

PACS: 75.75. + a, 81.07. – b, 61.72.uf, 76.30.-v, 78.30.Am, 78.55.-m

ISSN 1729-4428 (Print)
ISSN 2309-8x589 (Online)

О. В. Коваленко¹, В.Ю. Воровський¹, Н.І. Березовська^{2,3}, І.М. Дмитрук^{2,3},
Д.В. Корбутяк⁴, В. О. Юхимчук⁴

Оптичні, структурні та радіоспектроскопічні дослідження наноструктур ZnO/MnO, синтезованих методом ультразвукового піролізу аерозолі

¹Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, м.Дніпро, kovalenko.dnu@gmail.com; kriotech2@ukr.net

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка

³Інститут фізики НАН України, nataliya.berezovska@knu.ua, igor_dmytruk@knu.ua;

⁴Інститут фізики напівпровідників імені В. Є. Лашкарьова НАН України, dmytro.korbutyak@gmail.com,
v.yukhymchuk@gmail.com

Розроблено технологію синтезу нанокристалів (НК) ZnO та ZnO, легованого магнітною домішкою Mn у концентраціях 2% та 4%, методом ультразвукового піролізу аерозолі. Структурні, морфологічні та оптичні властивості синтезованих НК ZnO були досліджені методами рентгенівської дифракції, скануючої електронної мікроскопії, електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), спектроскопії комбінаційного розсіювання та фотолюмінесценції. Дефектний приповерхневий шар у НК ZnO:Mn був ідентифікований на основі аналізу спектрів ЕПР. Термічний відпал зразків при $T = 850^{\circ}\text{C}$ призводить до впорядкування кристалічної структури НК ZnO:Mn. Межа розчинності домішки Mn становить менше 2%. Аналіз спектрів комбінаційного розсіювання показав, що НК ZnO:Mn покриті оболонками ZnMn_2O_4 та $\delta\text{-MnO}_2$. Значне збільшення інтенсивності екситонної фотолюмінесценції для наночастинок ZnO, спричинене покращенням структурної досконалості наночастинок, є результатом збільшення швидкості потоку рідини до 40 л/год під час процесу синтезу. Таким чином, оптимальні технологічні режими для формування високоякісних, структурно досконалих наночастинок ZnO можна розробити, змінюючи швидкість потоку рідини під час процесу синтезу.

Ключові слова: Оксид цинку, нанокристали, магнітні домішки, дефекти, ультразвуковий розпилювальний піроліз, рентгенівська дифракція, електронний парамагнітний резонанс, комбінаційне розсіювання, фотолюмінесценція.

Подано до редакції 25.05.2025; прийнято до друку 18.06.2025.

Вступ

Напівпровідникові нанокристали (НК) привертають велику увагу через свої виняткові властивості, які проявляються при їх легуванні. Однією з найважливіших змін, які відбуваються при легуванні НК магнітними домішками, є виникнення магнітних властивостей у вихідному немагнітному матеріалі. Наприклад, у випадку НК A2B6 додавання магнітних домішок, таких як марганець (Mn), кобальт (Co) або залізо (Fe), може призвести до формування

феромагнітних властивостей у матеріалі. Можливість контролювати магнітні властивості НК A2B6 через зовнішнє магнітне поле відкриває можливості їх використання в магнітних датчиках і сенсорах. Це може бути корисним для вимірювання магнітних полів з високою чутливістю і точністю. Крім того, змінюються оптичні властивості нанокристалів, що відображається в їхніх спектральних характеристиках. Це може включати зміну поглинання, флуоресценції і розсіювання світла в залежності від магнітного поля, що відкриває можливості для створення магнітооптичних пристроїв. Магнітні домішки

можуть впливати на електронну структуру НК А2В6, змінюючи їхні електронні властивості. Наприклад, вони можуть впливати на енергетичні рівні в забороненій зоні матеріалу, впливаючи на його провідність та електричний опір. Деякі дослідження також проводяться в галузі використання НК А2В6 у квантових обчисленнях, де їхні унікальні квантові властивості можуть бути використані для створення квантових бітів (к'юбітів) та виконання квантових операцій.

В даній роботі проведені дослідження НК ZnO, легованих магнітною домішкою Mn. Оксид цинку є багатофункціональним напівпровідниковим матеріалом із широкою забороненою зоною (3,37 eV при 300 K) та великою енергією зв'язку екситонів ~60 меВ. Завдяки своїм універсальним властивостям, таким як прозорість у видимій області, висока електрохімічна стабільність, відсутність токсичності, радіаційна стійкість та УФ-генерація при кімнатній температурі, наноструктури ZnO є перспективними кандидатами у функціональні компоненти приладів та матеріалів на фотонних кристалах, газових сенсорах, світлодіодах, сонячних батареях, лазерах, варисторах та фотоелектрохімічних комірках, а також для використання в біосенсорах, біовізуалізації, доставці ліків та інших подібних біологічних застосувань.

Нанокристали ZnO синтезують різними методами, включаючи осадження з нітрату цинку та карбонату амонію [1], золь-гель технологію [2], мікрохвильове плазмове розпилення на кварцеві підкладки з контрольованим розподілом розмірів [3], модифікований поліоловий метод [4], синтез з Zn(OH)₂ гідротермальним методом [5], метод електромагнітно-левітаційної газової конденсації [6], метод ультразвукового розпилювального піролізу [7,8], метод кріохімічного синтезу [9] та ін.

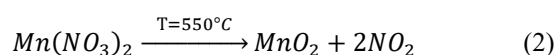
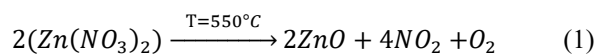
В останні роки зросла зацікавленість до зеленого синтезу НК ZnO:Mn для антибактеріальних і фотокаталітичних застосувань [10]. Наночастинки ZnO, леговані марганцем, отримують з використанням відновлюючих і блокуючих компонентів рослинного екстракту *W. coagulans*. В роботі [10] виготовлені НК ZnO:Mn, досліджені їхні характеристики та проведена біологічна оцінка. Встановлено, що виготовлені НК більш стабільні, зберігають кристалічність, вони показали високу антибактеріальну та фотокаталітичну активність проти деяких бактерій та барвника метиленовий синій, відповідно. Нанокристали ZnO:Mn, отримані з біологічного джерела, характеризуються мінімальним використанням небезпечних хімікатів. Контрольований синтез екологічно чистих, біосумісних НК ZnO:Mn вказує на перспективу їх використання в різних біомедичних галузях.

I. Синтез нанокристалів ZnO та ZnO:Mn методом ультразвукового піролізу аерозолі

Метод ультразвукового піролізу аерозолі заснований на термічному розкладі крапель аерозолі

вихідного розчину під час проходження їх через термічну зону печі. При цьому, термічний розклад відбувається в атмосфері газу-носія, а кінцевий продукт виділяється на сітчастому фільтрі, нагрітому до відповідної температури. Для синтезу нанокристалів ZnO та ZnO:Mn цим методом використовували водяний розчин нітрату цинку - Zn(NO₃)₂·6H₂O з концентрацією 0,15М. Легування зразків домішкою Mn проводили додаванням в базовий розчин нітрату цинку розчин нітрату марганцю -Mn(NO₃)₂·6H₂O, який відповідав атомарній концентрації Mn в НК ZnO:Mn 2% та 4%, відповідно. Під час синтезу використовували газ-носії повітря, швидкість витрат розчину – 20 л/год, температура синтезу T = 550°C, тривалість знаходження крапель розчину у термічній зоні 6 ÷ 8с. Ультразвуковий розпилювач розчину працював на частоті 1,7 МГц. Отриманий порошок відокремлювався від водяної пари та інших продуктів синтезу на фільтрі з нержавіючої сітки, прогрітому до T = 230-250 °C.

