

## Фотолюмінесценція люмінофору ZnS, сонофрагментованого у розчині ізопропилового спирту

М. Закіров<sup>1,\*</sup>, О. Коротченков<sup>1</sup>, А. Надточій<sup>1</sup>, А. Подолян<sup>1</sup>, К. Свеженцова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, вул. Володимирська, 64/13, 01601 Київ, Україна

<sup>2</sup> Інститут Фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова, просп. Науки, 41, 03028 Київ, Україна

(Одержано 24.02.2015; опубліковано online 20.10.2015)

У роботі отримано нанорозмірну фазу сульфід цинку при обробці ультразвуком полікристалічного вихідного матеріалу. Досліджено спектрально-кінетичні характеристики отриманої системи. Показано зміну каналів збудження та релаксації у кристалах при їхній сонофрагментації у полярному розчиннику.

**Ключові слова:** Ультразвукова обробка, Люмінофор, Сульфід цинку, Фотолюмінесценція.

PACS numbers: 71.55. Gs, 73.20. Hb

### 1. ВСТУП

Застосування ультразвуку для одержання наноматеріалів дозволило істотно поліпшити доступ до широкого спектру кристалічних нанонапівпровідників, але механізми дії ультразвуку залишаються в значній мірі не з'ясованими [1]. Хімічні та фізичні ефекти ультразвуку не є наслідком його прямої взаємодії з молекулами середовища. Натомість ці ефекти походять із супутньої акустичної кавітації, що супроводжується формуванням, зростанням і вибухоподібним схлопуванням бульбашок в рідині [2]. В однорідних рідинах колапс бульбашкових хмаринок обумовлює інтенсивний локальний нагрів, що сягає ~ 5000 К, виникнення значних тисків (~ 10<sup>5</sup> кПа) і величезних швидкостей нагрівання й охолодження (~ 10<sup>10</sup> К/с) в межах окремих субмікронних реакторів [3]. У гетерогенних системах, що включають тверду й рідку фази, ефекти дії ультразвуку також пов'язані з кавітацією. Коли кавітуюча бульбашка (із типовим діаметром ~ 50 мкм при частоті ультразвуку біля 20 кГц) руйнується поблизу значно більшої за розміром поверхнею вона демонструє асиметричний колапс, що здатний генерувати високошвидкісні струмені рідини. При цьому швидкість струменів, що вдарають поверхню, може перевищувати 100 м/с [4]. Дія цих струменів здатна викликати локальну ерозію поверхні, її ультразвукове очищення, активацію хімічних перетворень біля поверхні, подрібнення твердої речовини (сонофрагментацію) [1]. Кавітаційний колапс також викликає ударні хвилі зі швидкістю до 4000 м/с і тиском з амплітудою ~ 10<sup>6</sup> кПа, які створюють умови виникнення пластичної деформації різних твердих речовин та забезпечують високі швидкості зіткнень між твердими частинками мікронних розмірів [5].

Наші попередні дослідження поверхневої фотое.р.с. у пластинах кремнію, занурених у воду, свідчать про значний вплив ультразвуку на перенос заряду біля поверхні [6]. Спостерігалось значне скорочення кривою спаду фото е.р.с., пояснене виникненням обірваних зв'язків на поверхні при видаленні

оксидного шару кавітаційними бульбашками у воді.

Дана робота присвячена експериментальному дослідженню особливостей фотолюмінесценції люмінофору ZnS, сонофрагментованого у розчині ізопропилового спирту. Отримані результати передбачають можливість ефективної модифікації процесів переносу заряду ультразвуком при розміщенні напівпровідника у хімічно активному середовищі, що має важливе значення для практичного використання напівпровідникових структур типу ZnS/ZnO. Деякі роботи вказують на зміни спектральних характеристик залежно від середовища, в яку поміщена напівпровідникова структура [7]. Тим не менш, залишається відкритим питання про вплив оточуючого середовища на кінетичні люмінесцентні характеристики, зокрема, для низькорозмірних структур, коли вклад поверхні, що знаходиться в безпосередньому контакті з середовищем, приймає домінуючий характер.

