



<http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2020-18-6-25-32>

Оригинальная статья
Original paper

УДК 621.315.592.4

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ

КОРЕНЬКОВА С.Ю., ТИХОНОВ И.А., ЧУБЕНКО Е.Б.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
(г. Минск, Республика Беларусь)

Поступила в редакцию 24 апреля 2020

© Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 2020

Аннотация. Получен композитный материал на основе наночастиц оксида цинка, синтезированных химическим гидротермальным методом, и полимерной диэлектрической матрицы силиката натрия. Свободные наночастицы оксида цинка были сформированы при нагреве эквимольного раствора нитрата цинка и гексаметилентетрамина с различными значениями показателя pH (от 3 до 5). Наночастицы были введены в водный раствор силиката натрия и послойно нанесены на кремниевую подложку путем центрифугирования. Методом растровой электронной микроскопии исследована структура и морфология как свободных наночастиц оксида цинка на кремниевой подложке, так и после внесения их в матрицу силиката натрия. Установлено, что полученные частицы обладают гексагональной кристаллической решеткой и имеют бимодальное распределение по размерам. После внесения в матрицу силиката натрия в ней остаются только небольшие наночастицы оксида цинка со средним диаметром 45 нм. Исследование спектров фотолюминесценции композитного материала, включающего наночастицы оксида цинка, полученные при различных значениях pH исходного раствора, показало наличие экситонной и примесной полос фотолюминесценции с максимумами интенсивности, расположенными на длинах волн 383 и 590 нм соответственно. Наночастицы оксида цинка, находящиеся в стабилизирующей матрице силиката натрия, демонстрируют более высокую относительную интенсивность экситонной фотолюминесценции, чем свободные частицы. Наибольшая величина относительной интенсивности экситонной фотолюминесценции достигнута у композитного материала, включающего наночастицы, синтезированные при pH исходного раствора 3,35. Полученные композитные материалы могут найти применение в оптоэлектронных и фотовольтаических приборах, а также в качестве оптической среды безрезонаторных лазеров.

Ключевые слова: оксид цинка, наночастицы, гидротермальный синтез, композитные материалы, фотолюминесценция.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Благодарности. Работа выполнена в рамках задания 2.21 ГПНИ Республики Беларусь «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Наноматериалы и нанотехнологии». Авторы выражают свою признательность Жигулину Д.В. за проведение растровой электронной микроскопии образцов.

Для цитирования. Коренькова С.Ю., Тихонов И.А., Чубенко Е.Б. Синтез и свойства композитных материалов на основе наночастиц оксида цинка в диэлектрической матрице. Доклады БГУИР. 2020; 18(6): 25-32.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON ZINC OXIDE NANOPARTICLES IN AN INSULATING MATRIX

SOFIYA Y. KARANKOVA, ILLIA A. TIKHONOV, EUGENE B. CHUBENKO

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (Minsk, Republic of Belarus)

Submitted 24 April 2020

© Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 2020

Abstract. A composite material based on zinc oxide nanoparticles synthesized by the chemical hydrothermal method and a polymer insulated matrix of sodium silicate was obtained. Free zinc oxide nanoparticles were formed by heating an equimolar solution of zinc nitrate and hexamethylenetetramine with different pH values (3–5). Nanoparticles were introduced into an aqueous sodium silicate solution and applied on a silicon substrate by centrifugation. Using scanning electron microscopy, we studied the structure and morphology of zinc oxide nanoparticles on a silicon substrate in unbound state and after their introduction into the sodium silicate matrix. It was found that the obtained particles have a hexagonal crystal lattice and a bimodal size distribution. After introduction in the matrix of sodium silicate, only smaller zinc oxide nanoparticles with an average diameter of 45 nm remain in it. Studying of the photoluminescence spectra of a composite material, including zinc oxide nanoparticles obtained at different pH values of the initial solution, showed the presence of exciton and defect-related photoluminescence bands with intensity's maximums located at 383 and 590 nm, respectively. Zinc oxide nanoparticles in the stabilizing matrix of sodium silicate exhibit a higher relative intensity of exciton photoluminescence than unbound particles. The highest value of the relative intensity of exciton photoluminescence was achieved for a composite material including zinc oxide nanoparticles synthesized at pH=3,35 of the initial solution. The resulting composite materials can be used in optoelectronic and photovoltaic devices, and as an optical medium of non-cavity lasers.