Під час синтезу в зоні печі відбувається термічний розклад крапель розчину з утворенням НК ZnO:Mn у відповідності до наступних хімічних рівнянь:



Синтез НК ZnO:Mn таким методом відбувається в об'ємі мікрокраплі розміром D = 1,0 ÷ 2,0 мкм під час проходження її через термічну зону печі. Це дозволяє зменшити вплив зовнішніх факторів при синтезі та отримати чистий продукт. При цьому у краплі розчину послідовно відбуваються такі процеси, як випаровування розчинника (води) з поверхні краплі з утворенням твердої оболонки, сушка речовини, синтез НК шляхом термічного розкладу компонентів, а також одночасно й термічна обробка синтезованих НК (рис.1).

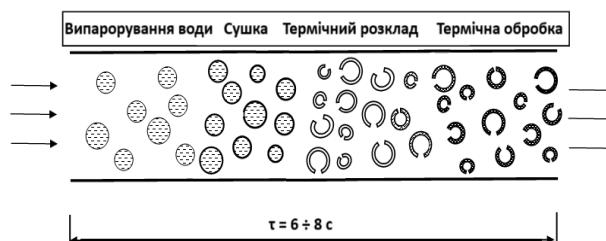


Рис. 1. Етапи синтезу наночастинок ZnO:Mn методом ультразвукового піролізу аерозолі.

Сухі гранули є кінцевим продуктом синтезу. Вони є механічно нестійкими, легко піддаються подрібненню та складаються з НК ZnO:Mn. Розміри НК, розраховані за допомогою рентгено-дифракційного аналізу відповідно до метода Дебая-Шеррера, мали значення d = 36÷40 нм. Зовнішній вигляд частинок синтезованих порошків, отриманих за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕММА-102-02 наведено на рис. 2. На наведених фотографіях видно, що синтезовані частинки мають

сферичну форму з отвором. Вони порожні в середині, що є наслідком витоку газоподібних продуктів реакцій термічного розкладу. Розмір сферичних частинок збільшується від $0,3 \div 1,0$ мкм до $1,0 \div 3,0$ мкм із збільшенням концентрації нітрату цинку від 0,15 М до 0,3 М, відповідно (рис.2).

Рентгенограми синтезованих зразків НК ZnO та ZnO:Mn з концентрацією Mn 2% та 4 % наведені на рис. 3а. На них не спостерігаються рефлекси від домішкових фаз. Це вказує на те, що було отримано однофазні сполуки, але цей висновок не може бути остаточною, враховуючи обмежену чутливість методу рентгено-дифракційного аналізу. Кристалічна структура НК ZnO та ZnO:Mn є гексагональною типу вюрцит (у відповідності до стандарту картка JCPDS: 36-1451). Збільшення концентрації Mn призводить до зменшення кристалічної якості зразків – інтенсивність рефлексів зменшується, лінії стають більш розширеними. Такий результат може бути пов'язаний з тим, що під час неврівноваженого короткотермінового синтезу не всі іони домішки Mn встигають вбудуватися в кристалічну ґратку ZnO. Певна кількість домішкових іонів виштовхується на поверхню НК, де навколо кристалічного ядра НК формується дефектна оболонка.

Аналіз отриманих рентгенограм показав, що

положення рефлексів зміщені відносно стандартних значень для ZnO у бік великих кутів дифракції. На прикладі аналізу рефлексів (101) (рис. 3б) видно, що зміщення рефлексів рентгенограми зразка ZnO відносно стандарту ($2\theta_{101} = 42,36^\circ$) має значення $\Delta(2\theta) = 0,34^\circ$. Таке зміщення рефлексів, з урахуванням формули Вульфа-Бреґа, свідчить про зміну міжплощинних відстаней, що, в свою чергу, обумовлює появу деформаційних напружень у кристалічній ґратці НК. Також спостерігається зміщення положень рефлексів із збільшенням концентрації Mn відносно до синтезованого зразка НК ZnO у бік малих кутів дифракції. Для зразка НК ZnO:Mn - 4% зміщення досягає значення $\Delta(2\theta) = 0,1^\circ$.

Розрахунок структурних параметрів зразків ZnO, ZnO:Mn-2% та ZnO:Mn-4%, наведено в табл.1. Необхідно звернути увагу на те, що об'єм елементарної комірки V збільшується під час легування домішкою Mn. Це пояснюється тим, що при легуванні відбувається заміщення у вузлах кристалічної ґратки іонів Zn^{2+} на іони Mn^{2+} , які мають більший іонний радіус: іонний радіус у Mn^{2+} (0,83 Å) більший ніж у Zn^{2+} (0,74 Å).

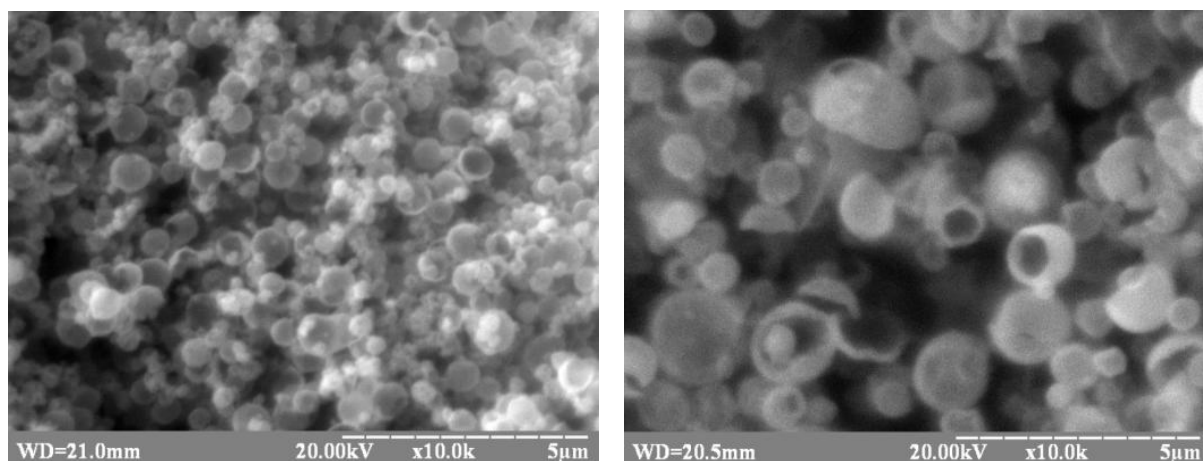


Рис. 2. Зображення у растровому електронному мікроскопі частинок порошків ZnO отриманих з розчинів нітрату цинку концентрацією 0,15 М (а) і 0,3 М (б) в.