### 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ

Зразки ZnS було синтезовано методом хімічного транспорту в замкнутій йодній системі. Ампули виготовлялися з плавленого кварцового скла С5-1 оптичної якості. Спочатку ампули промивалися 3 рази гарячою водою (при 75 °С), а потім ще 5 разів дистильованою водою. Після цього вони дві доби висушувалися в термостаті при температурі 120-150 °С. Герметизовані ампули розміщувалися в двузонній печі, в якій і відбувався безпосередній синтез. Температура синтезу контролювалася термодарами «хромель-алюмель».

Для синтезу використовувалися Zn і S чистотою В4, взяті в стехіометричному співвідношенні  $m_{Zn} = 6,741$  г,  $m_S = 3,306$  г. В якості хімічної транспорту був узятий CdI<sub>2</sub> масою 0,2 г. Температури випаровування і кристалізації в печі становили відповідно 1097 та 977 °С. В таких умовах технологічний процес утримувався протягом 30 годин з наступним охолодженням зі швидкістю не більше 10 °С/год.

Наведені нижче результати отримані на двох типах вирощених зразків, позначених як зразки типу 1 і 2. Результати рентгенівського фазового аналізу засві-

\* zakyrov@gmail.com

дчують, що зразок типу 1 містить близько 70 % фази сфалериту і 30 % вюрциту, тоді як зразок типу 2 утворений практично на 100 % модифікацією вюрциту.

Синтезовані зразки виявляли досить яскраве світіння при фотозбудженні лазерним діодом з довжиною хвилі 404 нм (3,07 eV). Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) реєструвалися при кімнатній температурі з використанням монохроматора МДР-4 і ФЕУ-79 з комп'ютерною реєстрацією сигналу. Кінетика ФЛ досліджувалася за допомогою цифрового осцилографа GDS-806S, що забезпечував роздільну здатність 1 мкс. Кінетика ФЛ реєструвалася при збудженні тим самим лазерним діодом, що й при записі спектрів в імпульсному режимі з тривалістю імпульсів 50 мкс. Окремими дослідженнями встановлено також, що залежність інтенсивності ФЛ від інтенсивності збуджуючого світлового потоку описується лінійною функцією.

Кінетика фото е.р.с. реєструвалася на автоматизованій установці із безконтактним методом зняття сигналу, детально описаній в роботі [8].

ІЧ-дослідження виконувалися на спектрометрі Spectrum BX-II FTIR PerkinElmer Inc в діапазоні хвильових чисел  $500-4000\text{ см}^{-1}$  при кімнатній температурі.

Для оцінки розмірів фрагментованих частинок використовувався оптичний мікроскоп Olympus GX-51. Нанорозмірна фаза зразків досліджувалась методом атомно-силової мікроскопії на скануючому зондовому мікроскопі FemtoScan Online. Сканування проводилось в контактному режимі в повітрі з використанням кантилеверів fpN10S (із радіусом кривизни вістря  $\leq 10\text{ нм}$ ). Візуалізація виконувалась при температурі  $20-24\text{ }^\circ\text{C}$  і вологості повітря  $50-56\%$ .