Keywords: zinc oxide, nanoparticles, hydrothermal synthesis, composite materials, photoluminescence.

Conflict of interests. The authors declare no conflict of interests.

Acknowledgments. This work was carried out as part of assignment 2.21 of the State Research Programs of the Republic of Belarus “Physical Materials Science, New Materials and Technologies”, subprogram “Nanomaterials and Nanotechnologies”. The authors also express their gratitude to D.V. Zhigulin for scanning electron microscopy of samples.

For citation. Karankova S.Y., Chubenko E.B., Tikhonov I.A. Synthesis and properties of composite materials based on zinc oxide nanoparticles in an insulating matrix. *Doklady BGUIR*. 2020; 18(6): 25-32.

Введение

Наноструктуры и их сочетания с различными органическими и неорганическими материалами имеют ряд возможных применений: оптоэлектронные приборы, газочувствительные сенсоры, фотокаталитические покрытия [1]. В настоящее время ведутся активные исследования, направленные на поиск различных сочетаний наночастица – стабилизирующая матрица. Один из наиболее актуальных методов стабилизации – внесение наночастиц в полимерную матрицу [2]. Основными достоинствами полимерных материалов являются: простота получения, низкая стоимость, высокие оптические, радио- и электротехнические характеристики, высокая стойкость к агрессивным средам [2]. Поэтому полимеры можно считать универсальной стабилизирующей матрицей благодаря их технологичности и низкой стоимости по сравнению с неорганическими материалами. В качестве стабилизирующей полимерной матрицы интерес представляет жидкое стекло – водный щелочной раствор силиката с формулой $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$. Его практическое использование связано с возможностью применения жидкого стекла в качестве связующего, проявляющего

высокие адгезионные свойства к подложкам из различных материалов, для склеивания различных материалов, изготовления покрытий [3].

Оксид цинка (ZnO) – это перспективный полупроводниковый материал для оптоэлектронных [4], фотовольтаических и пьезоэлектрических [5] устройств. Широкий энергетический диапазон (3,37 эВ), высокая энергия связи (60 мэВ) и высокая термическая и механическая стабильность при комнатной температуре делают его привлекательным для потенциального использования в электронике, оптоэлектронике и лазерной технике [6, 7]. Данный материал обеспечивает эффективную экситонную эмиссию даже при комнатной температуре. На данный момент известно большое количество методов получения наночастиц ZnO различной морфологии – наноколец, наностержней и нанотрубок, – и одним из них является низкотемпературный метод химического гидротермального синтеза, отличающийся возможностью синтеза при низких температурах, экологичностью и простотой контроля свойств получаемого материала.

Целью данной работы являлось исследование композитных материалов на основе наночастиц ZnO и силиката натрия. Внедрение частиц ZnO в полимерную матрицу силиката натрия способствует увеличению интенсивности экситонной фотолюминесценции, стабилизации их оптических характеристик и получению оптических сред с распределенными частицами люминофора для безрезонаторных лазерных структур.

Методика проведения экспериментов

Гидротермальный синтез проводили путем термического разложения $Zn(NO_3)_2$ при температуре 100 °С в течение 2 ч. Для осаждения ZnO использовали водный раствор, содержащий нитрат цинка $Zn(NO_3)_2$ и гексаметиленetetрамин (ГМТА) $C_6H_{12}N_4$ в эквимольной концентрации (0,01 М). ГМТА служит источником гидроксид-ионов в реакции осаждения ZnO [8]. Помимо этого, ГМТА влияет на морфологию наночастиц ZnO, стимулируя их упорядоченный рост в направлении полярной кристаллической плоскости (0002). рН приготовленных растворов варьировался в пределах 3–5 путем добавления в раствор концентрированной азотной кислоты HNO_3 .

