ) і слабе випромінювання в зеленій області спектру ( $\lambda_{\max} = 515$  нм, ЗЛ). Легування оксиду цинку Al, Mn і V веде до помітного підвищення інтенсивності як ЖОЛ так і ЗЛ, що може бути ефективно використано для підвищення чутливості реєстрації газів.

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

*Стаття поступила до редакції 28.06.2008; прийнята до друку 15.09.2008.*

Оксид цинку – широкозонний напівпровідниковий матеріал (ширина забороненої зони  $E_g = 3,37$  eV) інтерес до якого, останнім часом, особливо зріс у зв'язку з тим, що цей матеріал розглядається як один із найбільш перспективних як для створення світловипромінювальних структур і лазерів, так і для газових сенсорів [1]. Як відомо, процеси адсорбції газів пов'язані з електронними переходами на поверхні матеріалу, а це призводить до різноманітних ефектів в люмінесценції [2] і ці процеси особливо яскраво виражені в нанопорошкових матеріалах, що мають велику ефективну поверхню [3]. Одним з перспективних методів одержання широкого класу нанопорошкових матеріалів є імпульсна лазерна реактивна технологія [4]. Згаданий метод дає змогу регулювати технологічні параметри процесу і, відповідно, характеристики синтезованих нанопорошків. При цьому має місце формування дисперсної фази в умовах високих темпів росту і швидкостей процесу, що призводить до формування нерівноважної

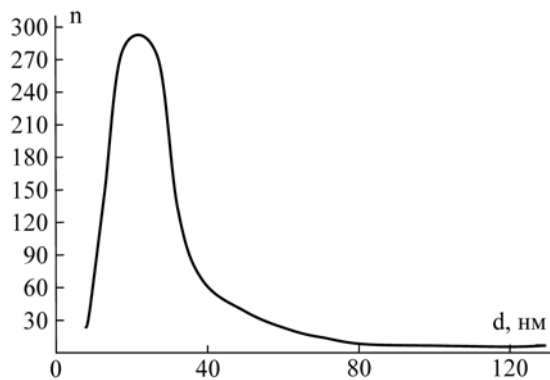
структури матеріалу ZnO, який володіє явно вираженою власнодефектною структурою [5]. З іншого боку, властивості матеріалу можна ще додатково модифікувати шляхом лазерного легування різними домішками.

На даний час загальноприйнята модель лазерного видалення матеріалу з мішені відсутня, а тому, залишається відкритим питання механізму випаровування металічних мішеней, особливо при великих густинах енергії лазерного імпульсу. Часто вважають, що частинки в основному формуються в результаті коагуляції кластерів, що формуються на ранніх стадіях випаровування. Оскільки, в процесі розширення продуктів випаровування рідка фаза повністю не випаровується, то процес формування частинок може проходити як по конденсаційному, так і по коагуляційному механізмах. Встановлення такого механізму, що переважає при формуванні наночастинок, представляє собою неабиякий фундаментальний і прикладний інтерес.

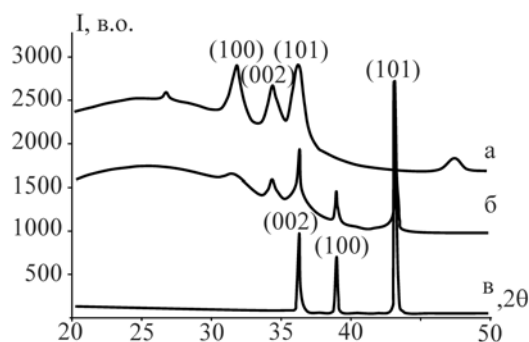
Дослідження фазового і структурного аналізів одержаних нами нанопорошків проводилися на

рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4, а розподіл частинок за розмірами визначався з даних електронно-мікроскопічних знімків, одержаних з допомогою електронного мікроскопа ПЭМ-125К. За даними електронної мікроскопії будувалися гістограми розподілу частинок за розмірами. Дослідження хімічного та фазового складів наночастинок проводилися мікрорентгено-спектральним аналізом та Оже- спектроскопією.

