

В.М. Жировецький<sup>1</sup>, Б.П. Ковалюк<sup>2</sup>, В.С. Мочарський<sup>2</sup>, Ю.М. Нікіфоров<sup>2</sup>,  
В.В. Онісімчук<sup>1</sup>, Д.І. Попович<sup>1,3</sup>, А.С. Середницький<sup>1</sup>

## Модифікація структури та фотолюмінесценції нанопорошків ZnO з допомогою лазерної ударно-хвильової обробки

<sup>1</sup>Інститут прикладних проблем механіки та математики ім.Я.С. Підстригача,  
вул.Наукова, 3-б, Львів, 79060, Україна, E-mail: [onisimchuk2info@gmail.com](mailto:onisimchuk2info@gmail.com)

<sup>2</sup>Тернопільський національний технічний університет ім.І.Пулюя? вул.Руська, 56, м.Тернопіль, 46001, Україна

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

Використовуючи методику лазерної ударно-хвильової обробки здійснено модифікацію властивостей нанопорошкового ZnO та досліджено особливості впливу такої дії при густині енергії ~108-109 Вт/см<sup>2</sup>. Властивості нанопорошків ZnO досліджувалися за допомогою рентгенодифракції, скануючої електронної мікроскопії, а також аналізу спектрів фотолюмінесценції. Результати рентгенодифракції показали кристалічну структуру зразка нанопорошкового ZnO з типовою гексагональною фазою вюрциту. Встановлено, що лазерна ударно-хвильова дія дає змогу суттєво зменшити рівень конгломерованості нанопорошків. Досліджено модифікацію спектрів фотолюмінесценції оброблених лазером зразків. Має місце зменшення інтенсивності зеленої смуги фотолюмінесценції та зростання інтенсивності піку  $\lambda=430$  нм, при зниженні тиску повітря до 7 Па. Спостережувані зміни видимої емісії пов'язуються зі зміною власнодефектної структури матеріалу, зокрема, кисневих дефектів.

**Ключові слова:** нанопорошки ZnO, фотолюмінесценція, дефектна структура, лазерна ударно-хвильова обробка.

Стаття постуила до редакції 12.06.2012 ; прийнята до друку 15.09.2012.

### Вступ

В даний час значний інтерес приділяється дослідженню властивостей та нових способів модифікації нанорозмірних напівпровідникових матеріалів в т.ч. метало-оксидів. Оксид цинку добре відомий як важливий напівпровідник, що інтенсивно досліджується останнім часом завдяки багатій своїй власно дефектній структурі, яка в основному визначається технологічними особливостями одержання. Він має багато привабливих властивостей, таких як ширина забороненої зони (3,37 eV), висока енергія зв'язку екситона (60 meV) та висока хімічна стабільність, що зумовлює широкі можливості його практичних застосувань, в т.ч. для газової сенсорики з використанням люмінесцентного методу для фото збудження [1].

В цілому для ZnO характерна ультрафіолетова (УФ) та видима емісії [2, 3]. Встановлено, що ультрафіолетова емісія виникає в основному через випромінювальну рекомбінацію екситонів. Механізми видимої фотолюмінесценції є все ще відкритою проблемою і зараз широко досліджуються з позиції аналізу дефектної структури. Походження зеленої емісії, що характеризується високою

інтенсивністю є найбільш суперечливим серед піків випромінювання видимого діапазону в ZnO [4]. Також потрібно зазначити, що багато досліджень в даній області по-різному пояснюють природу піків зеленої емісії [5, 6].

Основною спільною ознакою при спостереженні спектрів фотолюмінесценції нанопорошків ZnO є їх значна залежність від поверхневих біографічних станів та дефектів. Велика площа поверхні наноструктур, може бути чинником високої концентрації випромінювальних та безвипромінювальних центрів люмінесценції [7]. Для нанопорошкового оксиду цинку це може суттєво вплинути на характер процесів взаємодії із зовнішнім газовим середовищем, а, отже, і на фотолюмінесценцію.