Процесс гидротермального синтеза оксида цинка проводился в стеклянном автоклаве объемом 50 мл с плотно притертой фторопластовой крышкой, в которой находилось отверстие для установки датчика температуры. Для нагрева автоклава с раствором использовалась лабораторная плитка модели IKA Werke MSC Basic C, оснащенная контактным термодатчиком с обратной связью. Во всех экспериментах раствор нагревался до температуры 100 °С в течение 30–40 мин и выдерживался при данной температуре на протяжении 2 ч. По окончании процесса осаждения полученный осадок промывался деионизованной водой. По истечении суток раствор, состоящий из взвеси частиц ZnO и деионизованной воды, соединялся с водным раствором силиката натрия в пропорции 1:1. Данная суспензия наносилась послойно на поверхность монокристаллической кремниевой подложки путем центрифугирования при скорости 1000 об/мин. Перед нанесением поверхность кремниевых подложек очищалась в насыщенном растворе оксида хрома (VI) в концентрированной серной кислоте, слой оксида кремния удалялся в 4,5 % водном растворе фтористоводородной кислоты (HF) [9].

Аналогично работе [9], морфология осажденных слоев ZnO исследовалась на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Hitachi S-4800, работающем при ускоряющем напряжении 15 кВ. Состав осажденных пленок ZnO определялся методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на спектрометре Bruker QUANTAX 200. Спектры фотолюминесценции регистрировались на лазерном спектральном комплексе на основе монохроматора SOLAR MS 7504i. Для возбуждения фотолюминесценции использовалась ксеноновая лампа мощностью 1 кВт. Монохроматические линии из спектра лампы выделялись при помощи двойного монохроматора SOLAR DM 160. Детектором излучения служила цифровая фотокамера Proscan HS101H, оснащенная кремниевой ПЗС матрицей Hamamatsu S7031. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

Структура и морфология полученных частиц ZnO была исследована методом РЭМ. На рис. 1 (*a, b, c*) представлены электронные фотографии кристаллов ZnO, сформированных в исходном растворе при pH = 3,35. Для получения данных РЭМ изображений капля водного раствора с кристаллами ZnO была помещена на поверхность подложки монокристаллического кремния и высушена.

На микрофотографиях отчетливо видны конгломераты из крупных (с диаметром от 200 до 550 нм) и мелких (с диаметром от 30 до 60 нм) частиц, то есть, полученные частицы ZnO имеют бимодальное распределение по размерам. Крупные частицы имеют форму вытянутой шестигранной призмы, характерную для кристаллического ZnO с гексагональной кристаллической решеткой типа вюрцита. Более мелкие частицы также имеют форму гексагональных стержней или пластин.

