

УДК 544.526.2, 544.77:535, 544.174, 544.174.5

## Влияние постсинтетической термообработки наночастиц ZnO в ДМФА на их размер и спектрально-люминесцентные свойства

А. Е. Раевская<sup>1</sup>, Я. В. Панасюк<sup>1</sup>, А. Л. Строюк<sup>1</sup>, С. Я. Кучмий<sup>1</sup>,  
А. Г. Милёхин<sup>2</sup>, Л. Л. Свешникова<sup>2</sup>, Т. А. Дуда<sup>2</sup>,  
Н. А. Ерюков<sup>2</sup>, Е. Е. Родякина<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины  
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: stroyuk@inphyschem-nas.kiev.ua

<sup>2</sup> Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН  
просп. Академика Лаврентьева, 13, Новосибирск 630090, Российская Федерация. E-mail: milekhin@isp.nsc.ru

*Предложен метод формирования наночастиц (НЧ) ZnO в диметилформамиде, позволяющий варьировать средний размер НЧ от 3,6—3,7 до 6,0 нм путем подбора длительности и температуры постсинтетической термообработки. Наночастицам ZnO в ДМФА присуща фотолюминесценция, излучаемая в широкой полосе с максимумом при 2,24—2,25 эВ, с квантовым выходом до 13 % и средним излучательным временем жизни ~2 пс. Установлено, что при фотовозбуждении НЧ ZnO с нанесенной на их поверхность островковой пленкой серебра в полосу поверхностного плазмонного резонанса Ag наблюдается эффект гигантского комбинационного рассеяния света на поверхностных фонах НЧ ZnO.*

**Ключевые слова:** фотолюминесценция, рамановская спектроскопия, SERS, колебательные свойства, гидроксид тетраэтиламмония.

Наночастицы (НЧ) оксида цинка находят широкое применение в фотовольтаике и фотокатализе, технологиях биосенсоров и светоизлучающих диодов [1—5]. В отличие от используемых в биодиагностике люминесцентных НЧ халькогенидов кадмия, проявляющих цитотоксичность уже при наномолярном содержании, НЧ ZnO характеризуются низкой токсичностью при гораздо более высоких (на 5—6 порядков) концентрациях, что открывает возможности их использования в качестве люминесцентных маркеров в медико-биологических исследованиях [2, 3, 6]. Наночастицы оксида цинка, нанесенные на наноструктурированные пленки благородных металлов (Ag, Au), продемонстрировали эффект гигантского, в  $10^2$ — $10^4$  раз, усиления комбинационного рассеяния света (КРС) на фонах кристаллической решетки ZnO, что очень важно для аналитического определения НЧ ZnO и биоконъюгатов на их основе с порогом чувствительности порядка  $10^{-18}$  моль [7].

Успешное практическое применение НЧ ZnO неразрывно связано с разработкой новых и модификацией известных методов их получения, которые

позволяли бы формировать НЧ оксида цинка в полярных средах, а также целенаправленно варьировать их размер, спектральные и люминесцентные характеристики. Классические приемы контролируемого синтеза НЧ ZnO основаны на реакциях между ацетатом цинка(II) и щелочами (LiOH, NaOH) в обезвоженных алифатических спиртах (метаноле, этаноле, изопропаноле) [8—11]. Эти методы обладают рядом недостатков, существенно ограничивающих их практическое применение, среди которых высокие требования к чистоте дисперсионных сред, а также весьма ограниченные возможности варьирования размера НЧ ZnO. Последнее ограничение связано с тем, что стабильность коллоидов ZnO в спиртах обеспечивается обязательной постсинтетической обработкой при 55—60 °С, в ходе которой размер НЧ ZnO увеличивается до максимально возможного в данных условиях значения. В связи с этим высокую актуальность сохраняет поиск новых методов формирования НЧ ZnO, допускающих варьирование их размера и спектральных свойств в широких пределах. В настоящей работе предложен

метод получения кристаллических НЧ оксида цинка различного среднего размера, основанный на реакции между ацетатом цинка(II) и органическим основанием — гидроксидом тетраэтиламмония в диметилформамиде, охарактеризованы их спектральные и фотофизические свойства, обнаружен эффект гигантского усиления КРС на поверхностных фононах при контакте НЧ ZnO с наноструктурированными пленками Ag при их возбуждении светом, соответствующим полосе поверхностного плазмонного резонанса серебра.

### Экспериментальная часть

В работе использовали ацетат цинка(II), N,N-диметилформамид (ДМФА), водный раствор  $N(C_2H_5)_4OH$  (20 % мас.) производства «Sigma-Aldrich» без дополнительной очистки. Коллоидные НЧ ZnO получали при взаимодействии ацетата цинка ( $ZnAc_2$ ) с гидроксидом тетраэтиламмония ( $NEt_4OH$ ) в ДМФА при температуре 10—90 °C и атмосферном давлении. В типичной процедуре синтеза к 8,93 мл ДМФА последовательно при интенсивном перемешивании прибавляли 1,0 мл 0,1 моль/л раствора  $ZnAc_2$  в ДМФА и 0,074 мл водного 1,36 моль/л раствора  $NEt_4OH$ . При этом концентрации Zn(II) и органического основания составляли 0,01 моль/л.

