

УДК 535.232.65

Д.А. АФАНАСЬЕВ^{*1}, Н.Х. ИБРАЕВ¹, Б.Р. ИЛЬЯСОВ², Б.Ө. ЕЛЕУСИЗОВ¹

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИРОДЫ ДЕФЕКТНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НАНОСТЕРЖНЕЙ ZnO

¹Институт Молекулярной Нанофотоники, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, г. Караганда, Казахстан

²Лаборатория солнечной энергетики, NLA, Назарбаев Университет, Астана, Казахстан
E-mail: a_d_afanasyev@mail.ru

Spectral and luminescent properties of ZnO films are investigated in this work. The films were prepared by hydrothermal synthesis. Effect of external magnetic field on the luminescence observed in the measurement of the kinetics of luminescence in the nano- and milli second timescales. Main characteristics of the defect luminescence spectra determined from a stationary, fast and delayed luminescence. Model defect luminescence of ZnO films suggested by the results of the measurements.

Оксид цинка – важный функциональный материал, применяемый во многих областях техники. Будучи оптически прозрачным широкозонным полупроводником, оксид цинка используется для производства компонентов полупроводниковых приборов, датчиков, УФ-фильтров, солнечных батарей и т.д. [1]. Особое внимание в последние десятилетия привлекают высокодисперсные формы ZnO в виде наночастиц, стержней, пленок [2, 3]. Наноструктурированные слои оксида цинка (ZnO) известны в качестве объектов, используемых в таких областях, как оптоэлектроника, катализ, сенсорика и гелиоэнергетика [3–4]. В частности, наностержни и нанопроволоки ZnO являются альтернативой пористому диоксиду титана (TiO₂) в сенсibilизированных красителями гибридных солнечных элементах [5].

Важным является определение природы дефектных состояний ZnO и их влияние на оптические и электрические характеристики пленок ZnO. В данной работе приведена информация о природе дефектной люминесценции наностержней ZnO.

Наностержни ZnO синтезировались гидротермальным методом. Синтез состоял из двух этапов. Первый этап – нанесение затравочного слоя и второй этап – синтез наностержней на подложке с затравочным слоем гидротермальным осаждением. Подробно методика изготовления наностержней ZnO приведена в работах [6, 7]. На рисунке 1 показаны СЭМ снимки массивов наностержней ZnO.

Спектры поглощения и люминесценции наностержней ZnO показаны на рисунке 2. Из спектра поглощения была определена ширина запрещенной

зоны, которая составила 3,3 эВ. Как видно из рисунка, спектры люминесценции состоят из двух полос: узкой полосы в УФ области с максимумом 380 нм и широкой полосы в видимой области. У наностержней интенсивность свечения в видимой области очень слаба, однако, можно выделить два пика с максимумами на 546 нм и 570 нм. Данные максимумы соответствуют энергиям 2,27 и 2,175 эВ, соответственно.

Измерение спектров люминесценции в наносекундном временном диапазоне проводилось на импульсном спектрофлуориметре с регистрацией в режиме время-коррелированного счета одиночных фотонов (Becker&Hickl). Образцы возбуждались пикосекундным полупроводниковым лазером (BDL-SMC) с частотой повторения 50 МГц и длительностью импульса 50 пс, $\lambda_{ген.} = 375$ нм. Мультиспектральный детектор измерял кинетику люминесценции в пико- и наносекундном временном диапазоне по 16 спектральным каналам одновременно.

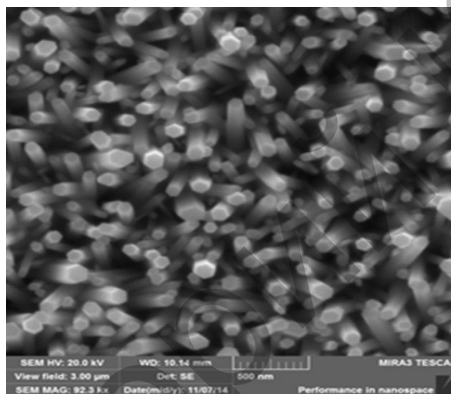


Рисунок 1 – Массив наностержней ZnO.