Відомо, що при імпульсному впливі лазера на поверхню твердих тіл, в тому числі напівпровідників, визначальними факторами, що впливають на морфологію поверхні та на динаміку структурно-фазових перетворень є просторово-часовий розподіл потужності енерговиділення: густина внесеної енергії, тривалість впливу, нагрів, плавлення, випаровування, термічне напруження та ударна хвиля [8]. У даній роботі нами були проведені

дослідження впливу ударно-хвильового фактору лазерної дії на структуру та фотолюмінесцентні властивості нанопорошкового ZnO.

## I. Техніка експерименту

Для лазерної ударно-хвильової обробки нанопорошків ZnO використовувалася установка на базі лазера ГОС-1001 ( $q = 10^8 - 10^9$  Вт/см<sup>2</sup>,  $\tau = 50$  нс), що працював у режимі модульованої добротності. Зразок нанопорошку оксиду цинку поміщався між мідною пластинкою (товщиною 100 мкм, діаметр 10 мм) та сталеву пластину товщиною 5,4 мм. Кристалічна структура нанопорошків ZnO досліджувалась з допомогою рентгенодифракції, використовуючи систему з Cu K $\alpha$ -випромінюванням ( $\lambda = 0,15408$  нм). Дослідження морфології структури вихідного та обробленого зразків ZnO проводилися за допомогою скануючого електронного мікроскопа РЕММА-102-02 з робочою напругою 20 кВ.

Вимірювання фотолюмінесценції вихідного та обробленого лазером нанопорошків здійснювалося за допомогою комп'ютеризованої установки на базі подвійного спектрофотометра ДМР-4. Всі вимірювання фотолюмінесценції проводилися при кімнатній температурі. У якості джерела світла збуджуючого випромінювання виступав ультрафіолетовий світлодіод із максимальною інтенсивністю свічення на довжині хвилі  $\lambda = 385$  нм. Для вилучення видимої частини області спектру свічення світлодіоду використовувався ультрафіолетовий світлофільтр УФС-2. Також були здійснені дослідження щодо впливу лазерної ударно хвильової обробки на алюмінієву пластинку із нанесеним на неї нанопорошком ZnO. Для отримання складових компонент спектрів люмінесценції та аналізу приналежності їх до внутрішніх дефектів ZnO було застосовано розклад одержаних спектрів

фотолюмінесценції на Гаусіани.

## II. Результати експерименту та обговорення

### 2.1. Рентгенодифракція та електронна мікроскопія нанопорошку ZnO

Одержані рентгенодифракційні спектри демонструють кристалічну структуру зразка нанопорошку ZnO з гексагональною фазою вюрциту та відсутністю сторонніх фаз. Параметри ґратки складають  $a = 0,32493$  нм,  $c = 0,52056$  нм зі співвідношенням  $c/a = 1,6021$ , об'єм комірки  $V = 47,59$  нм<sup>3</sup>. Значення  $2\theta$  та  $\sin T/1(\max)$  становлять 109,0 та 0,528, відповідно. Після лазерного відпалу має місце часткова зміна параметрів ґратки, які є близькими до таких наведених у роботі [9]. Спектр рентгенодифракції вихідного нанопорошку ZnO зображений на рис. 1.

Нанопорошки оксиду цинку оброблених імпульсним лазерним випромінюванням через мідну пластинку, відрізнялися від вихідного матеріалу ZnO більшою дисперсністю та, відповідно, меншими розмірами конгломератів наночастинок ZnO. Електронно-мікроскопічні зображення вихідного та обробленого серією ( $n = 5$ ) імпульсів лазерного випромінювання ( $\tau = 50$  нс,  $E_c = 27,6$  Дж/імпульс) зразків нанопорошку ZnO представлені на рис. 2 (а, б).