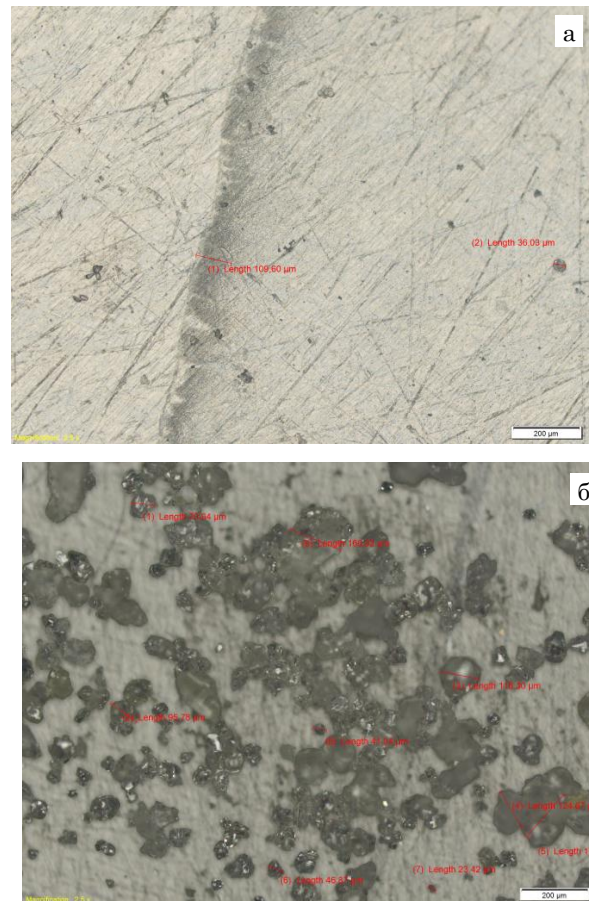
Ультразвукове дроблення вирощених зразків ZnS здійснювалось у ванні із ізопропиловим спиртом за допомогою перегворювача Ланжевена на частоті біля 30 кГц. Деталі методу та використаної установки подано в роботі [6]. Для даних, наведених нижче, час ультразвукової обробки складав 5 хв. В процесі фрагментації подрібнений матеріал розподілявся в об'ємі розчину. Після припинення дії ультразвуку розчин залишали на добу для осідання твердих частинок. При цьому подрібнений люмінофор мав досить широкий розкид за розміром фрагментованих часток. Частинок в осаді мали розміри в мікронному діапазоні. У той же час, в розчині залишались нанометрові частинки, що не осідали на дно посудини протягом тижня спостережень. Фотолюмінесцентні властивості люмінофору та спектри FTIR досліджувались безпосередньо в розчині ізопропилового спирту із частинками мкм і нм розмірів. Кінетика фото е.р.с., а також мікроскопічні дослідження, проводились у тих самих зразках, одержаних при нанесенні краплі рідини із сонофрагментованим матеріалом на металеву (для фотое.р.с.) чи слюдяну (для мікроскопії) поверхню із наступним випаровуванням спирту перед вимірами.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 і 2 представлено відповідно оптичне та AFM зображення краю (а) та центральної (б) областей висохлої краплі. У першому випадку переважають частинки субмікронних розмірів, не помітні в

оптичному мікроскопі, у другому – осіла фаза зразка, що складається із частинок ZnS із розмірами до  $\approx 200\text{ мкм}$ .

AFM зображення периферійної області краплі подано на рис. 2. Видно, що розміри сонофрагментованих частинок у цьому випадку складають  $\sim 100\text{ нм}$ . У подальших дослідженнях даної роботи нанорозмірна і мікророзмірна фази частинок не розділялися. При цьому у зразку 1 переважають нанорозмірні частинки, тоді як у зразку 2 – частинки мікронних розмірів.



**Рис. 1** – Мікрофотографії сонофрагментованого люмінофору ZnS, отримані за допомогою оптичного мікроскопу: (а) – краю області висохлої краплі (зразок 1); (б) – центральна область краплі (зразок 2)

На рис. 3 наведено спектри фотолюмінесценції зразків 1 (а) і 2 (б) до (спектри 1) і після (спектри 2) сонофрагментації люмінофору. Зразок типу 1 виявляє світіння в смузї з максимумом на  $575\text{ нм}$  (2,16 eV), який зсувається приблизно на  $10\text{ нм}$  в довгохвильову область у процесі обробки (до 2,12 eV). Зразок типу 2 демонструє світіння в смузї з максимумом на  $585\text{ нм}$  (2,12 eV), який в процесі обробки зсувається в довгохвильову область до  $610\text{ нм}$  (2,03 eV).

Відомо, що сульфід цинку містить кисень як типову домішку. Забруднюючий вплив атмосфери, здатність ZnS до окислення, а також необхідність компенсації спотворень, що вносяться власним дефектами структури і домішками, сприяють неконтрольованому входженню кисню в ґратку ZnS [9]. В процесі пасивації поверхні в атмосфері на поверхні кристалітів утворюється оксидна плівка ZnO.