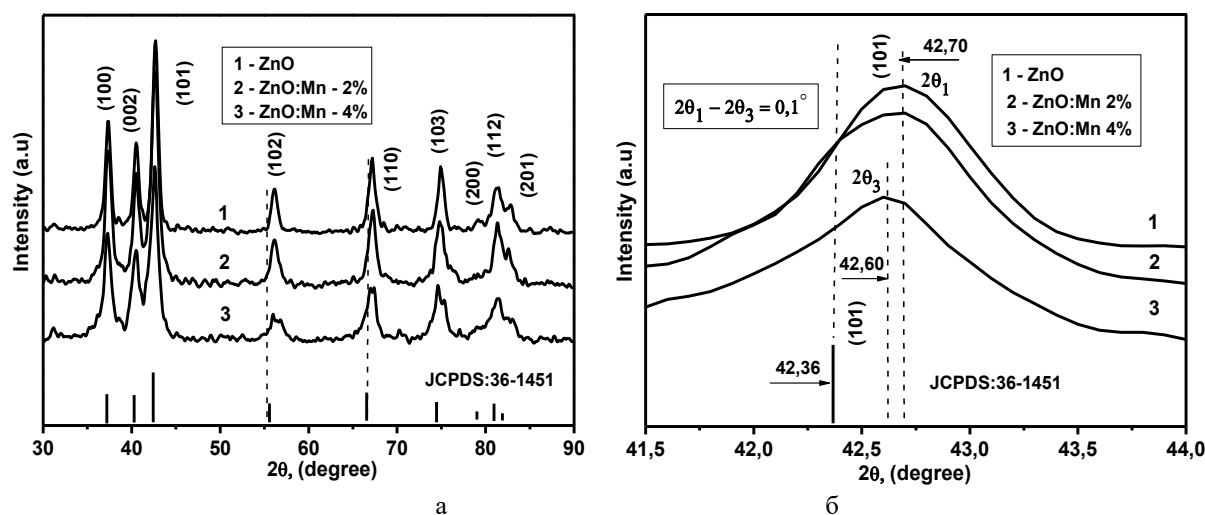


Рис. 3. Рентгенограми зразків синтезованих при температурі $T = 550^\circ\text{C}$ (а), зміщення рефлексу (101) (б): 1 - зразок ZnO, 2 - ZnO:Mn-2%, 3 - ZnO:Mn-4%.

II. Дослідження спектрів ЕПР в НК ZnO:Mn

Серед методів дослідження кристалічної структури напівпровідників метод електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) має відповідні переваги завдяки великій роздільній здатності та чутливості. Це, в свою чергу, дає можливість отримати інформацію щодо локального оточення іону домішки, визначити вплив на цей стан деформаційних напружень, який призводить до зміни параметрів спектру ЕПР. Метод ЕПР дозволяє виявляти наявність феромагнітних кластерів у зразках. В роботі [11] показано, що резонансна лінія спектру ЕПР в області низьких значень магнітного поля може бути наслідком наявності у зразку великої кількості дефектів акцепторного типу, які за рахунок обмінної взаємодії з домішковими іонами Mn^{2+} утворюють феромагнітні кластери.

В НК ZnO домішка Mn^{2+} може розташуватись у вузлах кристалічної ґратки, що призводить до появи у спектрах ЕПР шести ліній надтонкої структури (НТС) іонів Mn^{2+} . Крім того, інша частина домішки може розташуватись між вузлами кристалічної ґратки та утворити кластери. Цей випадок призводить до появи на спектрах ЕПР широкої лінії поглинання, яка обумовлена дипольною взаємодією між іонами Mn^{2+} в кластерах. Саме тому метод ЕПР часто використовується для визначення положення іонів в

кристалічній ґратці та для дослідження процесу легування ZnO домішкою Mn [12].

Нами було досліджено спектри ЕПР в НК ZnO:Mn з концентрацією домішки марганцю 2, 4, а також 8% (рис. 4а). Такий набір зразків дозволяв проаналізувати зміни в спектрах ЕПР при збільшенні концентрації домішки. Спектри ЕПР зразків було досліджено на радіоспектрометрі RADIOPAN SE/X 2543. Синтезовані зразки підлягали термічній обробці (ТО) на повітрі при $T = 850^{\circ}C$ протягом 1 год. Така ТО також суттєво впливала на спектри ЕПР (рис.4б).

Аналіз отриманих результатів вказує на те, що спектри ЕПР НК ZnO:Mn до відпалу (рис.4а) складаються з широкої фонові лінії поглинання, обумовленою магнітною диполь-дипольною взаємодією іонів марганцю, та шести ліній НТС іонів Mn^{2+} , які ізовалентно заміщують іони Zn^{2+} в кристалічній ґратці ZnO. Збільшення концентрації домішки Mn призводить до збільшення інтенсивності фонові смуги та зменшення амплітуд ліній НТС, що пояснюється збільшенням кількості міжвузлових іонів Mn та збільшенням їх магнітної диполь-дипольної взаємодії. Це може свідчити про те, що під час синтезу легування ZnO відбувається частково. Не всі іони Mn^{2+} , незважаючи на збільшення концентрації домішки, заміщують іони Zn^{2+} в кристалічній ґратці ZnO. Вони в більшій кількості розташовуються на поверхні НК, формуючи дефектну оболонку. Аналіз спектрів ЕПР синтезованих зразків дає підставу вважати, що в НК ZnO:Mn існує дефектний

Таблиця. 1.

Структурні параметри зразків ZnO, ZnO:Mn - 2% та ZnO:Mn - 4%.

Зразки	Позначення рефлексів, Hkl	Кут відбиття, $2\theta^{\circ}$	Кутове розширення рефлексів, β°	Параметри кристалічної ґратки		Об'єм елементарної комірки, $V, \text{\AA}^3$	Тензор деформації, $\varepsilon \times 10^{-4}$
				a, $\text{\AA}$	c, $\text{\AA}$		
ZnO	100	37,366	0,859	3,2307	-	46,753	5,9
	002	40,499	0,933	-	5,1725		
ZnO:Mn 2 %	100	37,346	0,730	3,2317	-	46,780	17,5
	002	40,505	0,714	-	5,1718		
ZnO:Mn 4 %	100	37,270	0,914	3,2386	-	46,985	51,9
	002	40,495	1,050	-	5,1728		

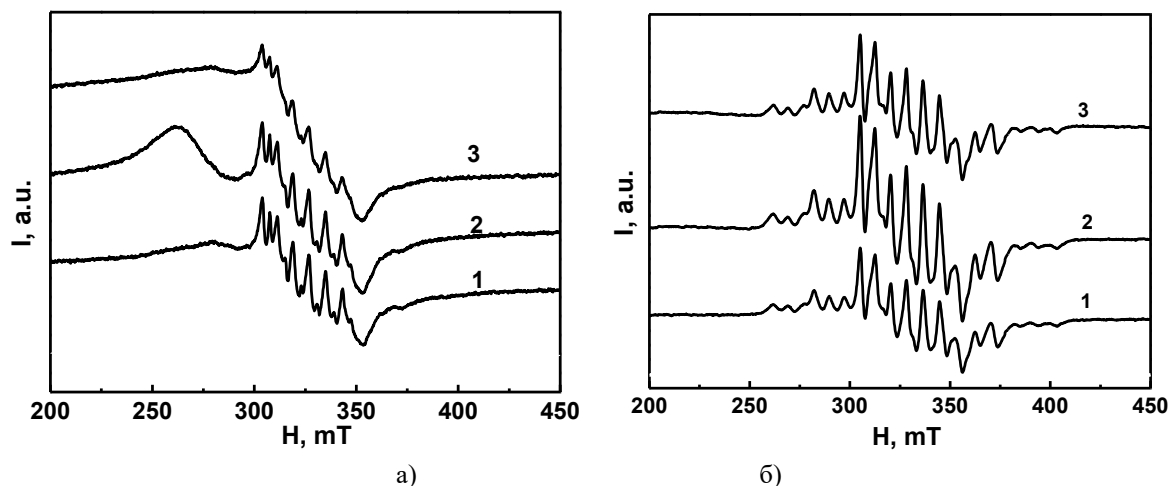


Рис. 4. Спектри ЕПР зразків НК ZnO:Mn до відпалу (а) та після відпалу при $T = 850^{\circ}C$ (б), концентрація домішки Mn: 2 % - (1). 4 % - (2). 8 % - (3).