Електронно-мікроскопічний аналіз зображення свідчить про характер дії лазерної ударної хвилі, яка призводить до суттєвого зменшення ступеня конгломерації нанопорошку ZnO та, відповідно, росту його площі ефективної поверхні. Результати енергодисперсійного аналізу обробленого лазером нанопорошку через мідну пластинку показали вміст Cu (0,56 - 0,78 мол.%), що свідчить про часткову лазерну імплантацію атомів міді в нанопорошковий

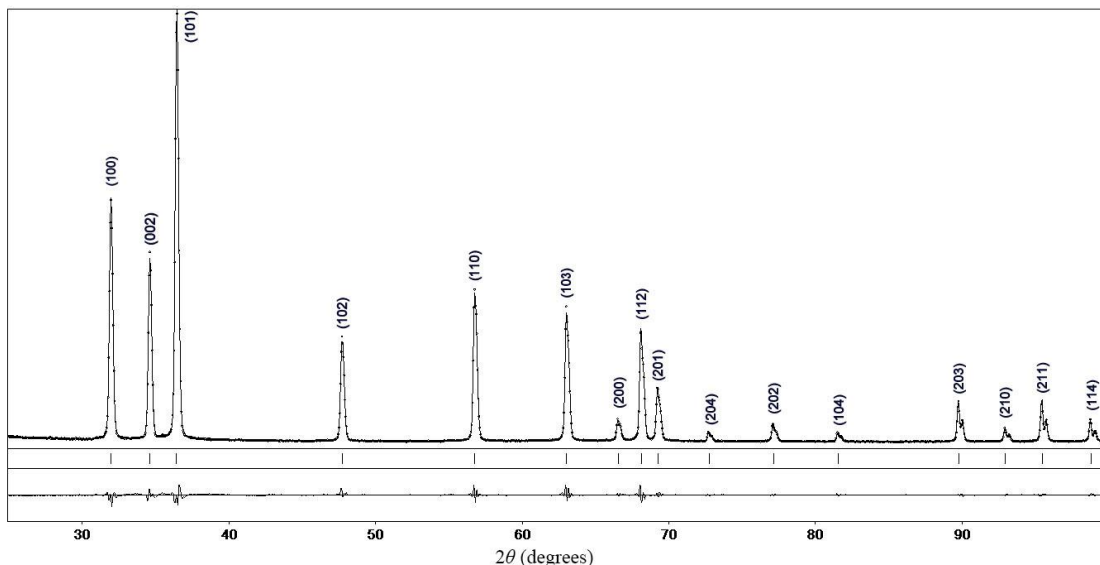
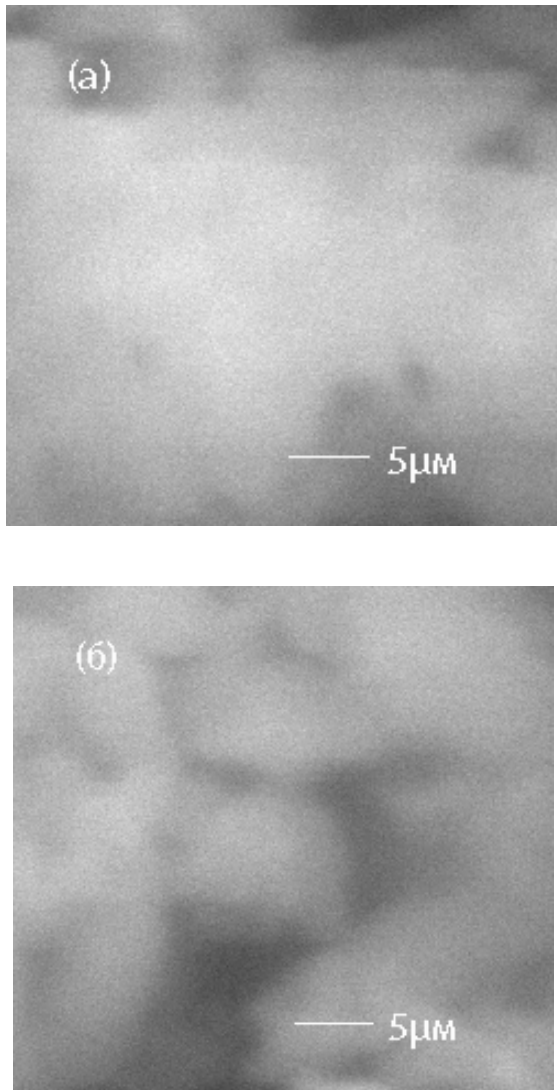