Спектры поглощения растворов регистрировали на двухлучевом спектрофотометре «Specord 210» в стандартных кварцевых кюветках, используя раствор  $ZnAc_2$  в ДМФА в качестве раствора сравнения. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировали на люминесцентном спектрометре «Perkin-Elmer LS55». Растворы помещали в кварцевые кюветы толщиной 3,0 мм и возбуждали светом с  $\lambda = 330$  нм. Относительный квантовый выход ФЛ  $\Phi$  определяли при помощи твердого антрацена («Fluka», extra pure) в качестве флуоресцентного стандарта ( $\Phi_{ст} = 100$  %). Исследуемые образцы характеризовались оптической плотностью 2—2,5 на длине волны возбуждения, т. е. практически полным светопоглощением, и излучали ФЛ из тонкого приповерхностного слоя. Регистрацию ФЛ исследуемых образцов и стандарта осуществляли в одинаковых условиях (кюветы, щели монохроматоров, скорость регистрации спектра ФЛ и др.). Квантовый выход ФЛ определяли как  $\Phi = (I/I_{ст})\Phi_{ст}$ , где  $I$  и  $I_{ст}$  — интегральная интенсивность полос ФЛ образца и стандарта. Кинетические кривые затухания ФЛ получали на люминесцентном спектрометре производства «Edinburgh Instruments», оборудованном счетчиком фотонов и диодным лазером EPLED-320 ( $\lambda = 320$  нм, длительность импульса 600 пс). Среднее излучательное время жизни возбужденного состояния НЧ ZnO рассчитывали аналогично [12—14]. Спектры КРС записаны при

комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния при длинах волн возбуждающего излучения HeCd- и  $Ag^+$ -лазеров 514,5 и 325 нм с помощью спектрометров T64000 и «LabRam» соответственно. Инфракрасные (ИК) спектры отражения НЧ ZnO, осажденных на кремниевых подложках и покрытых слоем золота, измерены при комнатной температуре на ИК фурье-спектрометре IFS-113v в спектральном диапазоне  $50\div 700$   $cm^{-1}$ . Измерения проводили в неполяризованном свете с углом падения луча на образец 13°. Все ИК-спектры нормированы на спектр отражения чистых подложек. Просвечивающие (ПЭМ) и растровые (РЭМ) электронно-микроскопические изображения получены на микроскопах «Philips CM 20 FEG» и «Raith-150» при ускоряющем напряжении 200 и 10 кВ соответственно. Гидродинамический размер коллоидных частиц определяли методом лазерной фотокорреляционной спектроскопии при помощи «Zetasizer Nano» («Malvern Instruments»).

### Результаты и обсуждение

Взаимодействие ацетата цинка(II) с  $NEt_4OH$ , растворенных в ДМФА, при комнатной температуре приводит к формированию коллоидных НЧ оксида цинка, о чем свидетельствует появление в спектре поглощения раствора характерной полосы поглощения с краем при  $\sim 345$  нм (рис. 1, а, кривая 1), отсутствующей в электронных спектрах исходных соединений. Отметим, что в работе [15] ранее была показана возможность формирования НЧ оксида цинка в ДМФА в результате гидролиза карбоксилатов цинка присутствующей в растворе влаги, однако полученные в данной работе системы характеризовались агрегационной нестабильностью при концентрации выше  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л. В то же время предлагаемый в настоящей работе метод позволяет получать устойчивые коллоиды ZnO в ДМФА при концентрации  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л, т. е. на 2 порядка более высокой, чем в работе [15], и в 10 раз — чем в среде этанола или изопропанола [8, 10, 11]. Вызревание раствора с такой концентрацией при 60 °C сопровождается сдвигом края полосы в длинноволновую сторону (кривые 2—10), что указывает на увеличение размера НЧ ZnO.