приповерхневий шар. Наявність у спектрі ЕПР зразка НК ZnO:Mn – 2 % широкої фонові лінії поглинання також свідчить про те, що межа розчинності домішки Mn є меншою ніж 2 %. ТО зразків призводить до збільшення інтенсивності ліній НТС іонів Mn^{2+} та практично до зникнення широкої фонові лінії поглинання (рис. 4б). Це може свідчити про те, що за рахунок термодифузії майже всі іони Mn^{2+} розмістилися в кристалічній ґратці ZnO. Кристалічна структура зразка після відпалу при $T = 850^{\circ}C$ не має значної кількості структурних дефектів. Приповерхневий шар зникає, кристалічна структура НК стає впорядкованою, а в спектрах ЕПР реєструються тільки лінії НТС іонів Mn^{2+} .

Ретельний аналіз спектра ЕПР НК ZnO:Mn-2% до та після ТО (рис.5) підтверджує наявність неоднорідності кристалічної структури зразка. Цей висновок базується на тому, що у зразках до відпалу лінії НТС іонів Mn^{2+} є подвійними. Вони складаються з суперпозиції двох спектрів SI та SII. Зсув між спектрами складає $\Delta H = 3,9$ мТ. Спектр SI обумовлений іонами Mn^{2+} , які ізовалентно заміщують іони Zn^{2+} в вузлах кристалічної ґратки НК ZnO. Спектр SII пов'язаний з іонами Mn^{2+} , які можуть бути розташовані у деформованому приповерхневому шарі [13]. Ширина спектру SI дорівнює $\Delta H_1 = 39,52$ мТ, константа надтонкої взаємодії $A = 7,9$ мТ. Ширина спектру SII дорівнює $\Delta H_2 = 41,65$ мТ, константа $A = 8,3$ мТ. Після відпалу інтенсивність ліній НТС спектру ЕПР перерозподіляються на користь спектру SI. Спектр SII практично зникає, що свідчить про дифузію іонів Mn^{2+} з приповерхневого шару в об'єм НК ZnO та зникнення дефектної оболонки.

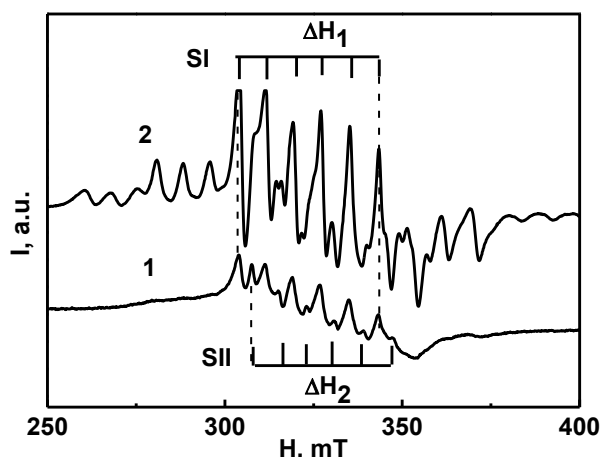


Рис. 5. Спектри ЕПР НК ZnO:Mn - 2 % до відпалу (1) та після відпалу (2).

При аналізі процедури перебудови дефектної оболонки НК ZnO:Mn з концентрацією марганцю 2 % було також досліджено зміни в спектрі ЕПР при ТО зразків на повітрі [14] при температурах $T = 550^{\circ}C$ та $T = 850^{\circ}C$ (Рис. 6). Додатково проводилась їх ТО у потоці суміші газів водню та азоту у співвідношенні $H_2/N_2 \sim 1/3$ при температурі $T = 550^{\circ}C$. Для запобігання збільшення розмірів НК ТО була короткотерміною, вона продовжувалась протягом 20 хв. При цьому охолодження зразків відбувалось у

холодній зоні печі протягом 15 хв. у потоці газоподібного азоту.

Показано, що у спектрі ЕПР зразка до відпалу (Рис. 6) реєструється широка, безструктурна лінія, розташована в області низьких значень магнітного поля $H \sim 250$ мТ. Така лінія поглинання може бути лінією феромагнітного резонансу, зумовленого наявністю у зразку феромагнітної фази. На думку авторів роботи [13] ця фаза є ознакою наявності у зразках феромагнітного резонансу при кімнатній температурі. Після відпалу НК за $T = 550^{\circ}C$ та $T = 850^{\circ}C$ ця лінія поступово зникає внаслідок зменшення кількості власних дефектів.

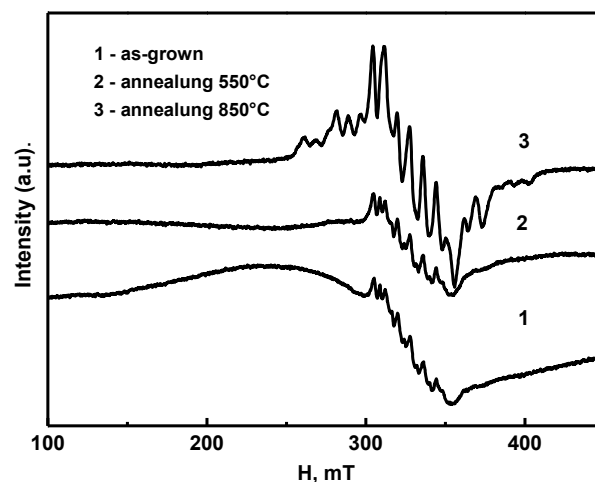


Рис. 6. Спектри ЕПР НК ZnO:Mn (2 %): 1 – до відпалу на повітрі; 2 – після відпалу при $T = 550^{\circ}C$; 3 – після відпалу при $T = 850^{\circ}C$.

Аналіз спектрів ЕПР до та після відпалу показав, що ТО зразків призводить до зменшення інтенсивності широкої фонові лінії та збільшення інтенсивності ліній НТС іонів Mn^{2+} (рис. 6). Це відбувається внаслідок зменшення кількості міжвузлових, домішкових іонів Mn, які беруть участь в дипольній обмінній взаємодії. Деяка їх частина під час ТО, в наслідок термодифузії, починає брати участь у легуванні НК ZnO, займаючи місця у вузлах кристалічної ґратки, що збільшує інтенсивність ліній НТС. Таким чином, показано, що процес легування домішкою Mn продовжується під час ТО, дефектність зразків зменшується. Розташування легуючої домішки іонів Mn^{2+} в об'ємі НК ZnO стає більш однорідним. Це, у свою чергу, обумовлює значне зменшення товщини дефектного приповерхневого шару. Довготерміновий відпал зразка призведе до його повного зникнення.