Рис. 1. Спектр рентгенодифракції нанопорошку ZnO.

матеріал. Можливо, це пов'язано із вириванням мікрочастинок міді з поверхні захисного мідного екрану, що може бути викликано відколювальним

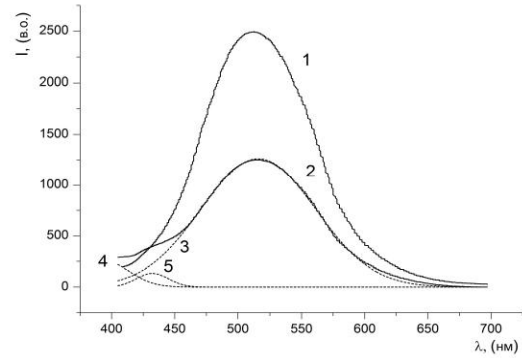


**Рис. 2.** Електронно-мікроскопічні зображення вихідного (а) та обробленого лазером (б) зразків нанопорошку ZnO ефектом [10].

## 2.2. Фотолюмінесценція нанопорошку ZnO

Дослідження показали, що фотолюмінесценція зеленої області спектру для ZnO характеризується значним спадом інтенсивності свічення вихідних зразків при досягненні вакууму ( $P = 7$  Па). При цьому спостерігається формування піку свічення з  $\lambda = 430$  нм, що є, очевидно, результатом зміни поверхневої дефектної структури. На рис. 3 зображені спектри фотолюмінесценції оброблених лазером зразків ZnO на повітрі та у вакуумі. Вплив лазерної ударно-хвильової обробки характеризувався підвищенням інтенсивності фотолюмінесценції зразка ZnO в області 410 – 440 нм у вакуумі ( $P = 7$  Па). На повітрі спектр обробленого лазером зразка відрізнявся від вихідного зменшенням інтенсивності основного піку.

Це може бути викликано формуванням дефектної



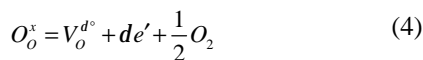
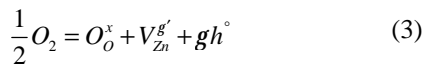
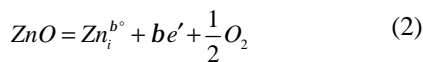
**Рис. 3.** Фотолюмінесценція обробленого імпульсним лазерним випромінюванням зразку ZnO: 1 - на повітрі ( $P = 10^5$  Па); 2 - при тиску  $P = 7$  Па; 3, 4, 5 – криві розкладу на Гаусіани.

структури та процесами адсорбції-десорбції атомів кисню на поверхні нанопорошку ZnO. Аналіз показує, що в даній області спектру, при розкладі на Гаусіани, знаходяться два субпіки, один з них 430 нм (крива 3), який може відповідати міжвузловому цинку ( $Zn_i$ ) [11] власнодефектної структури оброблених нанопорошків, а інший субпік 410 нм (крива 4) приписується акцепторній дірці кисню  $O_{Zn}$  [12]. Зменшення кількості атомів кисню на поверхні ZnO, веде до зростання кількості центрів фотолюмінесценції, внаслідок зменшення числа центрів рекомбінації в згаданій області. Як вже зазначалося, при зниженні тиску до 7 Па відбувається значне зменшення в інтенсивності зеленої фотолюмінесценції. Така поведінка фотолюмінесценції може залежати також від способу отримання нанопорошків ZnO.