За літературними даними смугу люмінесценції з піком біля 610 нм асоціюють з рекомбінацією в частинках ZnS, здійснюваною за участю дефектів [10, 11]. Смугу ФЛ на 575 нм в пов'язують із негативно зарядженим дефектом  $V_{Zn}^-$ , де вакансія цинку виступає в ролі акцептора [12]. Смуга ж з максимумом поблизу 585 нм в структурах ZnS пов'язується в літературі з присутністю Mn [13].

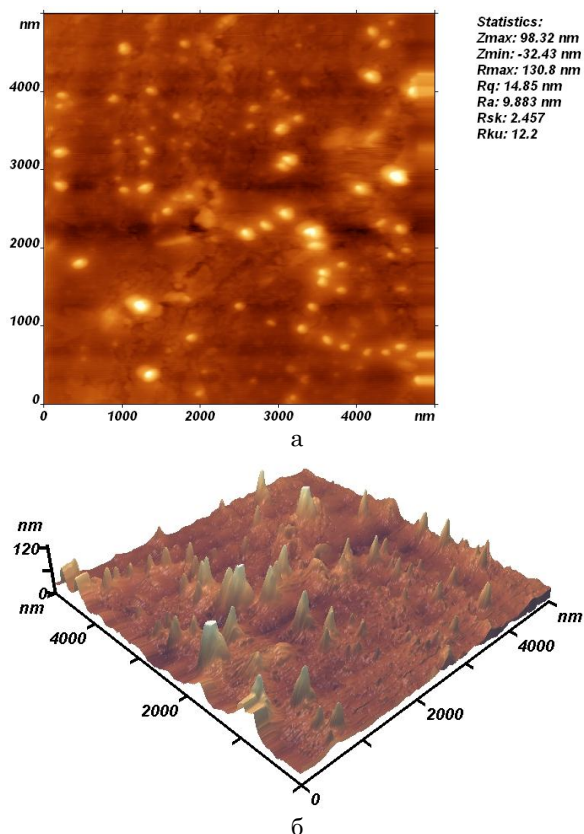


Рис. 2 – AFM зображення краю області краплі сонофрагментованого люмінофору ZnS (зразок 1): (а) – двовимірне; (б) – тривимірне

Як відомо, під дією ультразвуку в напівпровідника сполук  $A^2B^6$  спостерігається рух дислокацій з об'єму до поверхні та їх пере захоплення, а також розщеплення сформованих при рості границь часток [14-16].

Можна таким чином припустити, що у процесі сонофрагментації негативно заряджена вакансія цинку змінила своє положення та заряд внаслідок обміну електронами між дислокацією та точковими дефектами. Обмін відбувся в процесі руху дислокації, що викликало зміщення вакансійного рівня до дна зони провідності.

Кінетику загасання ФЛ, зареєстрованої в максимумах смуг випромінювання, а також кінетику спаду фото е.р.с. подано відповідно на рис. 4 і 5. Очевидними є пришвидшення кінетики спаду люмінесценції та фото е.р.с. після сонофрагментації люмінофора (криві 2 на рис. 4 і 5 у порівнянні з кривими 1).

При цьому крива 2 на рис. 5 виявляє швидкий неекспоненціальний спад в межах декількох мс, за яким спостерігається достатньо довга експоненціальна релаксація, загалом подібна до релаксації фото е.р.с. у зразку 1 (крива 1 на рис. 5).