Средний размер  $\langle d \rangle$  НЧ ZnO оценивали согласно [16], исходя из средней величины ширины запрещенной зоны НЧ  $\langle E_g \rangle$ , а также известной эмпирической корреляционной зависимости  $\langle E_g \rangle$  от  $\langle d \rangle$ . Величину  $\langle E_g \rangle$  (табл. 1), в свою очередь, определяли по положению минимума первой производной спектральной кривой вблизи ее края (см. рис. 1, а, вставка) [16]. Таким образом установлено, что

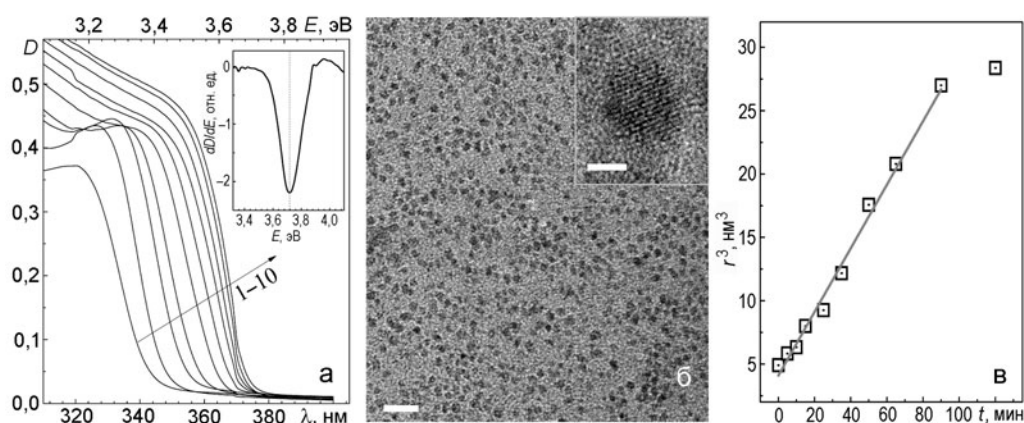


Рис. 1. *a* — Спектр поглощения коллоида ZnO в ДМФА непосредственно после приготовления (*1*) и после вызревания при 60 °С на протяжении 5 (*2*), 10 (*3*), 15 (*4*), 25 (*5*), 35 (*6*), 50 (*7*), 65 (*8*), 90 (*9*) и 120 мин (*10*); [ZnO] = 1·10<sup>-3</sup> моль/л, кювета 1,0 мм; вставка — результат дифференцирования *1*; *б* — ПЭМ-изображения НЧ ZnO, полученные в режиме амплитудного и фазового (вставка) контраста; масштаб 20 нм и 2 нм (вставка); *в* — зависимость куба радиуса *r* НЧ ZnO от продолжительности *t* их вызревания при 60 °С (точки — значения, рассчитанные исходя из спектров поглощения; прямая — результат аппроксимации точек линейной функцией, коэффициент корреляции  $R^2 = 0,993$ ).

Таблица 1

Средние значения ширины запрещенной зоны  $\langle E_g \rangle$  и размера  $\langle d \rangle$ , энергия максимума  $E_{ФЛ}$  и квантовый выход  $\Phi$  ФЛ наночастиц ZnO, выдержанных различное время *t* при 60 °С

<i>t</i> , мин	$\langle E_g \rangle$ , эВ	$\langle d \rangle$ , нм	$E_{ФЛ}$ , эВ	$\Phi$ , %
5	3,66	3,6 ± 0,1	2,35	12,0
10	3,61	3,7 ± 0,1	2,31	12,5
15	3,57	4,0 ± 0,2	2,30	13,0
25	3,51	4,2 ± 0,2	2,27	11,0
35	3,45	4,6 ± 0,2	2,27	9,5
50	3,40	5,2 ± 0,3	2,26	8,0
90	3,38	5,5 ± 0,4	2,25	5,5
120	3,36	6,0 ± 0,5	2,24	4,5

Примечание. Точность определения  $\langle E_g \rangle$ ,  $E_{ФЛ}$  и  $\Phi$  составляет 0,01 эВ, 0,02 эВ и 0,5 % соответственно.

средний размер НЧ ZnO изменяется от 3,6 ± 0,1 нм в начале термообработки (5 мин) до 6,0 ± 0,5 нм после 120 мин выдерживания коллоида при 60 °С (табл. 1).

По данным ПЭМ, в коллоиде, полученном после 120 мин термообработки, присутствуют частицы размером 5—6 нм (рис. 1, *б*), что служит подтверждением корректности оценок размера НЧ, выполненных на основании спектральных данных. Гидродинамический размер коллоидных частиц ZnO,

определенный методом лазерной фотокорреляционной спектроскопии, составил 5—7 нм, что также согласуется с данными ПЭМ и электронной спектроскопии. На ПЭМ-изображениях высокого разрешения (рис. 1, *б*, вставка) наблюдаются частицы размером 5—6 нм с периодом решетки 0,27 нм, отвечающим грани (100) гексагональной модификации ZnO (карта JCPDS № 36-1451). Таким образом, предложенный в работе способ позволяет получать стабильные коллоиды ZnO и точно варьировать их размер в диапазоне 3,6—6,0 нм путем изменения продолжительности *t* постсинтетической термообработки. Зависимость среднего радиуса НЧ ZnO *r* от времени термообработки линейна в координатах  $r^3 — t$  (рис. 1, *в*). Это является признаком того, что укрупнение НЧ ZnO в рассматриваемых условиях происходит по механизму вызревания Оствальда, т. е. путем массопереноса от фракции НЧ меньшего размера, обладающих более высокой поверхностной энергией и растворимостью, к фракции более крупных и менее растворимых частиц [8, 11, 17].