Експериментально було показано, що цей приповерхневий дефектний шар, втрачений після ТО, можливо відновити за допомогою модифікації поверхні НК, наприклад, шляхом відпалу у середовищі водню [15].

Спектр ЕПР зразка після ТО при $T = 550^{\circ}C$ в атмосфері з воднем, наведений на рис. 7. Цей зразок до цього відпалу підлягав короткотерміновому ТО на повітрі при $T = 850^{\circ}C$. Внаслідок ТО в атмосфері водню відбувається збільшення амплітуди фонові лінії поглинання спектру ЕПР у декілька разів. Це

обумовлено значною зміною дефектного приповерхневого шару НК. При цьому ширина лінії центральної ділянки спектру ЕПР зменшується від значення $\Delta H_1 = 39,52$ мТ до $\Delta H_2 = 29,10$ мТ. У напівпровіднику ZnO водень діє як мілкий донор (H^+), збільшуючи кількість вільних електронів у зоні провідності [16]. Дія водню визначається його високими реакційними властивостями. Він може утворювати кисневі вакансії (V_o), а також зв'язуватись із власними дефектами НК та з іонами легуючої домішки, утворюючи водневі комплекси [17]. Ці комплекси, як правило, мають неспарені спіни електронів та власний магнітний момент. Тому спектри ЕПР цих зразків будуть мати додаткові вклади, обумовлені наявністю таких водневих комплексів, які збільшують інтенсивність фонові лінії.

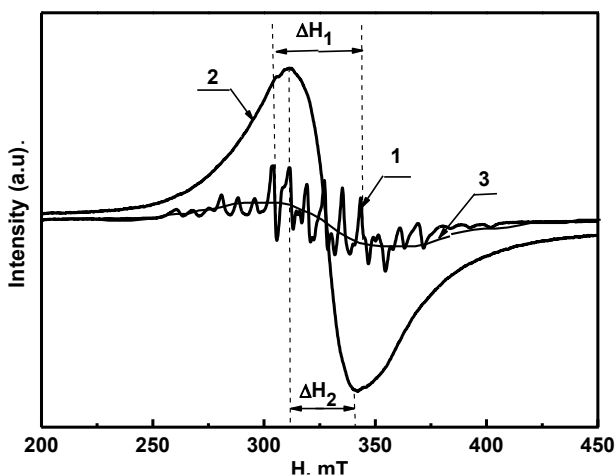


Рис. 7. Спектри ЕПР зразка НК ZnO:Mn (2%): 1 – після відпалу при $T = 850^\circ\text{C}$ (20 хв.) на повітрі, 2 – після подальшого відпалу у суміші газів водню та азоту у співвідношенні $H_2/N_2 \sim 0,3$, 3 – широка фонові лінія поглинання, обумовлена обмінною взаємодією домішкових іонів Mn^{2+} в складі спектру 1.

III. Оптичні, структурні та радіоспектроскопічні дослідження наноструктур ZnO/MnO

Характеристика досліджуваних зразків: K1 – нелеговані НК ZnO, K2 – НК ZnO:Mn (2 атом. %), K3 – НК ZnO:Mn (4 атом. %). Зразки синтезовані при однакових технологічних режимах: температура синтезу $T=550^\circ\text{C}$; швидкість потоку рідини – 20 л/год; концентрація базового компонента в рідині (нітрату цинку) $C=5\%$. Зразок K4 – НК ZnO:Mn (2 атом. %) синтезовано, як і зразок K2, тільки при зміні одного технологічного параметру – збільшенні швидкості потоку рідини в два рази – до 40 л/год.

Методика експерименту.

Спектри раманівського розсіяння збуджувались випромінюванням твердотільного лазера з довжиною хвилі 457 нм та реєструвались за допомогою одноступеневого спектрометра МДР-23 (ЛОМО), оснащеного охолоджуваним CCD-детектором (Andor iDus 401, Велика Британія). Густина потужності

лазерного випромінювання на зразках була меншою за 10^3 Вт/см², щоб виключити будь-яку термічну або фотоіндуковану модифікацію зразків. Спектральну роздільну здатність 4 см^{-1} було визначено з ширини фонові смуги Si монокристалічної Si-підкладки. Положення піку фону Si $520,5\text{ см}^{-1}$ було використано як референтне значення для визначення положення смуг у раманівських спектрах наноструктур ZnO та ZnO:Mn.

Вимірювання спектрів ФЛ проводили за допомогою спектрального комплексу на основі дифракційного монохроматора МДР-3 (обернена лінійна дисперсія $2,6\text{ нм/мм}$) з використанням лазерного збудження від імпульсного азотного лазера з довжиною хвилі випромінювання 337 нм при кімнатній температурі (300 K) та температурі рідкого азоту (77 K).

IV. Результати та їх обговорення

Раманівські спектри. На рис. 8 наведено раманівські спектри нелегованого ZnO (K1) зразка та зразків ZnO легованих Mn з різною долею: K2 (2 ат. %); K3 (4 ат. %); K4 (2 ат. %) більша в 2 рази швидкість рідини). З рисунка видно, що для нелегованого зразка ZnO (K1) в раманівському спектрі проявляються смуги з частотами 98, 332, 438, 582 см^{-1} , що відповідають E_2 (low), E_2 (h) - E_2 (l), E_2 (high), A_1 (LO) і є характерними для якісних наноструктур ZnO. Спектри від нанокристалів ZnO легованих Mn суттєво змінюються (K2-K4). Смуги від НК ZnO стають мало інтенсивними, а в спектрі домінують смуги від Zn-Mn-O. Смуга з частотою 573 см^{-1} може відноситись до $\delta\text{-MnO}_2$, оскільки для $\alpha\text{-MnO}_2$ та $\beta\text{-MnO}_2$ частотні положення смуг значно більші [18]. Смуга з частотою 675 см^{-1} найбільш ймовірно відноситься до сполуки ZnMn_2O_4 [19].

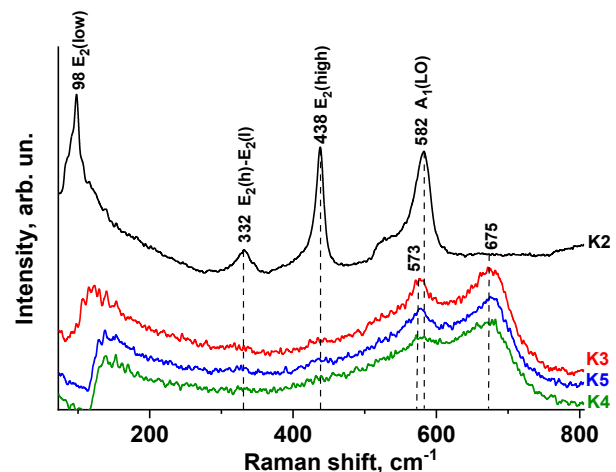


Рис. 8. Раманівські спектри нелегованого ZnO (K1) зразка та зразків ZnO легованих Mn з різною долею: K2 (2 ат. %); K3 (4 ат. %); K4 (2 ат. %) більша в 2 рази швидкість рідини).