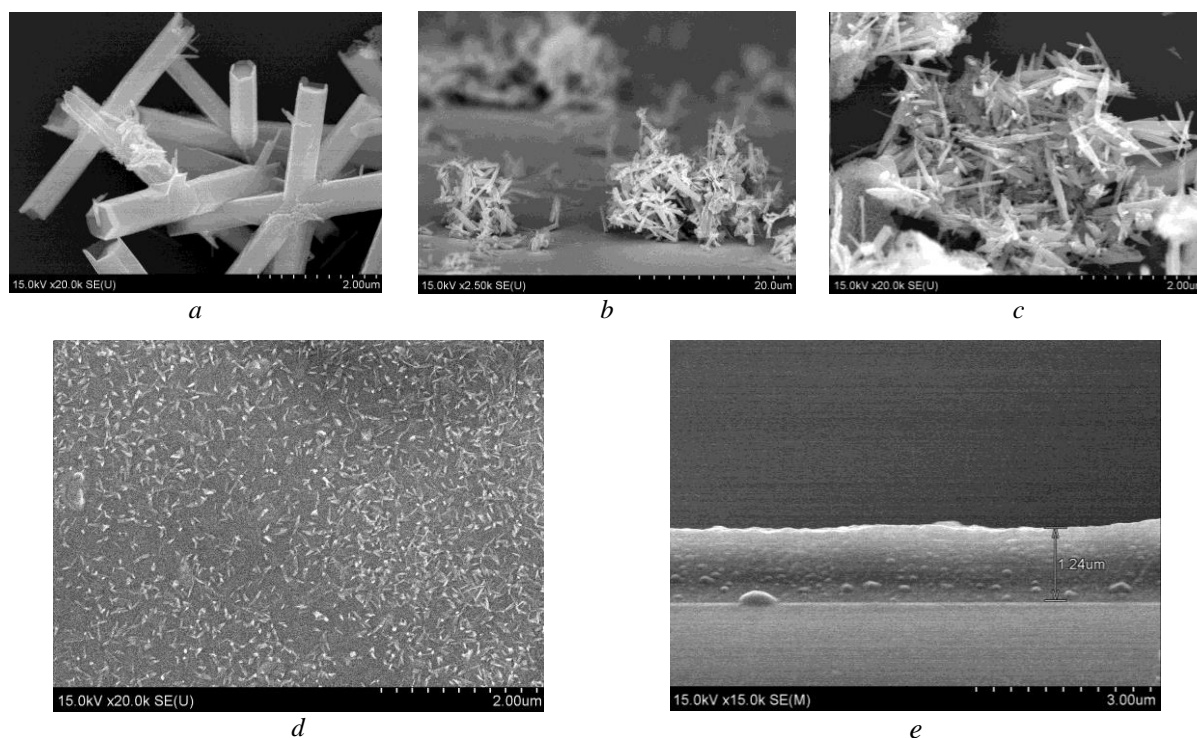


Рис. 1. Электронные фотографии кристаллов ZnO, сформированных гидротермальным методом при pH=3,35, на поверхности монокристаллической кремниевой подложки (*a, b, c*) и в составе матрицы силиката натрия (*d, e*)

Fig. 1. SEM images of ZnO crystals formed by hydrothermal synthesis with solution's pH=3,35 and applied on a single-crystal silicon substrate (*a, b, c*) and as part of a matrix of sodium silicate (*d, e*)

После введения наночастиц в стабилизирующую матрицу силиката натрия (рис. 1, *d*) заметно увеличилась упорядоченность конечной структуры, а также плотность распределения наночастиц по поверхности подложки. Слой композита толщиной 1,24 мкм эквивалентен 10 последовательно нанесенным слоям взвеси частиц ZnO в растворе силиката натрия. Диаметры наночастиц ZnO, распределенных в объеме матрицы, варьируются в диапазоне от 30 до 50 нм. Предположительно, пузырьки внутри композитного материала (рис. 1, *e*) образованы вокруг внедренных нанокристаллов ZnO вследствие попадания воздуха в матрицу силиката натрия во время процесса послойного нанесения.

Спектры фотолюминесценции кристаллов ZnO, сформированных при температуре 100 °C в течение 2 ч в растворах с различным значением показателя pH до и после внесения в матрицу силиката натрия, представлены на рис. 2.

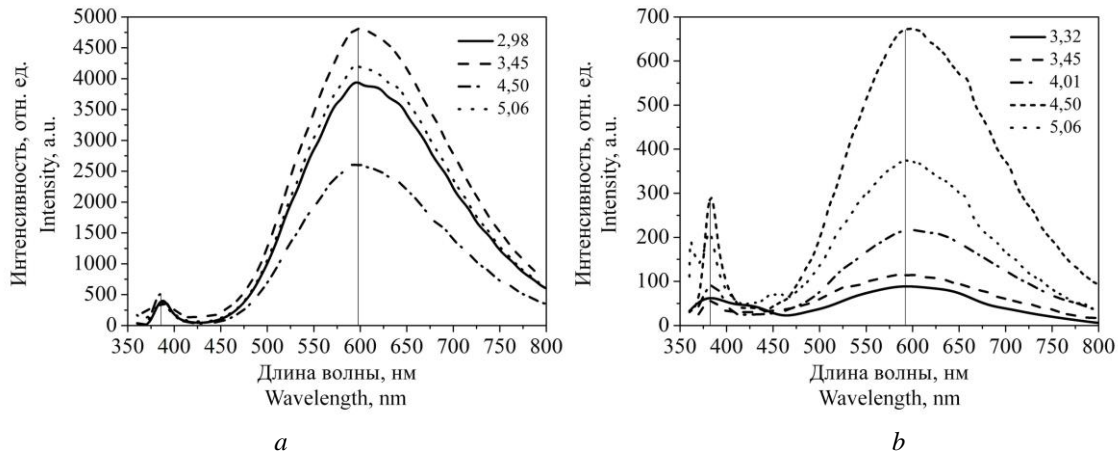


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции частиц ZnO, полученных при различных значениях pH раствора, до (a) и после (b) их внесения в матрицу силиката натрия
Fig. 2. Photoluminescence spectra of ZnO with different values of solution's pH before (a) and after (b) introduction of particles into the matrix of sodium silicate