Альтернативным методом варьирования размера НЧ ZnO служит постсинтетическая термообработка фиксированной длительности при различной температуре. В частности, установлено, что при обработке длительностью 30 мин повышение температуры от 10 до 90 °С приводит к уменьшению величины  $\langle E_g \rangle$  от 3,63 до 3,35 эВ, что соответствует увеличению  $\langle d \rangle$  от 3,7 ± 0,1 до 6,0 ± 0,5 нм (табл. 2).

Фотовозбуждение НЧ ZnO в пределах их полосы поглощения приводит к излучению фотолуминесценции в широкой полосе в видимой области

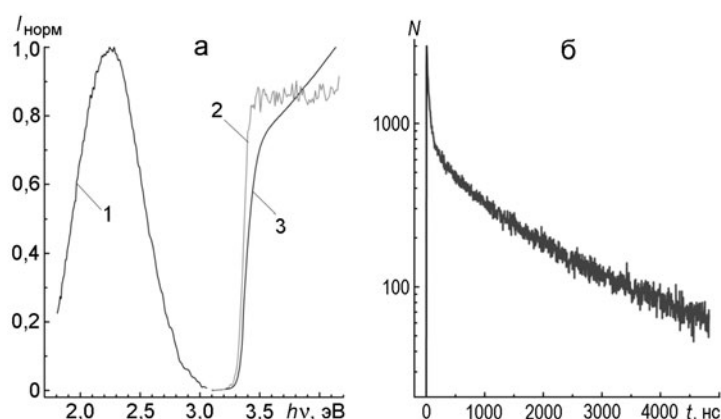


Рис. 2. Нормированные спектры ФЛ (1), возбуждения ФЛ (2) и поглощения (3) (а), а также кинетическая кривая угасания ФЛ при  $\lambda = 550$  нм (2,26 эВ) (б) НЧ ZnO, полученных после 120 мин термообработки при 60 °С.  $N$  — число фотонов, возбуждение осуществляли светом с  $\lambda = 320$  нм.

Таблица 2

Средние ширина запрещенной зоны  $\langle E_g \rangle$  и размер  $\langle d \rangle$ , а также квантовый выход Ф ФЛ наночастиц ZnO, полученных при различной температуре (продолжительность термообработки 30 мин)

$T, ^\circ\text{C}$	$\langle E_g \rangle, \text{эВ}$	$\langle d \rangle, \text{нм}$	$\Phi, \%$
10	3,63	$3,7 \pm 0,1$	9,5
20	3,65	$3,6 \pm 0,1$	9,5
30	3,58	$3,8 \pm 0,1$	12,5
40	3,54	$4,0 \pm 0,2$	13,0
50	3,51	$4,2 \pm 0,2$	10,0
60	3,45	$4,6 \pm 0,2$	7,0
70	3,38	$5,5 \pm 0,4$	3,0
80	3,36	$5,8 \pm 0,5$	2,0
90	3,35	$6,0 \pm 0,5$	1,0

Примечание. Точность определения  $\langle E_g \rangle$  и  $\Phi$  составляет 0,01 эВ и 0,5 % соответственно.

спектра. Так, НЧ ZnO размером 6,0 нм, полученные в результате термообработки длительностью 120 мин при 60 °С, характеризуются ФЛ в диапазоне энергий квантов 1,6—3,0 эВ (рис. 2, кривая 1) с максимумом при 2,24—2,25 эВ (550—555 нм). Удовлетворительное соответствие спектра возбуждения ФЛ (рис. 2, а, кривая 2) спектру поглощения коллоида (кривая 3) служит прямым свидетельством того, что источником ФЛ являются НЧ ZnO. Значительная спектральная ширина полосы ФЛ (0,62 эВ) и большой (превышающий 1 эВ) стоксов сдвиг

(разница между величинами  $\langle E_g \rangle$  и  $E_{\text{ФЛ}}$  (см. табл. 1)) позволяют отнести наблюдаемую ФЛ к излучательной электронно-дырочной рекомбинации дефектного типа, в которой один из носителей заряда (электрон или дырка) захвачен дефектом структуры НЧ, соответствующий локальный энергетический уровень которого располагается в запрещенной зоне [18—21].

Анализ зависимости положения максимума полосы ФЛ (см. табл. 1) от размера частиц позволяет получить дополнительную информацию о механизме излучательной электронно-дырочной рекомбинации [20, 21]. Так, в случае рекомбинации свободного электрона зоны проводимости НЧ ZnO со связанной в ловушке дыркой валентной зоны энергия  $E_{\text{ФЛ}}$  будет определяться главным образом зависимостью положения края зоны проводимости  $E_{\text{СВ}}$  от размера частиц, поскольку квантово-размерные эффекты слабо влияют на энергетические параметры локализованных ловушек. В случае же рекомбинации свободной дырки валентной зоны со связанным в ловушке электроном положение  $E_{\text{ФЛ}}$  будет определяться преимущественно положением края валентной зоны  $E_{\text{ВВ}}$ .