Для фотолюмінесценції видимої області спектру досить часто пропонується багато різних механізмів її формування. Раніше зазначалося [13], що спостережувана зелена емісія в ZnO відповідає рекомбінації однократно заряджених вакансій кисню та фото збудженої дірки. Проте, деякі дослідники припускають, що така зелена емісія походить від домішок міді [14]. Емісія, що відповідає домішкам Си має свічення в області 500 – 510 нм, тому вона не може характеризувати спостережувану фотолюмінесценцію. Через невисоку концентрацію міді на отриманих нами спектрах фотолюмінесценції ZnO не спостерігалось помітних змін. Попередні дослідження вказують на те, що пік  $\lambda = 446$  нм може відповідати переходам між поверхневими донорами та вакансіями кисню [15]. Отриманий нами спектр фотолюмінесценції нанопорошку ZnO ( $P = 7$  Па) в області 410 – 440 нм характеризується суперпозицією двох субпіків ( $\lambda = 410$  нм та  $\lambda = 430$  нм). Це може свідчити про те, що лазерна ударно-хвильова обробка веде до підвищення концентрації дефектів ( $Zn_i$ ), та, відповідно, інтенсивності фотолюмінесценції даної області.

При досягненні тиску в 7 Па, коли концентрація кисню біля поверхні нанопорошку спадає, крім значного зменшення інтенсивності піку 520 нм,

спостерігається також поява і зростання інтенсивності фотолюмінесценції в області 410–440 нм. Така поведінка характеризується зменшенням концентрації кисню біля поверхні, що супроводжується активацією нових дефектів, які за звичайних умов (на повітрі) є зв'язані киснем, і відповідно не проявляють себе. На повітрі кисень адсорбується поверхнею частинки ZnO, який потім захоплює електрони з ZnO та набуває іонно-адсорбованого стану ( $O_{ad}^-$ ) (див. р-ня (1)). Вважають, що є п'ять внутрішніх дефектів у ZnO: міжгратковий цинк ( $Zn_i$ ), вакансії цинку ( $V_{Zn}$ ), вакансії кисню ( $V_O$ ), вільний міжгратковий кисень ( $O_i$ ) та дірка кисню ( $O_{Zn}$ ), з яких  $Zn_i$  та  $V_O$  є донорами, а  $V_{Zn}$ ,  $O_i$ ,  $O_{Zn}$  є акцепторами [16, 17]. Для дефектної структури ZnO процеси утворення більшості дефектів можуть бути описані наступними загальними рівняннями (р-ня (2), (3) та (4)):



Для нелегованого ZnO спостерігаються переважно атомні дефекти типу  $Zn_i^{b\circ}$  ( $\beta = 1$  чи 2),  $V_o^{d\circ}$  ( $\delta = 1$  чи 2) та  $V_{Zn}^{g'}$  ( $\gamma = 1$  чи 2), де точка ( $\circ$ ) відображає позитивний ефективний заряд, а штрих ( $'$ ) – негативний заряд. Як відомо, донорно-акцепторні стани у ZnO можуть бути описані рівняннями (5) та (6). При цьому вивільнені донорами електрони є захоплені у наступний спосіб:



При дослідженні фотолюмінесценції ZnO, було висловлено припущення, що пік  $\sim 2,9$  eV (430 nm) відповідає  $Zn_i$ , а максимум  $\sim 2,7$  eV (460 nm) відноситься до вакансій цинку ( $V_{Zn}$ ) [18,19]. Піки з енергіями  $\sim 2,53$  eV (490 nm) та  $2,38$  eV (520 nm) є найбільш суперечливими, і найчастіше приписуються вакансіям кисню ( $V_O$ ) [20, 21] та комплексам поверхневих донорних дефектів [19, 20], відповідно. Одна із складностей при ідентифікації походження дефектних фотолюмінесцентних смуг у ZnO є те, що вони є широкими та перекриваються, використання

при цьому розкладу піків по Гаусіанах може призвести до неточного позиціонування відповідно до того факту, що емісійні смуги є досить часто асиметричними [21].

