

## ВИПРОМІНЮВАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ З НАНОЧАСТИНКАМИ ZnO

*Наведено огляд досягнень в області синтезу світловипромінюючих нанокompatитних кремнеземних матеріалів з квантовими точками ZnO. Описані основні методи виготовлення пористих кремнеземних матеріалів та введення квантових точок ZnO в нанопори кремнеземів. Проаналізовані основні фотолюмінесцентні характеристики цих матеріалів та фізичні основи випромінювання світла квантовими точками в пористих кремнеземах.*

### 1. Вступ

Бурхливий розвиток оптоелектронної промисловості стимулює пошук нових матеріалів і розробку нових високоєфективних випромінюючих напівпровідникових структур на їх основі. Подальший прогрес у практичному застосуванні люмінесцентних матеріалів пов'язаний з покращенням їх технологічності, ефективності, стабільності. Для вирішення цих задач широко застосовуються наноструктури на основі традиційних світловипромінюючих напівпровідникових матеріалів. Щоб розширити можливості застосування матеріалу, його властивості можна модифікувати шляхом зміни його зонної структури внаслідок розмірного квантування. Варіюючи розміри квантових точок або квантових ям, на основі певного напівпровідника можна підбрати потрібну ширину забороненої зони напівпровідника і, відповідно, отримувати матеріали з наперед заданими випромінювальними властивостями. При цьому відкриваються перспективи для створення випромінюючих елементів з різними довжинами хвиль на основі одного вихідного матеріалу.

Широкозонний напівпровідник ZnO є відомим матеріалом для створення світловипромінюючих приладів [6]. Для об'ємного ZnO характерне випромінювання в ультрафіолетовій (~380 нм) та видимій (~530 нм) областях [5], причому спектральні характеристики видимого випромінювання ZnO сильно залежать від кристалічної структури кристала, наявності та типу дефектів [1]. Фізичні властивості ZnO дають змогу застосувати його також для виготовлення газових сенсорів [7], провідних прозорих плівок [8], поверхневих акустичних хвилеводів [9], п'єзоелектричних приймачів [11].

Останнім часом з'явився новий тип світловипромінюючих матеріалів на основі ZnO, в яких застосовуються квантові точки з ZnO. На даному етапі ці матеріали умовно можна поділити на два

типи - вільні квантові точки та капсульовані квантові точки, або поміщені в пористу матрицю [5]. Особливістю вільних квантових точок є нижча температурна стабільність і вища здатність до хімічних взаємодій з оточуючим середовищем. Інкапсуляція наночастинок або введення їх у хімічно інертну матрицю дає можливість не тільки ізолювати квантові точки від хімічно активного середовища, а й отримати систему наночастинок з певними заданими розмірами (розмірами пор матриці) [5]. З цього погляду багатобічним є використання пористої матриці SiO<sub>2</sub>. Перевага даної матриці полягає в тому, що використовуючи різні темплатні молекули і концентрації можна створювати нанокompatити з різними розмірами пор (2-50 нм) і різною їх упаковкою (гексагональною, кубічною...) [10]. Технологія отримання нових світловипромінюючих матеріалів на основі ZnO шляхом інкапсуляції наночастинок в пористу матрицю зараз швидко розвивається, в ній спостерігається значний прогрес. На сьогодні для цих матеріалів уже отримано фотолюмінесценцію в ультрафіолетовій зоні спектра [3, 5]. Попри певні досягнення в цій галузі ще залишаються невирішеними багато технологічних проблем, недостатньо даних про властивості таких матеріалів, а також немає однозначних трактувань фізичних процесів, що відбуваються в цій системі. Всі ці проблеми й досягнення висвітлено в даному огляді, що аналізує сучасний стан проблеми нанокompatитних світловипромінюючих матеріалів на основі квантових точок ZnO.