Для прироста ширины запрещенной зоны,  $\Delta E_g$ , связанного с уменьшением размера НЧ ZnO, соответствующие приросты абсолютных значений потенциалов зоны проводимости и валентной зоны могут быть рассчитаны при помощи выражений  $\Delta E_{\text{СВ}} = \Delta E_g m_h^* (m_e^* + m_h^*)^{-1}$  и  $\Delta E_{\text{ВВ}} = \Delta E_g m_e^* (m_e^* + m_h^*)^{-1}$  [18—21], где  $m_e^*$  и  $m_h^*$  — эффективные массы электрона зоны проводимости и дырки валентной зоны (для ZnO  $m_e^* = 0,30m_0$ ,  $m_h^* = 0,70m_0$ ,  $m_0$  — масса покоя электрона). По данным табл. 1, прирост  $\Delta E_g$  при уменьшении размера НЧ ZnO от 6,0 до 3,7 нм

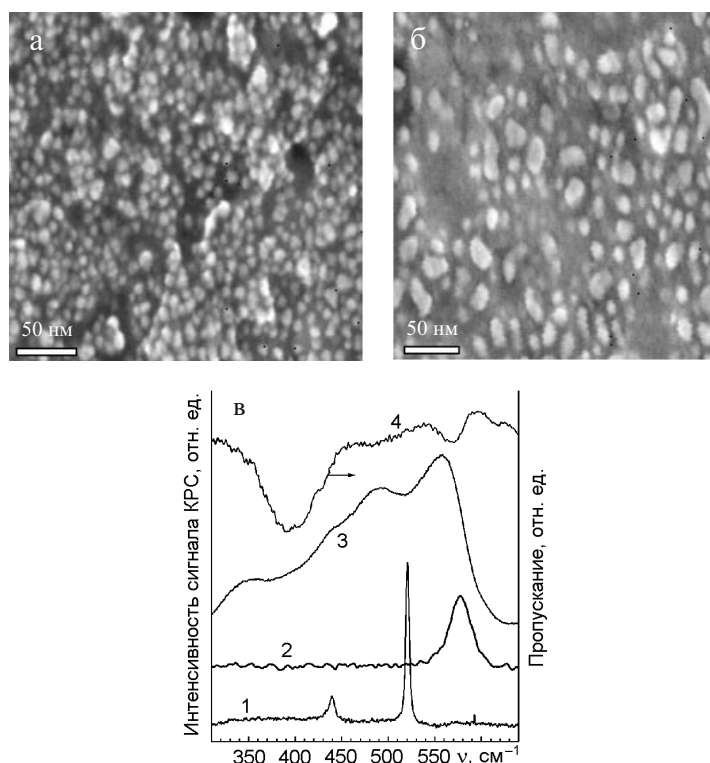


Рис. 3. *а, б* — РЭМ-изображение пленки НЧ ZnO (40 циклов dip-coating) до и после нанесения слоя серебра соответственно; исходный коллоид выдерживали 120 мин при 18 °С; пленки отжигали при 200 °С; *в* — спектры нерезонансного (1) и резонансного (2) КРС наночастиц ZnO на кремниевой подложке, покрытых слоем золота, измеренные при 514,5 и 325 нм соответственно (масштаб по ординате для 1  $\times 20$ ), спектр гигантского КРС наночастиц ZnO, зарегистрированный после нанесения слоя серебра при возбуждении образца светом с  $\lambda = 514,5$  нм (3), а также ИК-спектр отражения НЧ ZnO (4).

составляет 0,36 эВ, что отвечает  $\Delta E_{CB} = 0,25$  В и  $\Delta E_{VB} = 0,11$  В. Поскольку в данном размерном диапазоне прирост  $\Delta E_{ФЛ}$  составляет 0,11 эВ, т. е. совпадает с  $\Delta E_{VB}$ , можно заключить, что излучение ФЛ происходит в результате рекомбинации свободной дырки валентной зоны и захваченного глубокой (по энергии относительно  $E_{CB}$ ) ловушкой в НЧ ZnO. Аналогичный вывод был сделан ранее в ряде работ, в том числе в работе [10], при анализе зависимости положения полосы дефектной ФЛ НЧ ZnO от их размера в коллоидных растворах в спиртах. В то же время для НЧ оксида цинка, сформированных в диметилсульфоксиде (ДМСО), зависимость  $E_{ФЛ}$  от размера частиц выражена значительно сильнее (в аналогичном диапазоне  $d$ ) [12], что указывает на реализацию альтернативного механизма генерации ФЛ, а именно в результате рекомбинации свободного электрона со связанной в ловушке дыркой. Представленные данные служат иллюстрацией решающего влияния условий формирования, в том числе свойств дисперсионной среды, на механизм излучательной электронно-дырочной рекомбинации в

НЧ ZnO, природа которого до конца не ясна и требует дополнительных исследований.