На спектре фотолюминесценции ZnO, полученном при комнатной температуре, присутствуют две полосы с максимумами в ультрафиолетовой (УФ) и видимой области. В УФ области максимум полосы расположен на длине волны $\lambda_{\max 1} = 383$ нм, что соответствует энергии излучательных переходов 3,24 эВ. Такая энергия соответствует экситонной фотолюминесценции ZnO, обусловленной рекомбинацией свободных экситонов в полупроводнике [10]. Широкая полоса фотолюминесценции с максимумом на длине волны $\lambda_{\max 2} = 590$ нм связана с излучательными рекомбинационными процессами, протекающими на глубоких энергетических уровнях в запрещенной зоне, и ее происхождение обусловлено различными типами поверхностных дефектов [1], таких как ионизированные кислородные вакансии V_O и междоузельные атомы кислорода O_i [11]. Для определения приблизительных значений положений энергетических уровней для междоузлий O_i и вакансий кислорода V_O спектр фотолюминесценции полученных наночастиц ZnO был аппроксимирован несколькими симметричными функциями Гаусса (рис. 3, a). Максимумы полос в видимой области спектра приходятся на желтый и красный диапазоны и соответствуют 2,16 эВ (575 нм) для O_i и 1,86 эВ (668 нм) для V_O . По полученным данным была построена схематическая энергетическая зонная диаграмма ZnO (рис. 3, b).

Известно, что соотношение интенсивности экситонной и примесной фотолюминесценции связано с концентрацией примесей и дефектов в ZnO и совершенством его кристаллической структуры [1, 10, 11].

Получение композита из ZnO в матрице силиката натрия, обладающего эффективной фотолюминесценцией, являлось одной из основных задач данной работы. Поэтому для определения качества полученного композита было предложено использовать показатель k , который определяется соотношением интенсивности экситонной и примесной фотолюминесценции.

Графики зависимостей показателя качества k от pH раствора для наноструктурированного ZnO после внесения в матрицу силиката натрия представлены на рис. 4. Внесение частиц ZnO в матрицу существенно увеличивает значение показателя качества k ; для сравнения, при отсутствии матрицы показатель качества k находится в диапазоне от 0,08 до 0,2. Из графика видно, что наиболее качественный ZnO, с наименьшей концентрацией структурных дефектов, удалось получить при pH раствора 3,35.

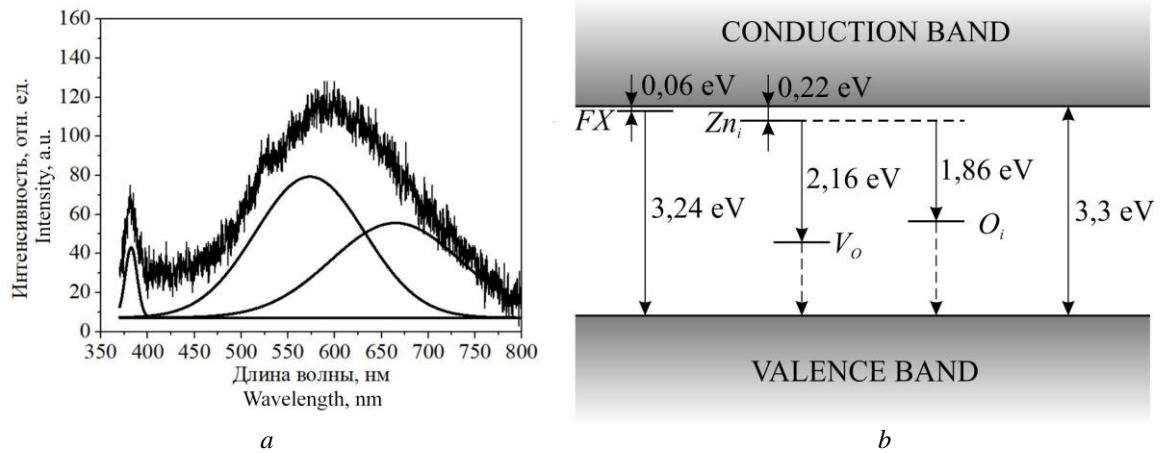


Рис. 3. Спектр фотолюминесценции наночастиц ZnO в матрице силиката натрия, синтезированных при pH раствора 3,45, аппроксимированный симметричными функциями Гаусса (а), и схематическая энергетическая зонная диаграмма ZnO (b). *FX* на диаграмме обозначен уровень свободных экситонов
Fig. 3. Photoluminescence spectrum of zinc oxide nanoparticles in a sodium silicate matrix synthesized at a solution's pH of 3.45, approximated by Gauss symmetric functions (a), and a schematic energy band diagram of ZnO (b). *FX* on the diagram is the free exciton level