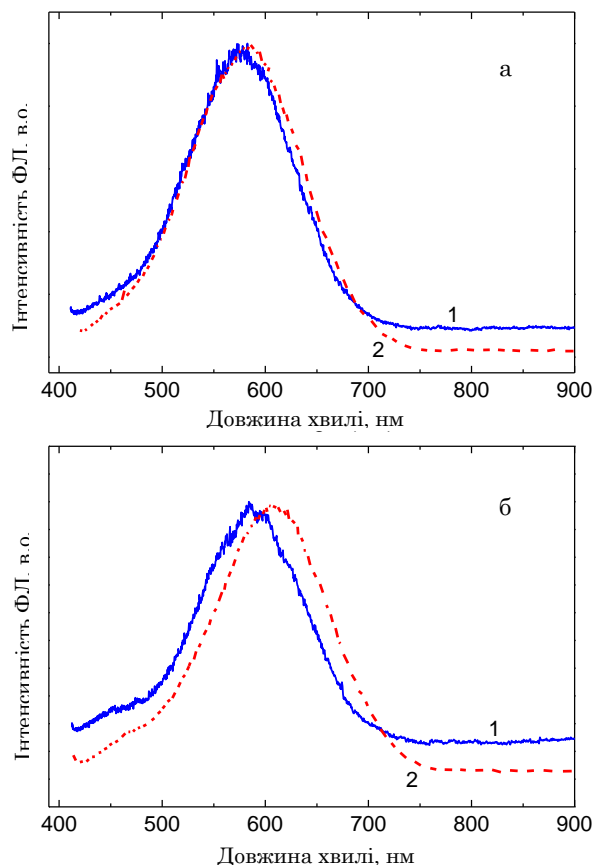


Рис. 3 – Спектри ФЛ зразків 1 (а) і 2 (б) до (спектри 1) і після (спектри 2) ультразвукової обробки

Наведені дані свідчать, що в результаті ультразвукової обробки змінилися домінуючі канали збудження й релаксації носіїв заряду в зразках. В процесі сонофрагментації у рідкому середовищі зразки подібноються і їх поверхня пасивується хімічно активним середовищем. Хімічні міркування дозволяють припустити, що до некомпенсованих атомів цинку у поверхневому шарі приєднуються групи ОН ізопропилового спирту (рис. 6). В результаті такого процесу частинка зразка знаходиться в електричному полі прикріплених до неї гідроксильних груп спирту. При цьому різко спадає величина сигналу фотое.р.с., що у зразку 1 переважно формується у приповерхневій області мікрочастинки, суттєво модифікованої у фрагментованому зразку 2 (поверхні стани  $N_s$  та пунктирні лінії вигину зон у приповерхневій області кристаліту на рис. 6). Пасивовані зв'язки, зменшуючи сигнал фото е.р.с., забезпечують також швидкий канал рекомбінації фотозбуджених носіїв заряду (швидкий початковий спад на кривій 2 рис. 5).

Модифікація поверхні при сонофрагментації незалежно підтверджується даними інфрачервоного поглинання, наведеними на рис. 7. Вони свідчать, що сонофрагментація веде до зміщення максимумів поглинання та зміни інтенсивності смуг поглинання валентних коливань поверхневих гідроксильних груп [18, 19].

Дійсно, смугу з піком на  $3340 \text{ см}^{-1}$  пов'язують із коливаннями ОН групи (зміщення до  $3352 \text{ см}^{-1}$  для зразку 1 та  $3363 \text{ см}^{-1}$  для зразку 2) [20], смуга на  $2970 \text{ см}^{-1}$