Квантовый выход ФЛ коллоидных НЧ ZnO в ДМФА на начальном этапе термообработки достигает 13 %, затем снижается до 4,5 % после 120 мин выдерживания при 60 °С (табл. 1). При постоянной же продолжительности термообработки наиболее высокие значения  $\Phi$  достигаются при умеренных температурах, 30—40 °С (табл. 2), в то время как выдерживание НЧ ZnO при температуре выше 60 °С приводит к резкому, практически на порядок, снижению интенсивности дефектной ФЛ. Рост эффективности ФЛ на начальном этапе термообработки или же при ее проведении в мягких условиях может быть связан с преимущественным отжигом (устранением) неглубоких ловушек, участвующих в конкурирующих процессах безызлучательной электронно-дырочной рекомбинации. Уменьшение интенсивности ФЛ в более жестких условиях, по-видимому, обусловлено ростом совершенства кристаллической структуры НЧ ZnO и устранением дефектов, ответственных за захват фотогенерируемых электронов зоны проводимости.

Кинетические кривые затухания ФЛ НЧ ZnO в ДМФА, как и в случае их аналогов в спиртах [14] и ДМСО [12, 13], имеют выражено полиэкспоненциальный характер. Так, для НЧ ZnO размером 6,0 нм, подвергавшихся термообработке в течение 120 мин при 60 °С, кинетическая кривая затухания ФЛ (рис. 2, б) может быть аппроксимирована линейной комбинацией трех моноэкспоненциальных функций с характеристическими временами 37 нс (7 %), 433 нс (15 %) и 2,04 мкс (78 %, в скобках указан вклад каждой из экспонент в результирующую кинетическую кривую). Среднее излучательное время жизни таких НЧ ZnO, рассчитанное аналогично [12, 13], составило 1,98 мкс, что близко к аналогичным параметрам изученных нами ранее НЧ оксида цинка в этаноле (1,38—1,39 мкс [14]) и ДМСО (1,49 мкс [12]).

Для изучения колебательных спектров НЧ ZnO, сформированных в ДМФА, коллоид наносили на поверхность кремниевых пластин, предварительно покрытых слоем золота толщиной ~40 нм. Слои НЧ ZnO формировали методом многократного (40 раз) медленного вытягивания подложки из коллоидного раствора (dip-coating) и высушивания с последующим отжигом полученного слоя при 300 °С. Как следует из РЭМ-изображения, представленного на рис. 3, а, НЧ ZnO сохраняют в таких условиях индивидуальный характер и размер порядка 5—6 нм.

Спектры нерезонансного (рис. 3, в, кривая 1) и резонансного (кривая 2) комбинационного рассеяния света на НЧ ZnO были измерены при возбуждении частиц светом с  $\lambda = 514,5$  и 325 нм соответственно. В спектре нерезонансного КРС появляется характерная слабая мода при  $438 \text{ см}^{-1}$ , обусловленная рассеянием на фононах симметрии  $E_2(\text{high})$  [22]. Узкая интенсивная мода при  $520 \text{ см}^{-1}$  соответствует рассеянию на фононах кремниевой подложки [23]. При резонансном возбуждении, как и ожидалось, наблюдается мода при  $577 \text{ см}^{-1}$  LO-фононов оксида цинка симметрии  $A_1$  [24, 25] и три обертона (не показаны на рисунке).

Для выяснения возможности проявления эффекта гигантского усиления КРС на поверхность пленки НЧ ZnO наносили слой серебра, образованный «островками» Ag средним латеральным размером порядка 10 нм (рис. 3, б). В спектрах КРС частиц ZnO, покрытых нанокластерами серебра, наблюдаются новые интенсивные полосы поверхностных оптических (SO) фононов в НЧ ZnO, детально изученные в работах [24, 25]. Возникновение этих полос свидетельствует о проявлении гигантского КРС поверхностными фононами нанокристаллов ZnO. Таким образом, в отличие от резонансного возбуждения НЧ ZnO, в данном случае активируются поверхностные

моды, непосредственно взаимодействующие с электронным газом НЧ серебра, возбуждаемым при действии квантов света, соответствующих полосе поверхностного плазмонного резонанса [25, 26].

В ИК-спектрах НЧ ZnO (рис. 3, в, кривая 4) присутствуют полосы поглощения вблизи 370—420 и 560—580  $\text{см}^{-1}$ , которые обусловлены, по всей видимости, вкладом характерных для оксида цинка мод TO-фононов симметрии  $A_1$  и  $E_1$  с центром при 378 и 408  $\text{см}^{-1}$  [22] соответственно, а также суперпозицией SO- и LO-фононов.