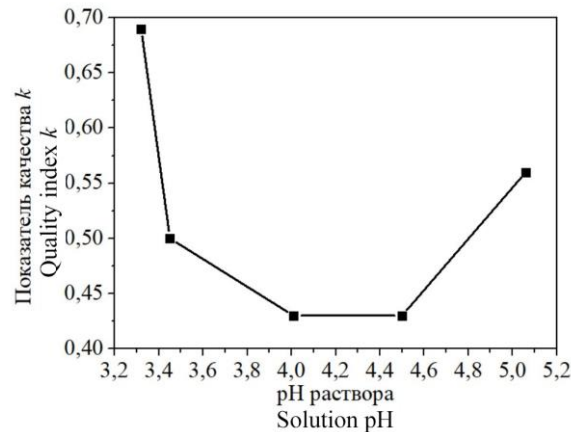


Рис. 4. График зависимости показателя качества k от pH раствора для наноструктурированного ZnO после внесения в матрицу силиката натрия. Точки соединены линией для наглядности
Fig. 4. Graph of dependence of the quality index k on solution's pH for nanostructured ZnO after introduction of particles into the matrix of sodium silicate. The points are connected by a line for better visibility

Полученные данные показывают, что интенсивность фотолюминесценции частиц ZnO, нанесенных на монокристаллическую кремниевую подложку выше, чем у аналогичных частиц, внедренных в матрицу силиката натрия. Это связано с большей концентрацией частиц ZnO на поверхности подложки в сравнении с количеством наночастиц ZnO в матрице.

Однако при внесении частиц в матрицу силиката натрия интенсивность примесной фотолюминесценции, обусловленной ионизированными кислородными вакансиями V_o и междоузельными атомами кислорода O_i , резко уменьшается, а уровень экситонной рекомбинации, в свою очередь, изменялся незначительно, что увеличивает значение показателя качества. Отсюда можно сделать вывод о том, что стабилизирующая матрица оказывает существенное влияние на интенсивность полосы фотолюминесценции, обусловленную рекомбинацией через уровни дефектов кристаллической решетки, сохраняя при этом высокую интенсивность экситонной рекомбинации в УФ области.

Поскольку эмиссионные свойства наночастиц ZnO зависят от кристаллографической ориентации, размера частиц, морфологии и дефектных центров, выявленных в результате экспериментов, то для увеличения интенсивности эмиссии исследуемых наночастиц необходим более точный контроль условий гидротермального синтеза.

Заключение

Наночастицы ZnO были синтезированы методом гидротермального осаждения в 0,01 М эквимольном растворе на основе Zn(NO₃)₂ и ГМТА при температуре 100 °С в течение 2 ч и значениях pH 3 – 5. Результаты сканирующей электронной микроскопии подтвердили, что синтезированные наночастицы ZnO имеют гексагональную кристаллическую структуру типа вюрцита. Размер полученных наночастиц ZnO имеет бимодальное распределение. Кристаллы крупного размера имеют средний диаметр частиц около 375 нм, частицы меньшего размера имеют средний диаметр около 45 нм. Отмечено, что после внедрения наночастиц в стабилизирующую матрицу силиката натрия увеличивается упорядоченность конечной структуры, а также плотность распределения наночастиц по поверхности подложки. В матрице силиката натрия обнаруживаются только кристаллы ZnO небольшого размера. Крупные частицы сепарируют в процессе нанесения композита на подложку методом центрифугирования.

Исследовано влияние значений pH на оптические характеристики наночастиц ZnO. Спектры фотолюминесценции частиц ZnO при комнатной температуре показали, что стабилизирующая матрица оказывает существенное влияние на интенсивность фотолюминесценции композитного материала в видимой области спектра за счет уменьшения количества поверхностных дефектов, сохраняя при этом высокую интенсивность экситонной рекомбинации в УФ области. Введенный показатель качества *k* полученных наночастиц ZnO позволил определить, что наибольшей относительной интенсивностью экситонной фотолюминесценции обладают образцы композитного материала, полученные при значениях pH раствора для гидротермального синтеза 3,35.