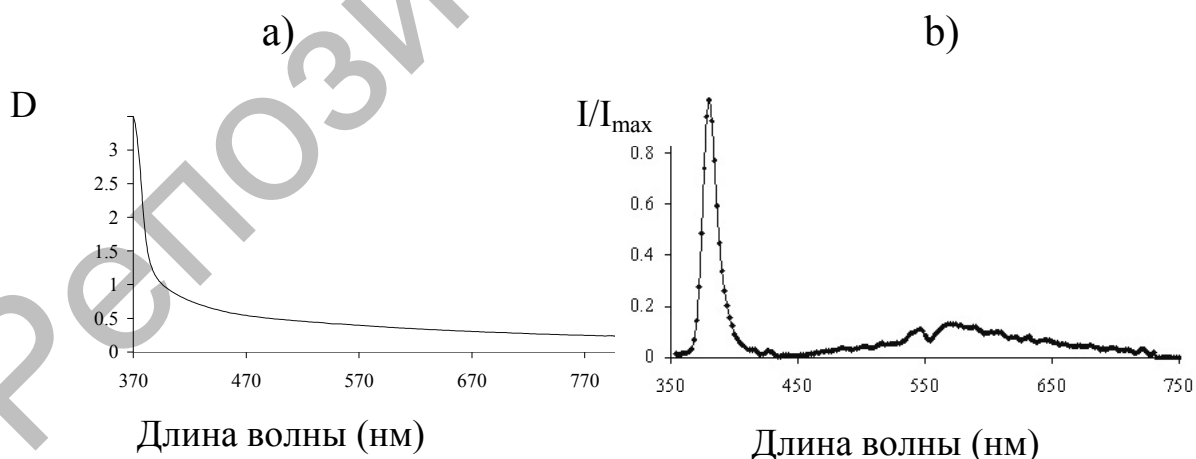


Рисунок 2 – Спектр поглощения (a) и нормированный спектр люминесценции наностержней ZnO (b).

Время разрешенный спектр люминесценции показывает, что на начальном времени регистрации наблюдается максимум на 425 нм (рисунок

3). Через 10 нс максимум люминесценции приходится на 555-580 нм. При этом виды кинетических кривых на 405, 430 и 555 нм значительно отличаются друг от друга (рисунок 4).

Так же обнаружена длительная люминесценция (ДЛ) в миллисекундном временном диапазоне. Спектр длительной люминесценции приведен на рисунке 5. Максимум спектра длительной люминесценции приходится на 640 нм. Это соответствует энергии перехода 1,94 эВ.

Кинетика затухания длинноволновой люминесценции наноструктур ZnO приведена на рисунке 6а. Время жизни, вычисленное из линейного участка кривой затухания, составляет 1 мс. Для кинетических данных, наблюдаемых на ДЛ ZnO отсутствует зависимость формы кинетической кривой от длины волны, наблюдаемой для кинетики люминесценции в наносекундном временном диапазоне в полосе люминесценции на 555-580 нм. В связи с этим, можно говорить, что ДЛ на 640 нм по своим динамическим свойствам отличается, от люминесценции на 555-580 нм. Вероятно, в случае люминесценции на 640 нм, происходит переход с нижнего уровня неглубокого дефектного донорного уровня на глубокий акцепторный уровень (рисунок 8).

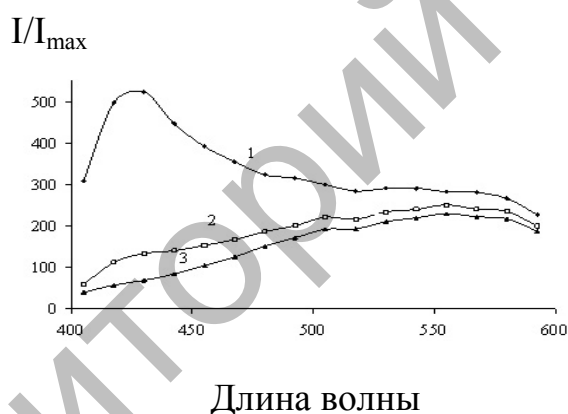


Рисунок 3 – Время разрешенный спектр люминесценции пленки ZnO: 1 – 0 нс; 2 – 3,5 нс; 3 – 10 нс.