### 2. Фотолюмінесцентні властивості об'ємного ZnO

ZnO - добре відомий люмінесцентний матеріал. Властивості об'ємного ZnO дуже повно описано в огляді [24]. Перші публікації з вивчення ZnO з'явилися у 30-х роках XX століття. Першими структурними дослідженнями можна вва-

жати працю [23], в якій наведено параметри решітки ZnO. Особливою характеристикою ZnO, що зумовлює науковий та практичний інтерес до його використання, є досить велика ширина забороненої зони - 3,3 eV за 300 K [4]. Існують також інші матеріали з широкою забороненою зоною, наприклад GaN, але ZnO має ряд переваг, серед яких - відносна простота технологій отримання [24], що дає змогу значно здешевити собівартість приладів, у яких використовується ZnO. Крім того, для ZnO характерна велика енергія зв'язку екситона (близько 60 meV), що забезпечує високу стабільність екситона навіть за кімнатної температури [5]. Внаслідок цього якісний матеріал може ефективно випромінювати світло близького ультрафіолетового діапазону.

ZnO - напівпровідниковий матеріал з прямими міжзонними переходами. Тривалий час вважалося, що ZnO характеризується тільки n-типом провідності, але виявилось, що у випадку гідротермічного вирощування існує можливість отримати напівпровідник p-типу [26]. Іншими методами синтезу об'ємного ZnO є метод хімічно-термічного транспорту [25], молекулярно-променева епітаксія [24].

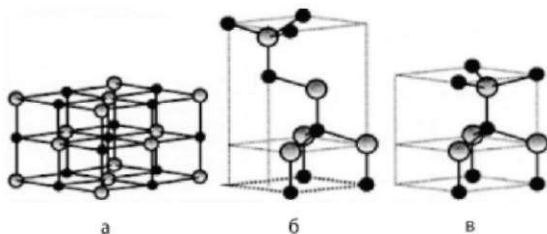


Рис. 1. Кристалічна структура об'ємного ZnO: а - у вигляді кам'яної солі; б - цинкової обманки; в - вюрцитна структура.

Об'ємний ZnO може існувати у трьох кристалічних модифікаціях - це структури типу цинкової обманки, кам'яної солі та вюрцит. На рис. 1 схематично представлено кристалічні ґратки відповідних модифікацій ZnO.

У спектрах фотолюмінесценції об'ємного ZnO спостерігається декілька максимумів. До основних максимумів належать:

- ультрафіолетова люмінесценція (~370 - 380 нм) - пов'язана з екситонною рекомбінацією [5];
- близькокрайова ультрафіолетова люмінесценція (~380 нм) - пов'язана з рекомбінацією донорно-акцепторних пар (донори та акцептори, що мілко залягають) [28];
- зелена люмінесценція (~500-530 нм) - пов'язана з дефектами в кристалічній ґратці. Більшість авторів пов'язують це випромінювання з кисневими вакансіями і поверхневи-

ми дефектами (див., наприклад, [33, 34]). Однак існують й інші пояснення причини виникнення зеленої лінії. Так, у праці [24] зелена люмінесценція приписується переходу електрона з донорного рівня поблизу провідної зони до валентної зони; або переходу електрона з донорного рівня поблизу провідної зони до глибокого акцепторного рівня вакансії цинку [29]. Доведено [21], що інтенсивність зеленої люмінесценції залежить від кількості вільних електронів та концентрації кисневих дефектів, які утворюються за різних умов відпалу та окиснення. Цей факт є серйозним доказом на користь кислородо-дефектного механізму зеленої люмінесценції;

- за умови легування об'ємного ZnO різними домішками в спектрі люмінесценції з'являються нові максимуми. Наприклад, внаслідок легування йонами Li в спектрі люмінесценції з'являється жовта смуга з максимумом на 570 нм [24];
- за умови синтезу нелегованого ZnO з додатковим високотемпературним відпалом (~700 °C) в спектрах люмінесценції може з'являтися червоний максимум (700 нм). Важливо, що червоне й зелене випромінювання є конкуруючими. Згідно з [24] акцептори, які відповідають за два типи випромінювання, конкурують між собою за дірки.