Полученные композитные материалы на основе наночастиц ZnO и силиката натрия, обладающие выраженной фотолюминесценцией в области ближнего УФ, могут быть использованы в светоизлучающих и фотовольтаических устройствах, а также в качестве оптической среды для безрезонаторных лазеров.

Список литературы / References

1. Kim S., Dulanga R.M., Somaratne S., Whitten J.E. Effect of Adsorption on the Photoluminescence of Zinc Oxide Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*. 2018;122:18985-18996. DOI:10.1021/acs.jpcc.8b04715.
2. Hanemann T., Szabo D.V. Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications. *Journal of Materials*. 2010;3:3468-3472. DOI:10.3390/ma3063468.
3. Figovskiy O.L., Kudryavtsev P.G. Liquid glass and aqueous solutions of silicates as a promising basis for technological processes for the production of new nanocomposite materials. *Ingenerniy Vestnik Dona*. 2014;29:1-42.
4. Davood R. Synthesis and photoluminescence characterization of ZnO nanoparticles. *Journal of Luminescence*. 2013;134:213-218. DOI:10.1016/j.jlumin.2012.08.045.
5. Huige W., Hui W., Yijie X. An overview of lead-free piezoelectric materials and devices. *Journal of Materials Chemistry C*. 2018;6:12448-12462. DOI:10.1039/C8TC04515A.
6. Bacaksiz E. The effect of zinc nitrate, zinc acetate and zinc chloride precursors on investigation of structural and optical properties of ZnO thin films. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008;466:447-450. DOI:10.1016/j.jallcom.2007.11.061.
7. Wang J. Synthesis and characterization of multipod, flower-like, and shuttle like ZnO frameworks in ionic liquids. *Materials Letters*. 2005;59:1405-1408. DOI:10.1016/j.matlet.2004.11.062.
8. Baruah S., Dutta J. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2009;10:3002-3008. DOI:10.1088/1468-6996/10/1/013001.
9. Chubenko E.B. [Hydrothermal deposition of ZnO nanostructures on silicon wafer]s. *Doklady BGUIR = Doklady BGUIR*. 2013;2:64-68. (In Russ.)
10. Shinde K.P., Pawar R.C., Sinha B.B., Kim H.S., Oh S.S., Chung K.C. Study of effect of planetary ball milling on ZnO nanopowder synthesized by co-precipitation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;617:408-413. DOI:10.1016/j.jallcom.2014.08.030.
11. Lu C.H., Hwang W.J., Godbole S.V. Microwave-hydrothermal synthesis and photoluminescence characteristics of zinc oxide powders. *Journal of Materials Research*. 2005;20:469-473. DOI:10.1557/JMR.2005.0067.

Вклад авторов

Коренькова С.Ю. осуществляла подготовку экспериментальных образцов, участвовала в проведении анализа и систематизации полученных результатов, подготовила рукопись статьи.

Тихонов И.А. участвовал в подготовке экспериментальных образцов, а также в проведении анализа полученных результатов.

Чубенко Е.Б. осуществлял общее руководство работой и подготовку рукописи статьи.

Authors' contribution

Karankova S.Y. prepared the required samples, finalized the analysis and systematization of the results, and prepared a manuscript of the article.

Tikhonov I.A. participated in the preparation of required samples and conducted initial analysis of the results.

Chubenko E.B. provided general guidance and prepared the manuscript.

Сведения об авторах

Коренькова С.Ю., студент кафедры микро- и нанoeлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Тихонов И.А., студент кафедры микро- и нанoeлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Чубенко Е.Б., к.т.н., доцент, ведущий научный сотрудник НИЛ 4.3 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Information about the authors

Karankova S.Y., Student of Micro- and Nanoelectronics Department of Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

Tikhonov I.A., Student of Micro- and Nanoelectronics Department of Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

Chubenko E.B., PhD, Associate Professor, Leading Researcher of R&D Laboratory 4.3 of Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь,
г. Минск, ул. П. Бровки, 6,
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники
тел. +375-44-788-44-49;
e-mail: sofiyushka1999@gmail.com
Коренькова София Юрьевна

Address for correspondence

220013, Republic of Belarus,
Minsk, P. Brovki str., 6,
Belarusian State University
of Informatics and Radioelectronics
tel. +375-44-788-44-49;
e-mail: sofiyushka1999@gmail.com
Karankova Sofiya Yurievna