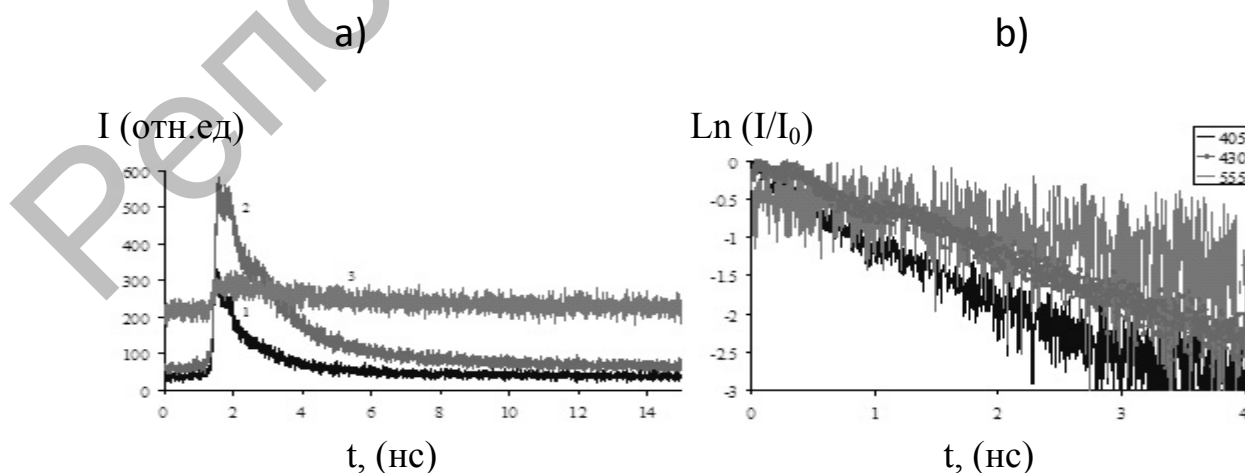


Рисунок 4 – Влияние длины волны регистрации на интенсивность (а) и время жизни (б) люминесценции ZnO: 1 – 405 нм; 2 – 430 нм; 3 – 555 нм.