Спектри фотолюмінесценції. На рис. 9 – 11 наведені спектри фотолюмінесценції нелегованого (K1) та легованих (K2, K3, K4) НК ZnO

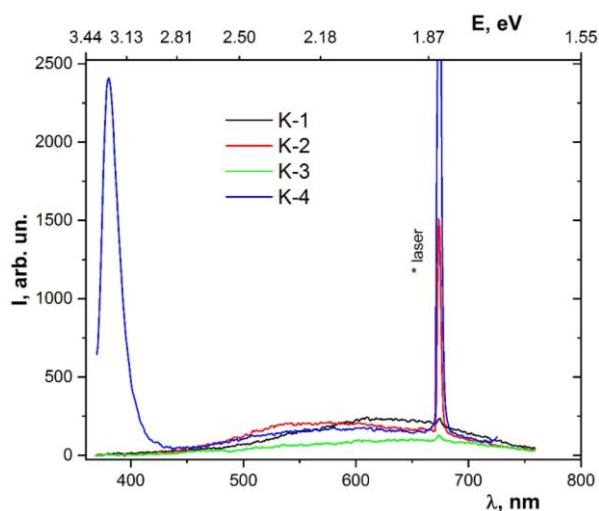


Рис. 9. Спектри фотолумінесценції НК ZnO, $\lambda_{\text{зб.}} = 337$ нм, $T = 300$ К.

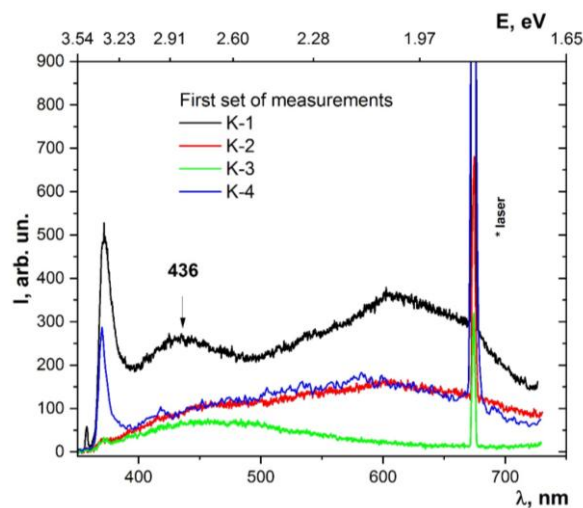


Рис. 10. Спектри ФЛ НК ZnO, які були зареєстровані під час першого циклу вимірювань, $\lambda_{\text{зб.}} = 337$ нм, $T = 77$ К.

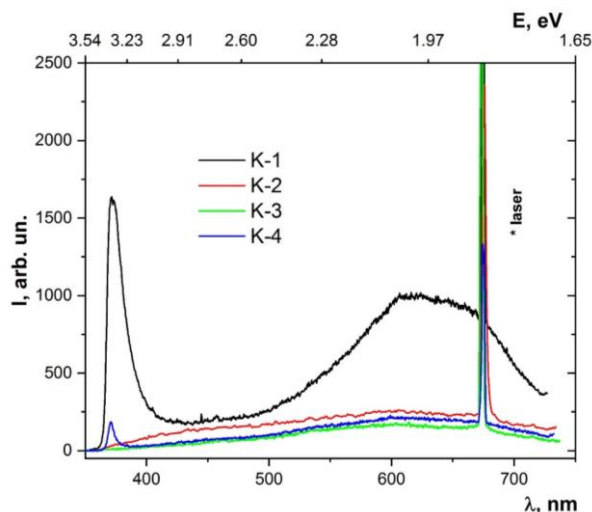


Рис. 11. Спектри фотолумінесценції НК ZnO після перебування на повітрі протягом 10 хв, $\lambda_{\text{зб.}} = 337$ нм, $T = 77$ К.

Структуру спектрів ФЛ НК ZnO в області краю фундаментального поглинання та домішкових станів в середині забороненої зони визначають випромінювальні переходи з участю вільних та зв'язаних екситонів, а також рекомбінація носіїв заряду, які захоплені домішковими центрами. Аналізуючи зміну енергетичного положення та інтенсивності екситонних смуг ФЛ в результаті легування та інших технологічних процесів, можна отримати інформацію про досконалість кристалічної структури матеріалу та наявність дефектів, які впливають на рекомбінаційні процеси. Так, в роботі [20] в результаті комплексних досліджень залежності оптичної ширини забороненої зони НК ZnO від щільності планарних дефектів упаковки методами ширококутового рентгенівського розсіювання та фотолумінесценції встановлено, що концентрація дефектів ($1,6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$) призводить до звуження оптичної забороненої зони (з 3,37 еВ до 3,27 еВ), тоді як розширення забороненої зони (до 3,52 еВ) спостерігається при меншій густині дефектів ($0,8 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$), при цьому переважають квантово-розмірні ефекти.

На Рис.9 представлені спектри ФЛ, виміряні при $T = 300$ К. Слід відзначити, що досліджувані зразки у вигляді порошків запаковувались для запобігання їх контакту з повітрям. Найбільш інтенсивна смуга ФЛ спостерігається в екситонній області спектру ($\lambda_{\text{max}} = 380,6$ нм) для зразка K4. Для інших зразків випромінювання в екситонній області практично не проявлялось. Що стосується так званої «домішкової» області спектру, то для всіх зразків інтенсивність ФЛ при кімнатній температурі достатньо слабка. На нашу думку, отриманий результат – значне зростання інтенсивності екситонної ФЛ для зразка K4 в результаті збільшення швидкості потоку рідини в процесі синтезу – цікавий і потребує додаткового дослідження. Дійсно, наявність інтенсивної екситонної ФЛ є свідченням достатньо високої структурної досконалості матеріалу. Це означає, що змінюючи швидкість потоку рідини в процесі синтезу, можна знайти оптимальні технологічні режими отримання високоякісних, структурно досконалих НК ZnO.

Для більш детального вивчення природи смуг ФЛ в екситонній і домішковій областях спектру, були

проведені вимірювання спектрів ФЛ при температурі рідкого азоту ($T=77\text{K}$).

На Рис. 10 наведені спектри ФЛ досліджуваних герметично упакованих зразків під час першого циклу вимірювань. Видно, що екситонні смуги проявляються тільки для нелегованого зразка (K1) і зразка, для якого в процесі синтезу був збільшений потік рідини до 40 л/год (K4). Це означає, що ці зразки найбільш структурно досконалі. Причому для зразка K4 екситонна смуга зміщена в короткохвилову область приблизно на 1,6 нм порівняно з нелегованим, тобто цей зразок менш дефектний, ніж нелегований. Цей результат підтверджує зроблений вище висновок про те, що збільшення потоку рідини в процесі синтезу НК ZnO:Mn підвищує структурну досконалість нанокристалів.

Розглянемо далі «домішкову» ФЛ. В цій області чітко виражена смуга випромінювання у фіолетовій області спектра з максимумом при $\lambda = 436\text{ нм}$ (2,84 еВ). В роботі [21] на основі детальних досліджень температурної залежності спектрів ФЛ масивів наноголок ZnO , вирощених на кремнієвій підкладці методом електрохімічного осадження, а також досліджень ЕПР та рентгенівських фотоелектронних спектрів, встановлено, що випромінювання в області 436,0 нм виникає за участю вакансій кисню, зосереджених на поверхні наноголок. В [22, 23] визначено вплив власних дефектів на природу смуг ФЛ в ZnO . В [23] підкреслюється, що вакансії кисню мають більш низьку енергію утворення, ніж міжвузловий цинк, що передбачає більшу концентрацію вакансій кисню.