Електронно-мікроскопічний аналіз одержаних нанопорошків ZnO показав, що всі вони слабо конгломеровані та містять переважно нанофракції у вигляді сферичних частинок з розмірами 10÷60 нм і більше. Побудований розподіл частинок нанопорошку ZnO за розмірами є близьким до нормально-логічного (рис. 1). У більшій фракції зустрічаються безформові частинки з розміром до 8-10 мкм і більше, що є, очевидно, осколками мішені. Ці частинки сепарувались в процесі одержання нанопорошку з допомогою механічного фільтру. Сепарація і збір нанопорошків здійснювалися в основному на електричному фільтрі, який заряджався і вловлював наночастинок певного розміру, виходячи з їхнього поверхневого заряду для заданої швидкості продуву суміші газів. В залежності від співвідношення тисків газів ( $P_{O_2}/P_{He}$ ) в реакційній камері формувалися нанопорошкові матеріали ZnO (рис. 2,а) або бар'єрні структури Zn-ZnO типу метал-напівпровідник (рис. 2,б). Дослідження фазового складу і структури нанопорошків ZnO



**Рис. 1.** Розподіл частинок за розмірами в синтезованому нанопорошку ZnO ( $E_l=4,2$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\tau_l=120$  нс,  $P_{O_2}/P_{He}=1/3$ ).



**Рис. 2.** Рентгенівські дифрактограми:  
а) ZnO ( $P_{O_2}/P_{He}\sim 1/3$ ),  
б) ZnO+Zn ( $P_{O_2}/P_{He}\sim 1/5$ ),

в) Zn ( $P_{He}\sim 760$  мм.рт.ст.) показали, що всі вони, одержані при оптимальних умовах ( $P_{O_2}/P_{He}\sim 1/3$ ), однофазні (рис. 2,а) і кристалізуються в вюрцитній структурі з параметрами ґратки  $a = 3,2498$ ,  $c = 5,2058$  (Å).

Дослідження показали, що наночастинок формуються в процесі видалення матеріалу з мішені та його коагуляції і кластерній коалесценції в пароплазмовому факелі. Об'єднання кластерів має місце при перемішуванні основної маси випарованої речовини з навколишнім газом. На характер росту частинок впливають концентрація коагулюючих кластерів та величина енергії лазерного випромінювання. Коагуляція наночастинок має місце при температурах нижче температури плавлення матеріалу, а теплота окислення, що виділяється при цьому, сприяє спіканню наночастинок і призводить до росту їх розмірів.

Встановлено, що формування ZnO має місце внаслідок хімічної реакції кисню на поверхні цинкових частинок, при цьому, в подальшому, шари продукту реакції окислення обмежують ріст наночастинок. Порівняльний аналіз величин теплот утворення хімічної сполуки і випаровування металічної мішені показують, що формування хімічної сполуки протікає в парофазній області ZnO або на поверхні частинок, внаслідок дифузії активної компоненти кисню. Розмір частинок і вміст окислу в порошок, визначаються густиною енергії лазерного випромінювання, його тривалістю та тиском газу і концентрацією реактивної компоненти. Ріст наночастинок підсилюється при підвищенні тиску і концентрації кисню в інертній атмосфері.

Дослідження форми видалених частинок показали, що їх геометрія змінюється в залежності від розмірів і може мати як сферичну, так і неправильну форми. Концентрація кисню в наногранулі визначається величиною густини енергії лазерного випромінювання, концентрацією реактивного газу в інертній атмосфері та тиском газового середовища.

Середній розмір частинок ZnO зростає з ростом тиску газу та процентного вмісту кисню в інертному середовищі. Так, зокрема, зі збільшенням концентрації кисню в газі з 10 до 20 (%) середній розмір частинок збільшується з 40 до 60 (нм), а при підвищенні концентрації кисню в інертній атмосфері до 30 % вміст окислу цинку, в одержаному порошок, збільшується до 100 % . Розмір переважної частини наногранул визначається густиною енергії лазерного випаровування мішені, тиском хімічно-активного газу та тривалістю імпульсу лазерного випромінювання. З ростом енергії лазерного випромінювання на поверхні цинкової мішені швидкість розльоту продуктів видалення збільшується, концентрація коагулюючих кластерів швидко знижується, а середній розмір сформованих частинок стає меншим. При збільшенні тиску газового середовища продукти випаровування охолоджуються скоріше, однак концентрація коагулюючих кластерів також зростає. З ростом тиску кисню в газі

збільшується швидкість окислення і випаровування крапель, що веде до росту концентрації парів, аж до їх перенасичення та конденсації на кластерних зародках. Тобто, при рості тиску, об'єднується більше число кластерів і середній розмір частинок зростає. В свою чергу, процес коагуляції визначається, також, і тривалістю лазерного імпульсу. Чим менша тривалість лазерного імпульсу, тим швидше охолоджуються продукти випаровування і зменшується концентрація коагулюючих частинок. Швидке охолодження продуктів випаровування веде як до зниження швидкості коагуляції кластерів, так і до зменшення розміру сформованих наночастинок ZnO.