Типовий спектр люмінесценції об'ємного ZnO представлений на рис. 2. Як видно з рисунка, на спектрі присутні два основні максимуми (380 і 530 нм). Варто зазначити, що процеси, які відповідають за випромінювання на цих довжинах хвиль, є конкуруючими. Тому за умови домінуючого випромінювання в ультрафіолетовій області випромінювання у видимій області майже повністю відсутнє (рис. 2, б), і навпаки.

Завдяки описаним випромінювальним властивостям даний матеріал можна використовувати для виробництва світлодіодів зеленого, близького ультрафіолетового та білого діапазонів або лазерів.

Із застосуванням наноструктур на основі ZnO з'являється можливість для створення нових потужніших світловипромінюючих матеріалів з більшою стабільністю, отримання випромінювання у більш короткохвильовій ультрафіолетовій області спектра, а також перспектива створення випромінюючих приладів із різною довжиною випромінювання на основі одного матеріалу. Особливістю нанорозмірних структур є нижча температурна стабільність, а також вища здатність до хімічних взаємодій з оточуючим середовищем. З метою ізоляції квантових точок від хімічно активного зовнішнього середовища використовують різноманітні методи інкапсуля-

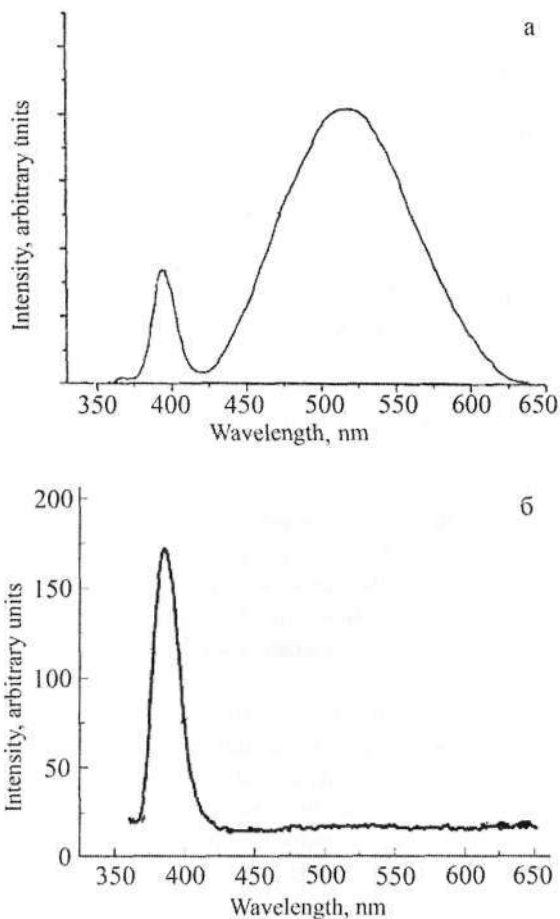


Рис. 2. Типові спектри фотолюмінесценції об'ємного ZnO: а-домінуюче видиме випромінювання [1]; б-домінуюче близькокрайове ультрафіолетове випромінювання [37].

ції, зокрема інкапсуляцію в кремнеземні матриці. Методи виготовлення, структуру та хімічні властивості цих матеріалів розглянемо у наступному розділі.

### 3. Структура та властивості кремнеземних композитних матеріалів з наночастинками ZnO

#### 3.1. Методи виготовлення пористих кремнеземів

Пористі кремнеземи є неорганічними полімерами, до складу яких входять переважно атоми Si, O, OH-групи та (в деяких модифікаціях) атоми Al. Прикладом природних пористих кремнеземів є опали. Синтетичні пористі кремнеземні матеріали вперше були отримані авторами праці [12] у 1992 році. Найпоширенішим на сьогодні штучно синтезованим пористим кремнеземом, який слугує матрицею для введення ZnO, є кремнезем типу MCM-41.

Основним методом виготовлення пористих кремнеземів є темплатний синтез - гідроліз із використанням темплатних структур. Основою

даного методу є здатність певних молекул на в'язувати власну об'ємну структуру іншим речовинам. Ідея методу запозичена з процесу матричного синтезу ДНК в процесі його реплікації в клітинах живих організмів. Як темплат можуть використовуватися:  $C_8H_{17}N(CH_3)_3Br$ ,  $C_{12}H_{25}SO_3Na$  та інші органічні молекули або ж молекули рідкого кристалу [29].