Таким образом, в работе предложен метод формирования НЧ оксида цинка в ДМФА в результате взаимодействия ацетата цинка(II) с гидроксидом тетраэтиламмония, позволяющий получать агрегационно стабильные коллоиды ZnO с молярной концентрацией до 0,02 моль/л, т. е. на порядок более высокой, чем в традиционно применяемых этанольных и изопропанольных средах. В таких условиях средний размер НЧ ZnO зависит от продолжительности и температуры постсинтетической термообработки, изменяясь от  $3,6 \pm 0,1$  до  $6,0 \pm 0,5$  нм при увеличении длительности обработки от 5 до 120 мин ( $T = 60 \text{ °C}$ ) и от  $3,7 \pm 0,1$  до  $6,0 \pm 0,5$  нм в результате повышения температуры от 10 до 90 °C (обработка в течение 30 мин).

Наночастицам ZnO в ДМФА присуща фотолюминесценция, излучаемая в широкой полосе в диапазоне энергий 1,6—3,0 эВ, с максимумом при 2,24—2,25 эВ, квантовым выходом до 13 % и средним излучательным временем жизни около 2 мкс. На основании анализа зависимости спектральных параметров ФЛ от размера частиц показано, что ФЛ происходит в результате излучательной рекомбинации свободной дырки валентной зоны с электроном, захваченным глубокой ловушкой. Установлено, что при фотовозбуждении НЧ ZnO с нанесенной на их поверхность островковой пленкой серебра светом, соответствующим полосе поверхностного плазмонного резонанса Ag ( $\lambda = 514,5 \text{ нм}$ ), наблюдается эффект гигантского комбинационного рассеяния света на поверхностных оптических фононах НЧ оксида цинка.

Авторы выражают благодарность Ш. Шульце (Технический университет Хемниц, Германия) и В. Ф. Плюснину (Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, Российская Федерация) за содействие при получении данных ПЭМ и кинетической люминесцентной спектроскопии соответственно. Работа в части исследования гигантского КРС выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-12-01037).

### Литература

1. Talapin D. V., Lee J. S., Kovalenko M. V., Shevchenko E. V. // Chem. Rev. — 2010. — **110**, N 1. — P. 389—458.
2. Doane T. L., Burda C. // Chem. Soc. Rev. — 2012. — **41**, N 7. — P. 2885—2911.
3. Ladj R., Bitar A., Eissa M. et al. // J. Mater. Chem. B. — 2013. — **1**, N 10. — P. 1381—1396.
4. Anta J. A., Guillen E., Tena-Zaera N. // J. Phys. Chem. C. — 2012. — **116**, N 21. — P. 11413—11425.
5. Stroyuk O. L., Kuchmiy S. Ya., Kryukov A. I., Pokhodenko V. D. Semiconductor catalysis and photocatalysis on the nanoscale. — New York : Nova Science, 2010.
6. Tang X., Choo E. S. G., Li L. et al. // Chem. Mater. — 2010. — **22**, N 11. — P. 3383—3388.
7. Rumyantseva A., Kostcheev S., Adam P.-M. et al. // ACS Nano. — 2013. — **7**, N 4. — P. 3420—3426.
8. Bahnemann D. W., Kormann C., Hoffmann M. R. // J. Phys. Chem. — 1987. — **91**, N 14. — P. 3789—3798.
9. Spanhel L., Anderson M. A. // J. Amer. Chem. Soc. — 1991. — **113**, N 8. — P. 2826—2833.
10. Stroyuk O. L., Dzhanan V. M., Shvalagin V. V., Kuchmiy S. Ya. // J. Phys. Chem. C. — 2010. — **114**, N 1. — P. 220—225.
11. Hu Z., Oskam G., Searson P. C. // J. Colloid and Interface Sci. — 2003. — **263**, N 2. — P. 454—460.
12. Panasiuk Y. V., Raevskaya O. E., Stroyuk O. L. et al. // Nanotechnology. — 2014. — **25**, N 7. — P. 075601.
13. Raevskaya A. E., Panasiuk Ya. V., Stroyuk O. L. et al. // RSC Adv. — 2014. — **4**, N 108. — P. 63393—63401.
14. Stroyuk O. L., Yakovenko A. V., Raevskaya O. Ye., Plyusnin V. F. // Physica B. — 2014. — **453**. — P. 127—130.
15. Rodriguez-Gattorno G., Santiago-Jacinto P., Rendon-Vazquez L. et al. // J. Phys. Chem. B. — 2003. — **107**, N 46. — P. 12597—12604.
16. Pesika N. S., Stebe K. J., Searson P. C. // Ibid, N 38. — P. 10412—10415.
17. Wong E. M., Hertz P. G., Liang C. J. et al. // Langmuir. — 2001. — **17**, N 26. — P. 8362—8367.
18. Zhang L., Yin L., Wang C. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2010. — **114**, N 21. — P. 9651—9658.
19. Kamat P. V., Patrick B. // J. Phys. Chem. — 1992. — **96**, N 16. — P. 6829—6843.
20. van Dijken A., Meulenkaamp E. A., Vanmaekelbergh D., Meijerink A. // J. Luminescence. — 2000. — **90**, N 3/4. — P. 123—128.
21. van Dijken A., Meulenkaamp E. A., Vanmaekelbergh D., Meijerink A. // J. Phys. Chem. B. — 2000. — **104**, N 8. — P. 1715—1723.
22. Harima H., Frandon J., Demangeot F., Renucci M. A. // III-Nitride semiconductors: optical properties I / Ed. by M. O. Manasreh. — New York : Taylor and Francis, 2002.
23. Russell J. P. // Appl. Phys. Lett. — 1965. — **6**, N 6. — P. 223—224.
24. Милёхин А. Г., Ерюков Н. А., Свешикова Л. Л. и др. // Журн. эксперим. и теорет. физики. — 2011. — **140**, № 4. — С. 1125—1133.
25. Cheng B., Xiao Y., Wu G., Zhang L. // Appl. Phys. Lett. — 2004. — **84**, N 3. — P. 416—418.
26. Милехин А. Г., Свешикова Л. Л., Дуда Т. А. и др. // Автометрия. — 2013. — **49**, № 5. — С. 100—111.