## Висновки

Лазерна ударно-хвильова обробка нанопорошків ZnO дозволяє зменшити рівень його конгломерованості, про що свідчать рентгенодифракційний та електронно-мікроскопічний аналізи структури ZnO. Енерго-дисперсійний аналіз обробленого лазером нанопорошку ZnO показав наявність у ньому домішок міді (0,56 - 0,78 мол.%). В роботі було здійснено дослідження фотолюмінесценції нанопорошків ZnO оброблених за допомогою імпульсного лазерного випромінювання. В досліджених нами нанопорошках ZnO спостерігаються зміни зміну у спектрах фотолюмінесценції вихідного та обробленого зразків. Інтенсивність фотолюмінесценції зеленого піку ( $\lambda = 515$  nm) спадає при досягненні тиску в 7 Па. Одночасно спостерігається поява фотолюмінесценції в області 410–440 нм, яка при звичайних умовах на повітрі не проявляється. Субпік 430 нм, очевидно, відповідає міжвузловому цинку ( $Zn_i$ ), а формування субпіку 410 нм характеризується акцепторним дефектом  $O_{Zn}$ . Одержані експериментальні результати можуть бути ефективно використані для покращення стану конгломерованості нанопорошків ZnO та їх подальшого використання в газовій сенсоріці.

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

**Ковалюк Б.П.** - кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики ТНТУ ім. І.Пулюя;

**Мочарський В.С.** – аспірант;

**Нікіфоров Ю.М.** - кандидат технічних наук, доцент, професор кафедри фізики ТНТУ ім. І.Пулюя;

**Онїсїмчук В.В.** – аспірант;

**Попович Д.І.** - кандидат фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник, старший науковий співробітник ІППММ НАНУ, доц. НУ “Львівська політехніка”

**Середницький А.С.** - провідний інженер.

- [1] B.K. Kotljarchuk, I.F. Mironjuk, D.I. Popovich, A.S. Serednic'kij. Physics and Chemistry of Solid State, 7(3), 490 (2006).
- [2] Y.J. Xing, Z.H. Xi, Z.Q. Xue, X.D. Zhang, J.H. Song, R.M. Wang, J. Xu, Y. Song, S.L. Zhang, D.P. Yu. Applied Physics Letters 83(9), 1689 (2003).
- [3] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager, K.M. Yu, Y. Zhang, S.S. Mao, R. Kling, C. Kirchner, A. Waa. Appl. Phys. Lett. 11(9), 4012 (2011).
- [4] A.B. Djuricic, Y.H. Leung. Small 2(8–9), 944 (2006).
- [5] A.B. Djuricic, W.C.H. Choy, V.A.L. Roy, Y.H. Leung, C.Y. Kwong, K.W. Cheah, T.K. Gundu Rao, W.K. Chan, H.F. Lui, C. Surya. Adv. Funct. Mater. 14(9), 856 (2004).