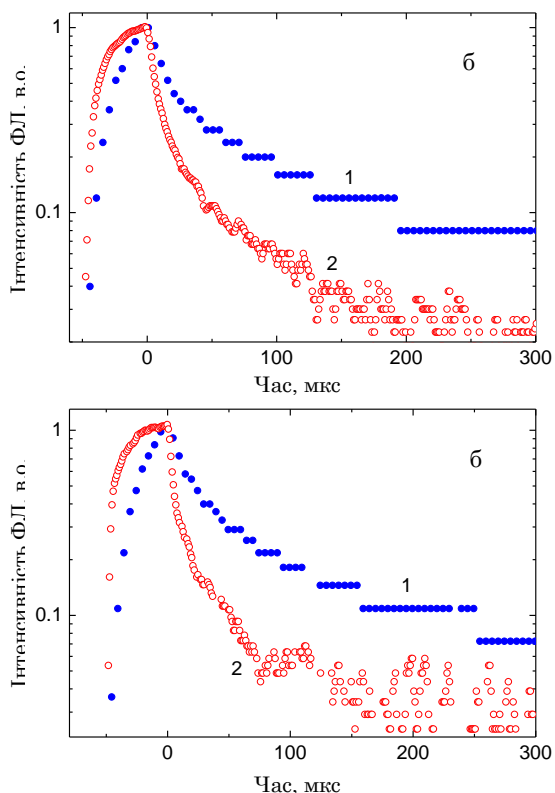


Рис. 4 – Кінетика ФЛ зразку 1 (а) та зразку 2 (б) до (крива 1) і після (крива 2) ультразвукової обробки

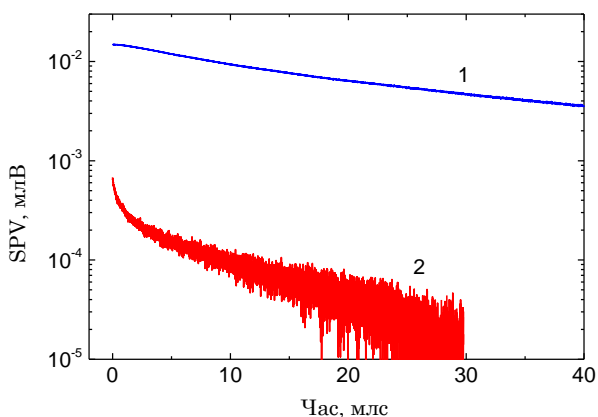


Рис. 5 – Кінетика фото е.р.с. у зразку 1 до (крива 1) і після (крива 2) ультразвукової обробки

відповідає асиметричним коливанням у  $\text{CH}_3\text{-sp}^3$  [21, 22], смуги в інтервалі  $2875\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$  відповідають коливанням  $\text{-C-H}$  [23], смугу на  $2360\text{ cm}^{-1}$  асоціюють із адсорбцією атмосферного  $\text{CO}_2$  на поверхні зразка [24], смуги на  $1115\text{ cm}^{-1}$  та  $648\text{ cm}^{-1}$  відповідають коливанням розтягу та згину у системі  $\text{Zn-OH}$  та  $\text{ZnS}$  відповідно [25], смуги на  $950\text{ cm}^{-1}$  та  $1300\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$  відповідають  $\text{C-O}$  розтягам на металі та  $\text{C-N}$  згинам відповідно [26]. Таким чином, зміна положення піків та інтенсивності прямо вказують на взаємодію розчинника та досліджуваних зразків.

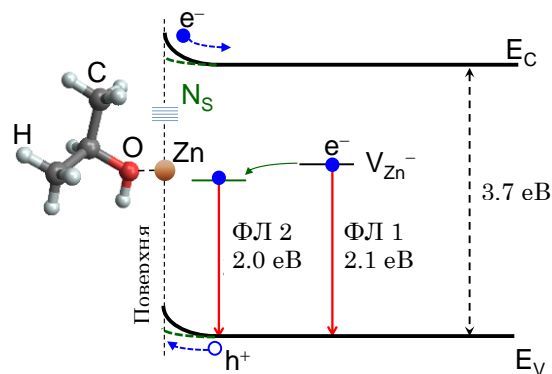


Рис. 6 – Зонна схема кристалітів  $\text{ZnS}$ , що пояснює зміни ФЛ та фото е.р.с. при сонофрагментації. PL1 та PL2 – електронні переходи, що формують спектри ФЛ до та після сонофрагментації, відповідно,  $e^-$  та  $h^+$  – електрон та дірка, відповідно,  $N_s$  – стани на поверхні нанокристаліту, обумовлені пасивацією атомів  $\text{Zn}$  групами  $\text{OH}$ . Пунктирні стрілки ілюструють розділення  $e^-$  і  $h^+$  у при поверхневу електричному полі, суцільна стрілка – зниження енергії рівня при сонофрагментації. Пунктирні лінії ілюструють зменшення вигину зон біля поверхні кристаліту при сонофрагментації