З довгохвильової сторони від смуги випромінювання у фіолетовій області спектра на всіх зразках спостерігається широка структурна смуга ФЛ в області 500-700 нм (2,5 -1,7 еВ), що складається з так званих зеленої, жовтої та червоної дефектних смуг випромінювання. Більшість дослідників пов'язували зелену смугу з присутністю вакансій кисню, зокрема з переходами за участю однократно іонізованої (F^+) вакансії кисню (V_O) [24]. Смугу в області 2,0 еВ (жовта смуга) пов'язують з переходом між неглибоким донором і акцептором з рівнем енергії вище за валентну зону [25]. Червону смугу ФЛ часто пов'язують з наявністю дефектів, пов'язаних з міжвузловим цинком (Zn_i) [26] або дефектним комплексом $\text{V}_\text{O} - \text{Zn}_\text{i}$ [27]. Зазначимо, що фіолетова смуга приблизно однаково гаситься в результаті легування НК ZnO іонами Mn 2% (зразки K2 і K4) і 4% (зразок K3), в той же час жовта смуга гаситься приблизно вдвічі при легуванні НК ZnO іонами Mn 2% і майже повністю гаситься при легуванні НК ZnO іонами Mn 4% (Рис 10). Отже, збільшення концентрації домішки Mn призводить до блокування випромінювальних донорно-акцепторних переходів.

Для дослідження впливу адсорбції кисню на спектри ФЛ порошок ZnO , досліджувані зразки розпакували, і вони нетривалий час перебували на повітрі. На Рис. 11 зображені спектри ФЛ НК ZnO після перебування на повітрі протягом 10 хв. Видно, що смуга фіолетового випромінювання з максимумом

при $\lambda = 436\text{ нм}$ зникає повністю. Це означає, що атоми кисню, заповнюють відповідні вакансії, які формують смугу ФЛ 436 нм. Таким чином, можна припустити, що в НК ZnO , як нелегованих, так і легованих іонами Mn, смуга ФЛ з максимумом 436 нм пов'язана з вакансіями кисню на поверхні НК ZnO (аналогічно результатам, які отримані в роботі [21]).

Слід зазначити, що ми спостерігаємо зменшення інтенсивності випромінювання при легуванні Mn НК ZnO , що може бути пов'язане з посиленням процесів безвипромінювальної рекомбінації [28]. Наприклад, подібні ефекти зменшення інтенсивності спостерігалися в нанострижнях ZnO , легованих Mn і Co [29].

Висновки

1. Розроблена технологія синтезу нанокристалів ZnO та ZnO:Mn за допомогою методу ультразвукового піролізу аерозолі.

2. На основі аналізу спектрів ЕПР синтезованих зразків встановлено, що в НК ZnO:Mn існує дефектний приповерхневий шар, термічний відпал при $T = 850^\circ\text{C}$ призводить до впорядкування кристалічної структури НК ZnO:Mn , показано, що межа розчинності домішки Mn є меншою ніж 2 %.

3. Аналіз раманівських спектрів синтезованих зразків показав, що НК ZnO:Mn покриті оболонками ZnMn_2O_4 та $\delta\text{-MnO}_2$.

4. Виявлене значне зростання інтенсивності екситонної ФЛ для НК ZnO в результаті збільшення швидкості потоку рідини до 40 л/год в процесі синтезу, яке пояснюється покращенням структурної досконалості НК. Це означає, що змінюючи швидкість потоку рідини в процесі синтезу, можна знайти оптимальні технологічні режими отримання високоякісних, структурно досконалих НК ZnO .

5. Найбільш ймовірно, що смуга ФЛ з максимумом 436 нм пов'язана з вакансіями кисню на поверхні НК ZnO , про що свідчить зникнення цієї смуги після перебування зразків на повітрі протягом нетривалого часу (10 хв) і, як результат, адсорбція кисню нанокристалами ZnO . Не виключається також вплив вологи на фотолюмінесценцію НК ZnO , але це питання потребує додаткового вивчення.

Коваленко О.В. – д.ф.-м.н., професор, завідувач кафедри прикладної радіофізики, електроніки та наноматеріалів

Воровський В.Ю. – завідувач лабораторії кафедри прикладної радіофізики, електроніки та наноматеріалів

Березовська Н.І. – канд.фіз.-мат.наук, с.н.с. кафедри експериментальної фізики;

Дмитрук І.М. – докт.фіз.-мат.наук, професор кафедри експериментальної фізики;

Корбутяк Д.В. – д.ф.-м.н., професор;

Юхимчук В. О. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач відділу оптики і спектроскопії.