Приготування пористого кремнезему відбувається в розчинах з певним кількісним співвідношенням компонент. Наприклад, для кремнезему типу MCM-41 використовується такий склад розчину:  $10 \cdot SiO_2 : 1,35 \cdot (CTA)_2O : 0,75 \cdot (TMA)_2O : 1,3 \cdot Na_2O : 680 \cdot H_2O$ . Для синтезу зразка серії MCM-48 -  $SiO_2 : 0,3(CTA)_2O : 0,25Na_2O : 60H_2O$ , де TMA - тетраметиламоніум гідроксид (25 % розчин), CTA - ацетилтриметиламоніум бромід [2, 5]. Як розчинник застосовується дистильована вода. Для інших типів матриць використовують розчини з іншим кількісним співвідношенням компонент та темплатними структурами. Пористі кремнеземи синтезуються гідротермічно в автоклаві. Після синтезу зразки термічно відпалюють на повітрі, щоб видалити органічні залишки (типові значення температури відпалу -500-550 °C).

#### 3.2. Структура пористих кремнеземів

Синтетичні пористі кремнеземи, які слугують матрицями для створення композитів з наночастинками ZnO, характеризуються діаметрами пор в нанометровому діапазоні, що обмежує розміри наночастинок в процесі їх росту всередині матеріалу. Найбільш вдалим та поширеним синтетичним кремнеземом є MCM-41 (Mobil Composite of Matter). Для нього характерна гексагональна структура мезоканалів та високий ступінь впорядкованості. Схематично структура цього матеріалу показана на рис. 3. Важливими характеристиками MCM-41 є високе значення пористості ( $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ), велика площа внутрішньої поверхні ( $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), порівняно невелика дисперсія розмірів пор (2-10 нм в діаметрі) [19], простота внутрішньої геометрії [11].

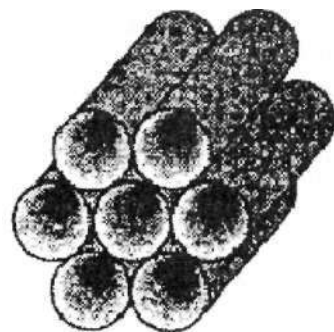


Рис. 3. Структура матриці MCM-41.

Існують також і природні пористі мінерали - опали. В роботах [3, 30, 31] було показано, що природні опали також придатні для введення наночастинок оксиду цинку і на їх основі також можна отримувати якісні світловипромінюючі системи.

Пошук нових синтетичних пористих кремнеземів активно продовжується, синтезуються все нові типи пористих кремнеземів, про що свідчать, наприклад, роботи [38, 39]. В Інституті фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України розробляється нова серія пористих кремнеземних матеріалів, до складу яких не входять атоми Al.

### 3.3. Методи введення наночастинок в пористий кремнезем

Ідея використання пористих матеріалів для капсуляції нанорозмірних частинок з'явилася в науковому світі порівняно недавно. Особливо перспективним вважається введення квантових точок напівпровідникових матеріалів у пористий кремнезем. Це створює передумови для отримання якісно нових випромінюючих систем і їх подальшого впровадження в технічне виробництво. Метод введення наночастинок у пористу інертну матрицю дає змогу ізолювати квантові точки від хімічно активного оточуючого середовища, отримати систему наночастинок з наперед заданими розмірами (обмеженими розмірами пор матриці), створити нові центри випромінювання на межі напівпровідник - внутрішня поверхня матриці [5]. Це також створює умови для спрощення методу синтезу наночастинок ZnO, оскільки вільний нанорозмірний порошок ZnO отримати досить важко через амфотерні властивості  $Zn^{2+}$  [13].