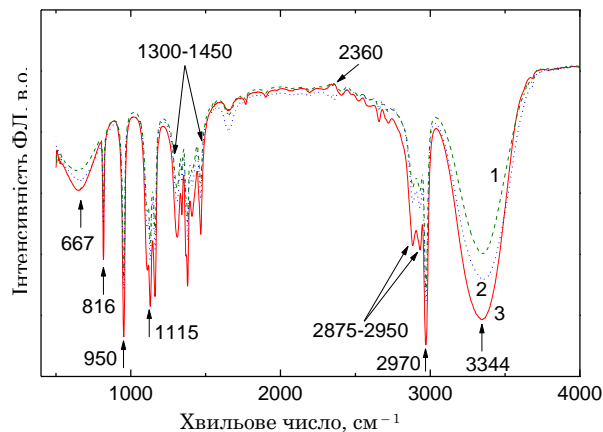


Рис. 7 – Спектри FTIR зразку 1 (крива 1), зразку 2 (крива 2) та ізопропилового спирту (крива 3) після ультразвукової обробки

Схема електронних переходів, які формують спостережувані смуги ФЛ, подано на рис. 6. Фотозбуджені електрони захоплюються на рівнях  $V_{\text{Zn}^-}$  із подальшою випромінювальною рекомбінацією у переходах PL1 і PL2 для зразків до і після сонофрагментації, відповідно. Зміну положення максимумів ФЛ (від PL1 і PL2) можна пояснити зміною енергетичного положення вакансії цинку (суцільна стрілка на рис. 6), як зазначено вище.

Таким чином, в роботі показано, що при сонофрагментації сульфиду цинку (як сфалериту так і вюрциту) у полярному розчиннику утворюється нанорозмірна фаза, яка одразу піддається пасивації в середовищі розчинника. Вказано на незначний спад виходу люмінесценції, зміну каналів збудження та релаксації при сонофрагментації.

Автори висловлюють подяку кафедрі фізики Кам'янець-Подільського Національного університету ім. І. Огієнка за вирощування вихідних кристалів  $\text{ZnS}$ .

## Фотолюминесценція люмінофора ZnS, сонофрагментованого в розчині ізопропилового спирта

М. Закиров<sup>1</sup>, О. Коротченков<sup>1</sup>, А. Надточий<sup>1</sup>, А. Подолян<sup>1</sup>, К. Свеженцова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізический факультет, ул. Владимирская, 64/13, 01601 Київ, Україна

<sup>2</sup> Інститут Фізики напівпровідників ім. В.Е. Лашкарева, просп. Науки, 41, 03028 Київ, Україна

В роботі отримана нанорозмерна фаза сульфіда цинка при обробці ультразвуком полікристалічного вихідного матеріалу. Досліджені спектрально-кінетическі характеристики отриманої системи. Вказані змієнення каналів збудження і релаксації в кристалах при їх сонофрагментації у середі полярного розчинителя.

**Ключевые слова:** Ультразвукова обробка, Люмінофор, Сульфід цинка, Фотолюминесценція.

## Photoluminescence of ZnS Luminophore Sonofragmentated in Isopropyl Alcohol Solution

M. Zakirov<sup>1</sup>, O. Korotchenkov<sup>1</sup>, A. Nadtochiy<sup>1</sup>, A. Podolyan<sup>1</sup>, K. Svezhentsova<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv, 01601 Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup> V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine, 03028 Kyiv, Ukraine

The work describes the preparation of nanosized zinc sulfide phase with ultrasonic fragmentation of polycrystalline basic material. The spectral and kinetic characteristics of the resulting system were studied. The changes of excitation and relaxation channels in the crystals by their sonofragmentation in a polar solvent are shown.