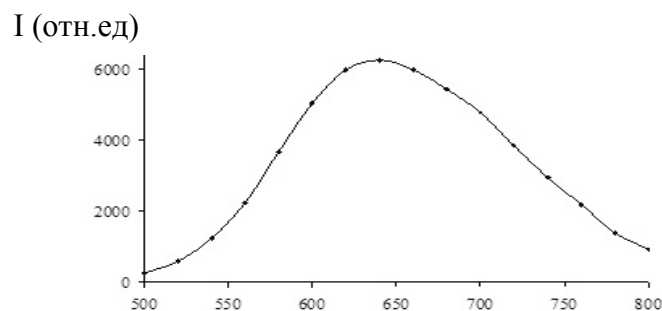


Рисунок 5 – Спектр длительной люминесценции наностержней ZnO

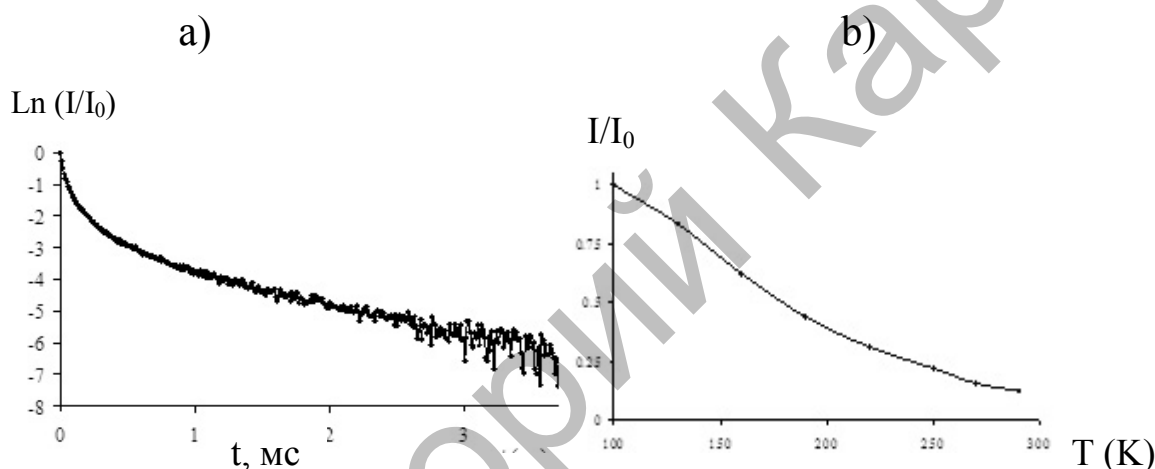


Рисунок 6. Кинетика затухания длинноволновой люминесценции наностержней ZnO (а) и температурная зависимость интенсивности длительной люминесценции наностержней ZnO (b)

Зависимость интенсивности люминесценции от температуры приведена на рисунке 6, б. Увеличение температуры приводит к уменьшению интенсивности длительной люминесценции, но не изменяет вид кинетической кривой и не изменяет время жизни люминесценции.

Так же исследовалось влияние внешнего магнитного поля на кинетику люминесценции ZnO. На рисунке 7 представлены зависимость интенсивности ДЛ от величины индукции внешнего магнитного поля (рисунок 7,а) и влияние температуры на величину магнитного эффекта $g(B)$ (рисунок 7, б). Величина МЭ оценивалась по относительному изменению интенсивности люминесценции в МП и в отсутствие поля по формуле:

$$g(B) = \frac{I_B - I_0}{I_0} * 100\% \quad (1)$$

где I_B и I_0 – интенсивности люминесценции в поле и без поля, соответственно.

Присутствие магнитного эффекта на ДЛ свидетельствует об участии парамагнитных центров в процессе ДЛ в ZnO. Рост магнитного эффекта с

ростом температуры позволяет установить, что за данный магнитный эффект отвечает переход с неглубоких донорных уровней на нейтральную вакансию (V_O) (рисунок 8) [8]. Так же нельзя исключать участие в люминесценции перехода на глубоколежащие дефектные уровни (V_{Zn}). В работе [9] наблюдавшаяся зеленая длительная люминесценция ZnO приписывалась переходу на глубоколежащие дефектные уровни (V_{Zn}) (рисунок 8). Однако магниточувствительная люминесценция V_{Zn} дефектов не регистрируется при температурах выше 150 К [8].

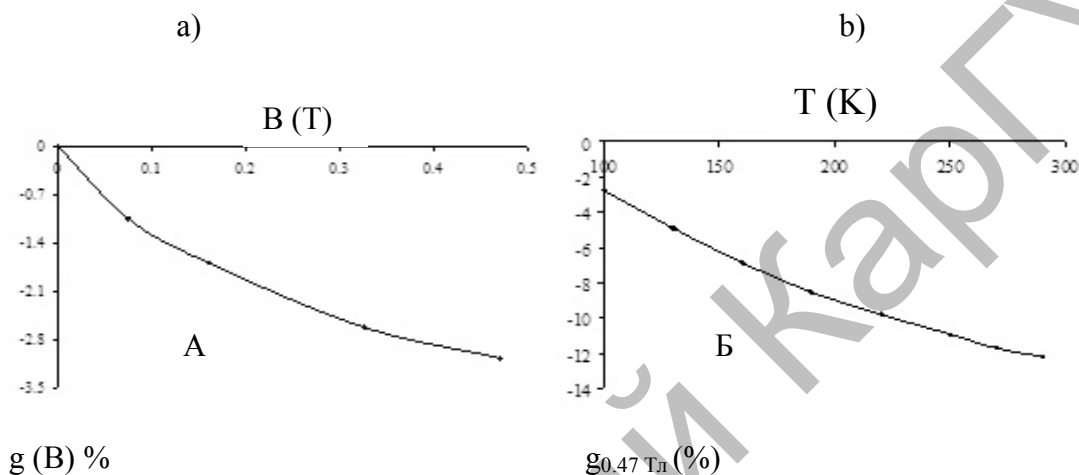


Рисунок 7 – Зависимость магнитного эффекта от величины магнитного поля на люминесценции наностержней ZnO (регистрация 600 нм), $T=100$ К. В) Температурная зависимость величины магнитного эффекта на длительной люминесценции наностержней ZnO $B=0,47$ Тл (b).