Проведені експериментальні дослідження особливостей фотолюмінесценції як вихідного нанопорошкового ZnO ( $d \sim 40 \div 60$  нм), так і легованого домішками Zn, Cu, Mn, Al, Ti, Cr, V (~1-2 ат.%). Легування проводилося методом лазерного напилення тонкої плівки ( $h \sim 5-10$  нм) легуючого матеріалу на нанопорошок, в процесі його інтенсивного перемішування з допомогою вібраційного пристрою в вакуумі ( $p \sim 10^{-6}$  Торр) (рис. 3). У подальшому, з використанням згаданого пристрою, шляхом імпульсного лазерного ( $\lambda = 1,06$  мкм,  $\tau = 10-15$  нс) відпалу, здійснювалася імплантація і активація легуючої домішки в нанопорошок.

Встановлено, що для вихідного ZnO при кімнатній температурі спостерігалась інтенсивна УФЛ ( $\lambda_{\max} = 385$  нм) та ЖОЛ ( $\lambda_{\max} = 605$  нм) і слабке випромінювання ЗЛ ( $\lambda_{\max} = 515$  нм) (рис.4., крива 1). При легуванні домішкою Zn інтенсивність ЖОЛ дещо зменшилась, очевидно, із-за зменшення кількості міжвузлових атомів кисню, що відповідають за таке свічення [6]. Аналогічне зменшення інтенсивності ЖОЛ, в порівнянні з нелегованим матеріалом, та поява нового максимуму свічення з  $\lambda_{\max} = 535$  нм спостерігалися при легуванні Cu, Cr і Ti. При цьому для ZnO:Ti (рис.4., крива 2) появляється ще і лінія з  $\lambda_{\max} = 465$  нм, що може бути наслідком формування в нанопорошку частинок TiO<sub>2</sub> [7, 8]. Легування оксиду цинку Al, Mn і V веде до помітного підвищення інтенсивності як ЖОЛ так і ЗЛ, що може бути ефективно використано для підвищення чутливості реєстрації газів.

## Висновки

Проведений аналіз механізму формування нанопорошкового ZnO, одержаного з допомогою імпульсної лазерної реактивної технології. Встановлено, що наночастинок формуються в процесі видалення матеріалу з мішені та його коагуляції і кластерній коалесценції в пароплазмовому факелі. На характер росту частинок впливають концентрація коагулюючих кластерів, а розмір переважної частини наногранул визначається

густиною енергії та тривалістю лазерного випромінювання, а також тиском хімічно-активного газу.

Вивчені особливості фотолюмінесценції як вихідного нанопорошкового ZnO ( $d \sim 40 \div 60$  нм) так і легованого домішками Zn, Cu, Mn, Al, Ti, Cr, V (~1-2 ат.%). Встановлено,

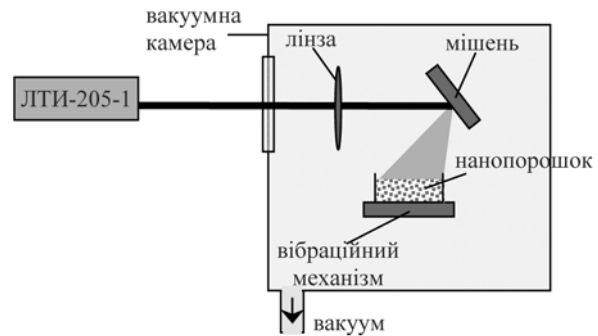


Рис. 3. Схема лазерного напилення легуючої домішки на нанопорошкові матеріали.

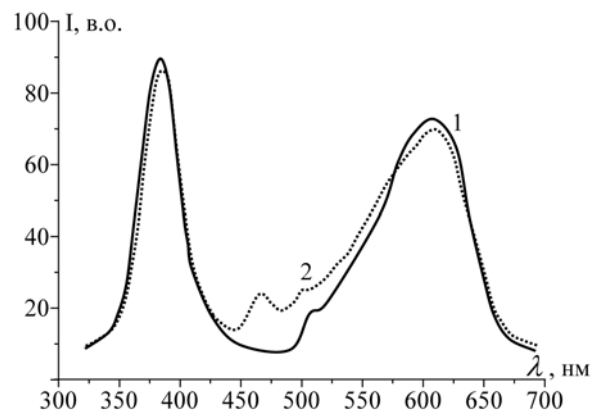


Рис. 4. Спектри фотолюмінесценції нанопорошкового ZnO (1 – ZnO, 2 – ZnO:Ti)

що легування оксиду цинку Al, Mn і V веде до помітного підвищення інтенсивності як ЖОЛ так і ЗЛ, що може бути ефективно використано для підвищення чутливості реєстрації газів.