Для того щоб контролювати розмір та морфологію наночастинок ZnO, використовували також колоїдальні розчини [16], пористі  $SiO_2$  [5], певні полімери [17], та лише застосування пористої матриці, зокрема MCM-41, дає змогу ефективно ізолювати наночастинок від оточуючого середовища і забезпечити їх потрібний розмір завдяки захопленню наночастинок в порожнини матриці [18].

Існує декілька методів введення ZnO в пористий кремнезем. Усі методи можна поділити на дві групи: введення квантових точок ZnO в пористий кремнезем із попередньо приготовленого розчину наночастинок; введення в пори матриці вихідної речовини, що містить атоми цинку, з подальшим утворенням наночастинок в самих порах. Складність першого способу полягає у тому, що розміри наночастинок та розміри пор кремнезему мають бути строго узгоджені. Другий спосіб забезпечує можливість утворення

квантових точок з наперед заданими розмірами - розмірами пор кремнезему. Саме тому найчастіше використовується спосіб введення в пори кремнезему вихідної речовини цинку з подальшим утворенням наночастинок. Опишемо його детальніше.

Як вихідний матеріал для утворення квантових точок ZnO методом введення в пори кремнезему вихідної речовини цинку з подальшим утворенням наночастинок може використовуватися нітрат цинку  $Zn(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ , стеарат  $Zn(C_{18}H_{35}O_2)_2$ , ацетилацетонат  $Zn(C_5H_7O_2)_2$ , ацетат  $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ . Наявність великих вуглеводних радикалів у цих молекулах обмежує їх проникність у пори кремнезему [3]. Найменшу кількість радикалів містить ацетат, але він малорозчинний у воді та толуолі. Саме тому, сумуючи ці два чинники, оптимальним вихідним матеріалом є ацетилацетонат.

На першому етапі вихідний матеріал, що містить атоми цинку, розчиняють у воді або толуолі й ретельно розмішують за кімнатної температури з сухим пористим кремнеземом. Процес поглинання кремнеземом іонів металу має різні пояснення. Автори праці [19] вважають, що кремнезем абсорбує йони металу з водного чи етанолового розчину, тому що термоактивовані гідроксильні групи на внутрішній поверхні кремнезему мають здатність до притягання цих іонів. Автори праці [5] наголошують на тому, що гідрофобний комплекс металу добре розчинний у гідрофобній частині поверхнево-активного пористого  $SiO_2$ , за рахунок чого сполучення двох структур є енергетично вигідним.

Під час перемішування вихідної цинковмісної речовини та пористого кремнезему лише невелика частина вихідної речовини проникає з цинком у пори матриці, решта осідає на зовнішній поверхні матеріалу. Для видалення цинку, що осів на зовнішній поверхні, добуту суміш промивають дистильованою водою чи етанолом, залежно від речовини, що застосовувалася для розчинення вихідної цинковмісної речовини. Процес просочування можна повторювати декілька разів для кращого заповнення пор кремнезему субстратом цинку. Автори праці [3] дослідили, що після двадцяти циклів відбувається повне насичення каналів кремнезему.

З метою утворення в порах кремнезему квантових точок ZnO зразок піддають термічному відпалу. Під впливом температури цинковмісна речовина розкладається до оксиду цинку з формуванням квантових точок ZnO і виділенням органічних радикалів. Таким чином формується нанокompозит.

Під час синтезу нанокompозиту можуть варіюватися різні технологічні параметри: час просочування, температури термічного відпалу, вихідний субстрат, кількість циклів просочування, атмосфера відпалу, можливість попереднього відпалу кремнезему [1, 2, 3, 5, 11]. Все це приводить до різної концентрації та кількості квантових точок в матриці, а також до різної кількості дефектів, що по-різному впливає на фотолюмінесценцію зразків. Детальніше про це - у наступному розділі.

#### 4. Випромінювання наночастинок в матриці

Випромінювання ZnO в нанокompозитах значно залежить від якості кристалічної структури, від симетрії ґратки, а також від того, які саме дефекти і в яких концентраціях наявні. Крім того, різні методи синтезу сприяють утворенню структур ZnO різноманітних форм та розмірів. Це можуть бути: мікроструктури, квантові точки, нанонитки, наностержні [4, 20, 35, 36].