Поступила в редакцию 6 октября 2015 г.

## Вплив постсинтетичної термообробки наночастинок ZnO в ДМФА на їх розмір і спектрально-люмінесцентні властивості

О. Є. Раєвська<sup>1</sup>, Я. В. Панасюк<sup>1</sup>, О. Л. Строук<sup>1</sup>, С. Я. Кучмії<sup>1</sup>,  
А. Г. Мільохін<sup>2</sup>, Л. Л. Свешикова<sup>2</sup>, Т. А. Дуда<sup>2</sup>,  
Н. А. Ерюков<sup>2</sup>, Є. Є. Родякіна<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України  
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: stroyuk@inphyschem-nas.kiev.ua

<sup>2</sup> Інститут фізики напівпровідників ім. А. В. Ржанова СО РАН  
просп. Академіка Лаврентьєва, 13, Новосибірськ 630090, Російська Федерація. E-mail: milekhin@isp.nsc.ru

Запропоновано метод формування наночастинок (НЧ) ZnO в диметилформаміді, який дозволяє варіювати середній розмір НЧ від 3,6—3,7 до 6,0 нм шляхом добору тривалості та температури постсинтетичної термообробки. Наночастинкам ZnO в ДМФА притаманна фотолюмінесценція, що випромінюється в широкій смузі з максимумом при 2,24—2,25 еВ, з квантовим виходом до 13 % і середнім випромінювальним часом життя ~2 мкс. Встановлено, що при фотозбудженні НЧ ZnO з нанесеною на їх поверхню острівковою плівкою срібла в смугу поверхневого плазмонного резонансу Ag спостерігається ефект гігантського комбінаційного розсіювання світла на поверхневих фонах НЧ ZnO.

**Ключові слова:** фотолюмінесценція, раманівська спектроскопія, SERS, коливальні властивості, гідроксид тетраетиламонію.

## Influence of Post-Synthesis Thermal Treatment of ZnO Nanoparticles in DMF on Their Size and Spectral and Luminescent Properties

A. E. Raevskaya<sup>1</sup>, Ya. V. Panasiuk<sup>1</sup>, O. L. Stroyuk<sup>1</sup>, S. Ya. Kuchmy<sup>1</sup>,  
A. G. Milekhin<sup>2</sup>, L. L. Sveshnikova<sup>2</sup>, T. A. Duda<sup>2</sup>,  
N. A. Yeryukov<sup>2</sup>, E. E. Rodyakina<sup>2</sup>

<sup>1</sup> L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: stroyuk@inphyschem-nas.kiev.ua

<sup>2</sup> A. V. Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences  
Prosp. Akademika Lavrentieva, 13, Novosibirsk 630090, Russian Federation. E-mail: milekhin@isp.nsc.ru

*A method of formation of ZnO nanoparticles (NPs) in dimethylformamide was proposed that allows the average NP size to be varied from 3.6-3.7 to 6.0 nm via selection of the duration and temperature of the post-synthesis thermal treatment. The ZnO NPs in DMF manifest photoluminescence emitted in a broad band with a maximum at 2.24-2.25 eV, a quantum yield of up to 13% and an average radiative life-time of ~2 μs. It was found that an effect of giant enhancement of Raman scattering on the surface phonons of ZnO NPs is observed at the photoexcitation of ZnO NPs with an island-like silver film deposited onto the NP surface into the surface plasmon resonance band of Ag.*

**Key words:** photoluminescence, Raman spectroscopy, SERS, vibrational properties, tetraethylammonium hydroxide.