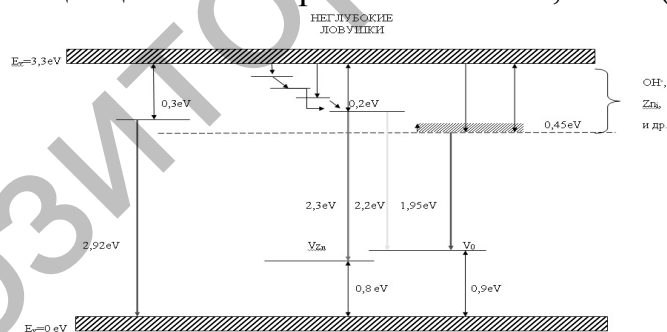


Рисунок 8 – Возможные механизмы дефектной люминесценции в пленках ZnO, полученных гидротермальным методом

По результатам проведенных измерений можно сделать ряд выводов:

1. Из спектра поглощения была определена ширина запрещенной зоны наностержней ZnO, которая составила 3,3 эВ.

2. Из спектров стационарной, быстрой и замедленной люминесценции определены основные характеристики дефектной люминесценции, проявляющие себя на разных временных интервалах.

3. По результатам анализа экспериментальных данных предложены модельные представления процесса формирования дефектной люминесценции.

Литература

1. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. – М.: Высшая школа, 1975. – 302 с.
2. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: Изд-во МГУ, 2003. – 288 с.
3. Hadis M., Ümit Ö. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. –Weinheim: WILEY-VCH, 2009. – 488 p.
4. Lupan O., Guerin V.M., Tiginyanu I.M. et.al. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, 2010, -V.211, -P.65.
5. V.-M. Guerin, J. Rathousky, Th. Rauporte. Sol. Energy Mater. & Solar Cells, 2012, - V.102, -P.8.
6. Ilyasov B.R., Ibrayev N.Kh., Nuraje N. Hierarchically assembled nanostructures and their photovoltaic properties// Materials Science in Semiconductor Processing. 2015. – V. 40. – P. 885–889.
7. Ibrayev N.Kh., Ilyasov B.R., Abzhanova D.B. Effect of morphology of ZnO nanowire arrays on photovoltaic and electron transport properties of DSSC // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2015. – V. 81.
8. L.S. Vlasenko, G.D. Watkins Intrinsic defects in ZnO: A study using optical detection of electron paramagnetic resonance// Physica B, -2006, -V.376–377. -P.677–681.
9. Guo-Qing Tang, Ying Xiong, Lei Z. Zhang, Gui-Lan Zhang Novel long-lifetime photoluminescence of nanosized ZnO included in the mesoporous MCM-41// Chemical Physics Letters, -2004, -V.395, -P.97–102.

УДК 338 (574) (063)

З.Б. ӘБСӘТ, А.Б. КАРИМОВА, Н.Ж. РАХИМЖАНОВА,
З.С. ХАЛИКОВА, Е.В. КОЧЕГИНА

«АҚНАР» КҰС ФАБРИКАСЫНЫҢ БИОГАЗДЫ ПАЙДАЛАНУҒА КӨШУДІҢ ПАЙДАСЫН ЕСЕПТЕУ

Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті Қарағанды, Қазақстан
E-mail: zaure.absat.76@mail.ru

Within the limits of transition to “green” economy in the article given opportunity to use bioplant at the poultry farm “Aknar” and calculation of the cost-effectiveness of the proposed facility.

«Жасыл экономикаға» көшу үшін алдымен табиғи ресурстардың тиімділігін арттыру, инфрақұрылымды жаңғырту, жетілдіру, қоршаған ортаның қауіпсіздігін қамтамасыз етуге күш салуымыз керек. Бұл орайда, тұрмыстық қалдықтарды өңдеу жұмысын жандандырудың да мәні зор. Бұл тұрғыда тұрмыстық қалдықтарды өңдеу секторын құруға баса мән берілу керек. Оның халықты жұмыспен қамтудағы әлеуеті үлкен. 2030 жылға қарай