Робота виконана за підтримки проекту комплексної програми фундаментальних досліджень «Наноструктурні системи, наноматеріали, нанотехнології» (угода № 14/07-Н від 20.06.2007).

**Остафійчук Б.К.** – доктор фіз.-мат. наук, член-кор. НАН України, професор;

**Жировецький В.М.** – інженер I категорії;

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

**Мойса М.І.** – інженер I категорії;

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

**Середницький А.С.** – провідний інженер.

- [1] Chennupati Jagadish, Stephen Pearton, Zinc Oxide Bulk, *Thin Films and Nanostructures Processing, Properties and Applications*. Elsevier, 589 p. (2006).
- [2] Т.Д. Певницкая, Д.В. Шелопут, П.Г. Пасько и др. Широкополосные преобразователи ультразвука на основе диффузионных слоев в монокристаллах цинкита. *В кн.: Электроника СВЧ*. М., т. 6, с. 1183-1185 (1971).
- [3] А.А. Блистанов, В.С. Бондаренко, Н.В. Переломова и др. *Акустические кристаллы*. Наука, М. 632 с. (1982).
- [4] Б.К. Котлярчук, Д.І. Попович, А.С. Середницький, В.М. Жировецький, М.І. Мойса. Спосіб одержання нанопорошкових матеріалів і структур на їх основі // *Патент України №11169 від 15.12.2005р. Бюл. №12*.
- [5] И.П. Кузьмина, В.А. Никитенко. *Окись цинка. Получение и оптические свойства*. Наука, М. 168 с. (1984).
- [6] Ю.М. Гербштейн, Я.М. Зеликин. О природе центров желто-оранжевой люминесценции окиси цинка // *Оптика и спектроскопия*, **27**(3), ст.515-516 (1969).
- [7] Y. Lei, L.D.Zhang. Fabrication, characterization, and photoluminescence properties of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanowire arrays // *J.Mater.Res.*, **16**(4), pp.1138-1144 (2001).
- [8] Б.К. Котлярчук, І.Ф. Миронюк, Д.І. Попович, А.С. Середницький, Одержання нанопорошкових окисних матеріалів та дослідження їх люмінесцентних властивостей // *Фізика і хімія твердого тіла*. **7**(3), ст.490-494, (2006).

В.К. Ostafiychuk<sup>1</sup>, V.M. Zhurovetski<sup>2</sup>, В.К. Kotlyarchuk<sup>2</sup>, М.І. Moysa<sup>2</sup>,  
D.I. Popovych<sup>2, 3</sup>, A.S. Serednytski<sup>1</sup>

## Investigation of Properties and Synthesis Processes of Nanopowder ZnO

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University, 57, Shevjhchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

<sup>2</sup>Institute of Applied Problems of Mechanics and Mathematics NASU, 3b, Naukova Str., Lviv 79060, Ukraine,  
E-mail: [popovych@iapmm.lviv.ua](mailto:popovych@iapmm.lviv.ua)

<sup>3</sup>National University "Lvivska Polytechnika", Bendera Str. 12, Lviv, 79013, Ukraine

In the paper the results of analysis researches of formation mechanism of ZnO nanopowders received by means of pulse laser reactive technology ( $\lambda_i = 1,06$  mkm,  $\tau_i = (0,12 - 500) \cdot 10^{-6}$  s) are presented. The received qualitative and quantitative characteristics of disperse and chemical compositions and structural parameters of the produced ZnO nanopowders depending on energy of a laser impulse, its duration and pressure of gas in the reactionary chamber. The carried out experimental researches of photoluminescence features of the initial ZnO nanopowder ( $d \sim 40 \div 60$  nm), and doped by impurity Zn, Cu, Mn, Al, Ti, Cr, V (~1-2 at.%). For the initial ZnO, at the room temperature, that was observed the intensive ultraviolet ( $\lambda_{\max} = 385$  nm) and yellow-orange ( $\lambda_{\max} = 605$  nm) luminescences and feeble luminescence in green area of a spectrum ( $\lambda_{\max} = 515$  nm). The doping of zinc oxide by Al, Mn and V leads to appreciable increase of intensity as yellow-orange luminescences and green luminescence that can be effectively used for increase of sensitivity of gas sensing.