**Keywords:** Ultrasonic treatment, Luminophore, Zinc Sulfide, Photoluminescence.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- J.R.G. Sander, B.W. Zeiger, K.S. Suslick, *Ultrasonics Sonochemistry* **21**, 1908 (2014).
- Theoretical and Experimental Sonochemistry Involving Inorganic Systems* (Ed. by Pankaj, M. Ashokkumar) (Springer-Verlag: Berlin: 2011).
- D.J. Flannigan, K.S. Suslick, *Nature* **434**, 52 (2005).
- J.H. Bang, K.S. Suslick, *Adv. Mater.* **22**, 1039 (2010).
- R. Pecha, B. Gompf, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1328 (2000).
- A. Podolian, A. Nadtochiy, V. Kuryliuk, O. Korotchenkov, J. Schmid, M. Drapalik, V. Schlosser, *Sol. Energ. Mater. Sol. C.* **95**, 765 (2011).
- Ю.Ю. Бачериков, О.Б. Охрименко, З.Ф. Томашик, Э.М. Лукьянчук, К.Д. Кардашов, *Журн. прикл. спектроскопии* **72**, 799 (2005) (Yu.Yu. Bacherikov, O.B. Okhrimenko, Z.F. Tomashik, E.M. Lukiyanchuk, K.D. Kardashov, *Zhurn. prikl. spektroskopii* **72**, 799 (2005) [in Russian]).
- A. Podolian, V. Kozachenko, A. Nadtochiy, N. Borovoy, O. Korotchenkov, *J. Appl. Phys.* **107**, 093706 (2010).
- Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов, *Сульфид цинка* (Москва: Наука: 1987) (N.K. Morozova, V.A. Kuznetsov, *Sul'fid tsinka* (Moskva: Nauka: 1987)) [in Russian].
- D. Kurbatov, A. Opanasyuk, S. Kshnyakina, V. Melnik, V. Nesprava, *Rom. J. Phys.* **55**, 213 (2010).
- S.I. Bredikhin, S.Z. Shmurak, *JETP* **49**, 520 (1979).
- K.M. Lee, K.P. O'Donnell, G.D. Watkins, *Sol. State Commun.* **41**, 881 (1982).
- S. Joicy, R. Saravanan, D. Prabhu, N. Ponpandian, P. Thangadurai, *RSC Adv.* **4**, 44592 (2014).
- Ю.В. Степанов, В.П. Алехин, *Фізика і хімія обробки матеріалів* **1**, 78 (1999) (Yu.V. Stepanov, V.P. Alekhin, *Fizika i khimiya obrabotki materialov* **1**, 78 (1999)) [in Russian].
- Г.Я. Базельюк, И.Г. Козырский, *Фізика металов и металоведение* **1**, 145 (1971) (G.Ya. Bazelyuk, I.G. Kozyrskiy, *Fizika metalov i metalovedeniye* **1**, 145 (1971)) [in Russian].
- И.Г. Полоцкий, Н.С. Мордюк, *Металлофизика* **29**, 99 (1970) (I.G. Polotskiy, N.S. Mordyuk, *Metallofizika* **29**, 99 (1970)) [in Russian].
- Basic organic chemistry* (Ed. J.M. Tedder) (London: Wiley: 1966-1975).
- Ю. Бёккер, *Спектроскопия* (Москва: Техносфера: 2009) (Yu. Bokker, *Spektroskopiya* (Moskva: Tekhnosfera: 2009)) [in Russian].
- P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy; Principle and Spectral Interpretation, 1st Edition* (San Diego: Elsevier: 2011).
- Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, (Ed. H.S. Nalwa) **10**, 725 (American Scientific Publishers: 2004).
- A. Varma, V. Palshin, E.I. Meltis, *Surf. Coat. Tech.* **148**, 305 (2001).
- Supria N. Rishikeshi, Satyawati Joshi, *J. Therm. Anal. Calorim.* **109**, 1473 (2012).
- Suprina N. Rishikeshi, Satyawati Joshi, Mayyr K. Temgire, Jayes R. Bellare, *Dalton Trans.* **42**, 5430 (2013).
- Tabasom Parvin, Namratha Phanichphant, Kullaian Byrappa, *Int. J. Photoenerg.* **2012** ID 670610 (2012).
- F. Wegmuller, *J. Colloid Interf. Sci.* **116**, 312 (1987).
- Ravi Shara, *Int. Multidisciplinary Res. J.* **1**(9), No8, (2011).