- [1] D. Raoufi, *Synthesis and microstructural properties of ZnO nanoparticles prepared by precipitation method*, Renewable Energy, 50, 932 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.08.076>.
- [2] M. M. Ba-Abbad, A. A. H. Kadhun, A. B. Mohamad, M. S. Takriff, K. Sopian, *Optimization of process parameters using D-optimal design for synthesis of ZnO nanoparticles via sol-gel technique*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 19(1), 99 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.07.010>.
- [3] T. Wangenstein, T. Dhakal, M. Merlak, P. Mukherjee, M. H. Phan, S. Chandra, H. Srikanth, S. Witanachchi, *Growth of uniform ZnO nanoparticles by a microwave plasma process*, Journal of Alloys and Compounds, 509(24), 6859 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.03.161>.
- [4] B. W. Chieng, Y. Y. Loo, *Synthesis of ZnO nanoparticles by modified polyol method*, Materials Letters, 73, 78 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.01.004>.
- [5] P. Rai, Y.-T. Yu, *Citrate-assisted hydrothermal synthesis of single crystalline ZnO nanoparticles for gas sensor application*, Sensors and Actuators B: Chemical, 173, 58 -65(2012); <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.05.068>.
- [6] M. Vaghayenegar, A. Kermanpur, M. H. Abbasi, *Bulk synthesis of ZnO nanoparticles by the one-step electromagnetic levitational gas condensation method*, Ceramics International, 38(7), 5871 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.04.038>.
- [7] S. C. Tsai, Y. L. Song, C. S. Tsai, C. C. Yang, W. Y. Chiu, H. M. Lin, *Ultrasonic spray pyrolysis for nanoparticles synthesis*, Journal of Materials Science, 39, 3647 (2004). <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000030718.76690.11>.
- [8] O. V. Kovalenko, V. Yu. Vorovsky, *Dependence of magnetic properties of ZnO:Mn nanocrystals on synthesis conditions*, Journal of nano- and electronic physics, 14(3). 03030 (2022); [https://doi.org/10.21272/jnep.14\(3\).03030](https://doi.org/10.21272/jnep.14(3).03030).
- [9] O. V. Kovalenko, V. Yu. Vorovsky, O. V. Khmelenko, Ye. G. Plakhtii, *Peculiarities of doping of ZnO:Mn nanocrystals as during their synthesis by the aerosol pyrolysis method*, Journal of Physics and Electronics, 28(2), 91 (2020); <https://doi.org/10.15421/332027>.
- [10] M. Hasan, Q. Liu, A. Kanwal, T. Tariq, G. Mustafa, S. Batool, M. Ghorbanpour, *A comparative study on green synthesis and characterization of Mn doped ZnO nanocomposite for antibacterial and photocatalytic applications*, Scientific Reports, 14, 7528 (2024); <https://doi.org/10.1038/s41598-024-58393-0>.
- [11] D. Toloman, A. Mesaros, A. Popa, O. Raita, T. D. Silipas, B. S. Vasile, O. Pana, L. M. Giurgiu, *Evidence by EPR of ferromagnetic phase in Mn-doped ZnO nanoparticles annealed at different temperatures*, Journal of Alloys and Compounds, 551, 502 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.183>.
- [12] S. Bhattacharyya, D. Zitoun, A. Gedanken, *Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopic Investigation of Manganese Doping in ZnL (L = O, S, Se, Te) Nanocrystals*, Nanoscience and Nanotechnology Letters, 3(4), 541 (2011). <https://doi.org/10.1166/nml.2011.1208>.
- [13] H. Zhou, D. M. Hofmann, A. Hofstaetter, B. K. Meyer, *Magnetic resonance investigation of Mn²⁺ in ZnO nanocrystals*, J. Appl. Phys., 94(3), 1965 (2003). <http://dx.doi.org/10.1063/1.1586986>.
- [14] O. V. Kovalenko, V. Yu. Vorovsky, O. V. Khmelenko, *The effect of heat treatment on the magnetic properties of ZnO:Mn nanocrystals obtained by ultrasonic aerosol pyrolysis*, Functional Materials, 27(4), 687 (2020); <https://doi.org/10.15407/fm27.04.687>.
- [15] O. V. Kovalenko, V. Yu. Vorovsky, O. V. Khmelenko, O. I. Kushnerov, *Effect of short-term heat treatment in the hydrogen on magnetic properties of ZnO:Mn nanocrystals*, Physics and Chemistry of Solid State, 23(3), 569 (2022). <https://doi.org/10.15330/pcss.23.3.569-574>.
- [16] E. V. Lavrov, F. Herklotz, J. Weber, *Identification of two hydrogen donors in ZnO*, Phys. Rev. B, 79, 165210 (2009); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.165210>.
- [17] D.M. Hoffmann, A. Hofstaetter, F. Leiter et al., *Hydrogen: A Relevant Shallow Donor in Zinc Oxide*, Phys. Rev. Lett., 88 (4), 045504 (2002); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.045504>.
- [18] B. Yin, S. Zhang, H. Jiang, F. Qu, X. Wu, *Phase-controlled synthesis of polymorphic MnO₂ structures for electrochemical energy storage*, J. Mater. Chem. A, 3, 5722 (2015); <https://doi.org/10.1039/C4TA06943A>.
- [19] B. Hadzic, N. Romcevic, M. Romcevic, I. Kuryliszyn-Kudelska, W. Dobrowolski, U. Narkiewicz, D. Sibera, *Raman study of surface optical phonons in hydrothermally obtained ZnO(Mn) nanoparticles*, Optical Materials, 58, 317, (2016); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.03.033>.
- [20] F. Bertolotti, A. Tăbăcaru, V. Mușat, N. Țigău, A. Cervellino, N. Masciocchi, A. Guagliardi, *Band Gap Narrowing in Silane-Grafted ZnO Nanocrystals. A Comprehensive Study by Wide-Angle X-ray Total Scattering Methods*, J. Phys. Chem. C, 125(8), 4806 (2021); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10502>.
- [21] B. Cao, W. Cai, H. Zeng, *Temperature-dependent shifts of three emission bands for ZnO nanoneedle arrays*, Appl. Phys. Letters, 88, 161101 (2006); <https://doi.org/10.1063/1.2195694>.
- [22] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, Chris G. Van de Walle, *First-principles study of native point defects in ZnO*, Phys. Rev. B, 61, 15019 (2000); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.15019>.
- [23] F. Oba, S. R. Nishitani, S. Isotani, H. Adachi, I. Tanaka, *Energetics of native defects in ZnO*, J. Appl. Phys., 90(2), 824 (2001); <https://doi.org/10.1063/1.1380994>.
- [24] P. Zhan, W. Wang, C. Liu, Y. Hu, Zh. Li Zh, Zhang, P. Zhang, B. Wang, X. Cao, *Oxygen vacancy-induced ferromagnetism in un-doped ZnO thin films*, J. Appl. Phys. 111, 033501 (2012); <http://dx.doi.org/10.1063/1.3679560>.
- [25] C. Gaspar, F. Costa, N. Monteiro, *Optical characterization of ZnO*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 12, 269–271 (2001).

- [26] F. Güell, P. R. Martínez-Alanis, *Tailoring the Green, Yellow and Red defect emission bands in ZnO nanowires via the growth parameters*. Journal of Luminescence, 210, 128 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.02.017>.
- [27] Y. N. Chen, S. J. Xu, C. C. Zheng, J. Q. Ning, F. C. C. Ling, W. Anwand, G. Brauer, W. Skorupa, *Nature of red luminescence band in research-grade ZnO single crystals: A "self-activated" configurational transition*. Applied Physics Letters. 105, 041912 (2014); <http://dx.doi.org/10.1063/1.4892356>.
- [28] R. Karmakar, S. K. Neogi, Aritra Banerjee, S. Bandyopadhyay, *Structural; morphological; optical and magnetic properties of Mn doped ferromagnetic ZnO thin film*, Applied Surface Science. 263, 671 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.133>.
- [29] B. Panigrahy, M. Aslam, D. Bahadur, *Aqueous Synthesis of Mn- and Co-Doped ZnO Nanorods*, J. Phys. Chem. C, 114(27), 11758 (2010); <https://doi.org/10.1021/jp102163b>.

O.V. Kovalenko¹, V.Yu. Vorovsky¹, N.I. Berezovska^{2,3}, I.M. Dmytruk^{2,3},
D.V. Korbutyak⁴, V.O. Yukhymchuk⁴

Optical, structural and radiospectroscopic studies of ZnO/MnO nanostructures synthesized by ultrasonic spray pyrolysis

¹O. H. Dnipro National University, Dnipro, Ukraine, kovalenko.dnu@gmail.com;

²Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine;

³Institute of Physics, NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine;

⁴V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

The technology for the synthesis of nanocrystals (NCs) of pure ZnO and ZnO doped with a magnetic Mn impurity in concentrations of 2% and 4% by ultrasonic spray pyrolysis has been developed. The structural, morphological and optical properties of synthesized ZnO NCs have been studied with methods of X-ray diffraction, scanning electron microscopy, electron paramagnetic resonance (EPR), spectroscopy of Raman scattering and photoluminescence. The defective near-surface layer in ZnO:Mn NCs has been identified based on the analysis of the EPR spectra. Thermal annealing of samples at $T = 850^{\circ}\text{C}$ leads to the ordering of the crystal structure of ZnO:Mn NCs. The solubility limit of the Mn impurity is less than 2%. Raman spectra analysis has revealed that ZnO:Mn NCs are covered with ZnMn_2O_4 and d--MnO_2 shells. A significant increase in the intensity of exciton photoluminescence for ZnO NCs caused by the improvement of the structural perfection of NCs is to be a result of increasing the liquid flow rate to 40 l/h during the synthesis process. Thus, the optimal technological regimes to form high-quality, structurally perfect ZnO NCs can be elaborated by changing the liquid flow rate during the synthesis process.

Keywords: Zinc oxide, Nanocrystals, Magnetic Impurities, Defects, Ultrasonic spray pyrolysis, X-ray diffraction, Electron paramagnetic resonance, Raman scattering, Photoluminescence.