- [6] M.D. McCluskey, S.J. Jokela. *J. Appl. Phys.* 106(7), 1 (2009).
- [7] H.J. Fan, R. Scholz, M. Zacharias, U. Goselle, F. Bertram, D. Forster, J. Christen. *Appl. Phys. Lett.* 86(2), 1 (2005).
- [8] S.N. Luo, D.C. Swift, T.E. Tierney, D.L. Paisley, G.A. Kyrala, R.P. Johnson, A.A. Hauer, O. High Pressure Research 24(4), 40 (2004).
- [9] Meiya Li, Wayne Anderson, Nehal Chokshi, Robert L Deleon, Gary Tompa. *Journal of Applied Physics.* 100(5), 1653 (2006).
- [10] Ja.B. Zel'dovich, Ju.P. Rajzer. *Fizika udarnih voln i vysokotemperaturnyh gidrodinamicheskikh javlenij* (Fizmatgiz, Moskva, 1963).
- [11] A. Khorsand Zak, W.H. Abd. Majid, M.E Abrishami, Ramin Yousefi. *Solid State Sciences* 13(1), 251 (2011).
- [12] L.L. Yang, Q.X. Zhao, M. Willander, J.H. Yang, I. Ivanov. *Appl. Phys. Lett.* 105(5), 1 (2009).
- [13] K. Vanheusden, W.L. Warren, C.H. Seager, D.R. Tallant, J.A. Voigt, B.E. Gnade. *Journal of Applied Physics.* 79(10), 1 (1996).
- [14] N.Y. Garces, L. Wang, L. Bai, N.C. Giles, L.E. Halliburton, G. Cantwell. *Appl. Phys. Lett.* 81(4), 1 (2002).
- [15] D.H. Zang, Z.Y. Xue, Q.P. Wang. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35(21), 2837 (2002).
- [16] A. Poppl, G. Volkel. *Physica Status Solidi (a)* 125(2), 571 (1991).
- [17] F. Tuomisto, K. Saarinen, D.C. Look, G.C. Farlow. *Phys. Rev. B.* 72(8), 1 (2005).
- [18] M.K. Lee, H.F. Tu. *Jpn. J. Appl. Phys.* 101(2), 980 (2008).
- [19] L. Zhao, J.S. Lian, Y.H. Liu, Q. Jiang. *Trans. Nonferr. Met. Soc.* 18(1), 145 (2008).
- [20] W. Cheng, P. Wu, X. Zou, T. Xiao. *J. Appl. Phys.* 30(12), 1260 (2006).
- [21] T.M. Borseth, B.G. Svensson, A.Y. Kuznetsov, P. Klason, Q.X. Zhao, M. Willander. *Appl. Phys. Lett.* 89(2), 112 (2006).

V.M. Zhurovetski<sup>1</sup>, B.P. Kovalyuk<sup>2</sup>, V.S. Mocharskyi<sup>2</sup>, Yu. Nikiforov<sup>2</sup>, V.V. Onisimchuk<sup>1</sup>,  
D.I. Popovych<sup>1,3</sup>, A.S. Serednytski<sup>1</sup>

## Structure and Photoluminescence Modification of ZnO Nanopowders by the Laser Shockwave Treatment

<sup>1</sup>*Institute of Applied Problems of Mechanics and Mathematics NASU, 3b,  
Naukova Str., Lviv 79060, Ukraine, E-mail: [onisimchuk2info@gmail.com](mailto:onisimchuk2info@gmail.com)*  
<sup>2</sup>*Ternopil' Ivan Pul'uj National Technical University, Ternopil' 46000, Ukraine*  
<sup>3</sup>*National University "Lvivska Polytechnika", Bendera Str. 12, Lviv 79013, Ukraine*

Modification of ZnO nanopowder was held by laser shockwave treatment and examined peculiarities of such impact with the energy density order ~108-109 W/sm<sup>2</sup>. Properties of ZnO nanopowders were characterized by means X-ray diffraction analysis (XRD), scanning electron microscopy and also by Gaussian decomposition of photoluminescence spectra. The XRD results revealed that sample of ZnO nanopowder was crystalline with typical hexagonal wurtzite phase. Laser shockwave treatment helped significantly reduce the aggregation level of nanopowders. Photoluminescence spectra modification of treated samples was revealed. Decreasing intensity of green photoluminescence band was observed while intensity of the peak  $\lambda=430$  nm increased when air pressure decreases to 7 Pa. Observed changes of visible emission are characterized with defect structure modification, especially oxygen defects.