Для нанокompозиту, яким є пористий кремнезем з квантовими точками ZnO, спостерігається декілька ліній у спектрі фотолюмінесценції. Всі лінії залежно від їхньої природи (та спектрального розташування) умовно можна поділити на близькокрайові (ультрафіолетові) та дефектні (видима область спектра). Процеси випромінювання нанокompозиту у видимій та близькій ультрафіолетовій області спектра є конкуруючими [24], тому в спектрах композитів, отриманих різними методами, домінують або короткохвильові лінії, або лінії у видимій області спектра.

##### 4.1. Близькокрайова ультрафіолетова люмінесценція

У праці [5] досліджено фотолюмінесценцію бездефектних наночастинок ZnO в кремнеземі. Умови, за яких автори проводили синтез нанокompозиту, є оптимальними для виготовлення зразків з максимальною інтенсивністю випромінювання в ультрафіолетовій області спектра й цілковитою відсутністю фотолюмінесценції у видимій області. Спектр представлений на рис. 4 (крива б). Як видно з рисунка, спектр люмінесценції являє собою смугу з максимумом 345 нм.

У праці [19] синтезовано нанокompозит, що містить бездефектні наночастинок ZnO, за розмірами менші ніж 3 нм. У спектрах фотолюмінесценції цього матеріалу спостерігався зсув смуги близько крайового ультрафіолетового випромінювання у високоенергетичну область спектра, що відповідає збільшенню ширини забороненої зони при зменшенні розмірів кристала напівпровідника внаслідок квантоворозмір-

ного ефекту. Як видно з рис. 4 (крива а), максимум випромінювання становить 345 нм. На рис. 4 можна також побачити уширення смуги, що може бути пов'язане з розкидом наночастинок за розмірами.

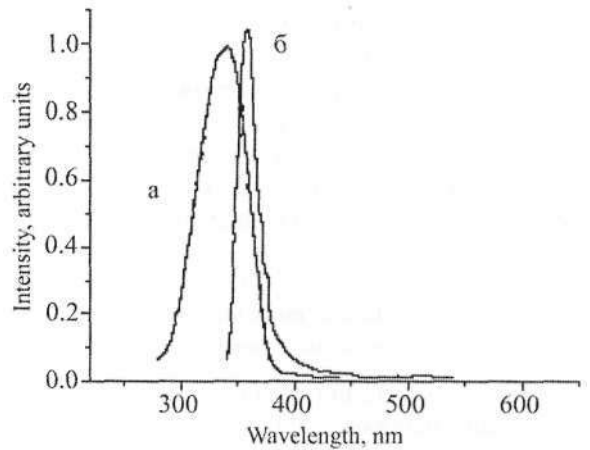


Рис. 4. Типовий спектр близькокрайової ультрафіолетової люмінесценції наночастинок ZnO в композиті: а - розміри частинок 1,7-2 нм [19], б - розміри частинок 4,5-4,8 нм [5].

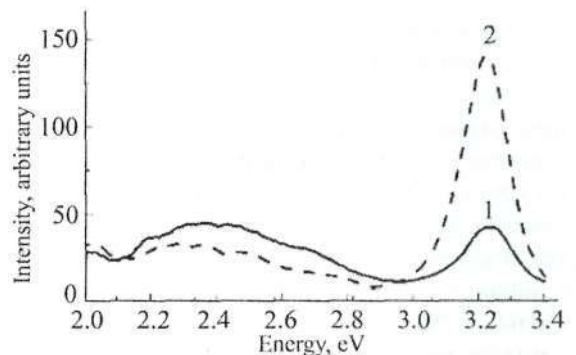


Рис. 5. Типовий спектр фотолюмінесценції нанокompозиту: (1) - відпалений кремнезем, (2) - невідпалений кремнезем [3].

У працях [3, 30, 31] за основу нанокompозиту обрали матрицю природного мінералу опалу ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  з нанопористою структурою). Отримані результати показали, що природний пористий кремнезем може успішно використовуватися як основа нанокompозиту, що може випромінювати як в ультрафіолетовій, так і в видимій областях спектра (рис. 5). Зауважимо, що спектральні характеристики такого нанокompозиту можна варіювати, відпалюючи природний опал. У праці [3] проведені дослідження впливу попереднього температурного відпалу опалу на фотолюмінесценцію нанокompозиту. Зроблено висновок, що відпалені матриці мають здатність поглинати більшу кількість ZnO порівняно з невідпаленими, але відпал призводить до погіршення її пористої структури та збільшення кільк-

кості дефектів. Погіршення кристалічної структури наночастинок ZnO проявляється у збільшенні інтенсивності випромінювання у видимій області. І навпаки, використання невідпаленого опалу і часткове заповнення пор матриці призводить до збільшення крайового екситонного випромінювання.

#### 4.2. Видима люмінесценція нанокompозиту

У видимій області в спектрах нанокompозитів можуть накладатися лінії різної природи, а саме, це можуть бути лінії, що відповідають випромінюванню, пов'язаному з дефектами в нанокристалах ZnO, або лінії, що зумовлюються випромінюванням пористого кремнезему, тобто матриці.

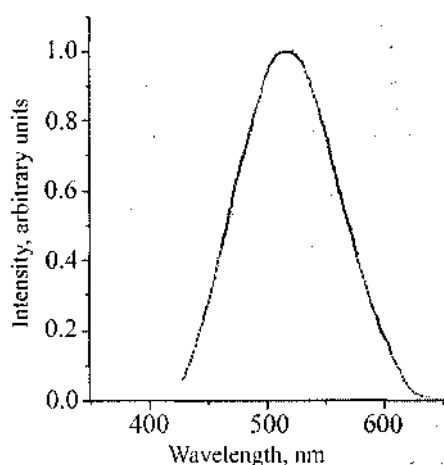


Рис. 6. Типовий спектр зеленої люмінесценції нанокompозиту [19].

Випромінювальні властивості пористих кремнеземів без введених наночастинок дослід-

жувалися у працях [32, 33]. Встановлено, що в цих матеріалах випромінювання спостерігається в області довжин хвиль близько 480-500 нм. В результаті детальних досліджень цього випромінювання показано, що воно зумовлене Si-OH (силаноновими) групами, які розташовуються на внутрішній поверхні пор кремнезему.

Типовим максимумом, який відповідає люмінесценції саме наночастинок ZnO в композиті, є випромінювання наддовжині близько 500-530 нм (рис. 6). Як відомо, в об'ємному ZnO цей максимум пов'язується з дефектними центрами люмінесценції. Грунтовне дослідження фізичної природи зеленого випромінювання об'ємного ZnO виконали автори [21, 34]. Вони показали, що центри зеленої люмінесценції розташовані в однократно йонізованих кисневих вакансіях. Випромінювання пов'язане з рекомбінацією фотогенерованої дірки з однократно йонізованим електроном, що належить до кисневого дефекту. Інтенсивність видимої фотолюмінесценції кремнеземів з ZnO сильно залежить від термообробок матеріалу в процесі синтезу. Попередній температурний відпал пористого кремнезему типу MCM-41 в процесі синтезу, як показано в праці [11], істотно впливає на його структуру та кількість введеного в подальшому синтезі ZnO. Встановлено, що 600 °C є оптимальною температурою попереднього відпалу, оскільки за меншої температури формування нанопори не є завершеним, про що свідчить малий вміст нанокристалів ZnO в матриці. У разі більшої температури відбувається руйнування матриці й утворення значної кількості дефектів самої матриці, що знижує інтенсивність короткохвильового випромінювання.

- [1]. Tang G.-Q., Xiong Y., Zhang Lei Z., Zhang G.-L. Novel long-lifetime photoluminescence of nanosized ZnO included in the mesoporous MCM-41 // Chem. Phys. Lett. 395. - 2004. - 97-102.
- [2]. Dapurkar S.E., Badamali S. K., Selvam P. Nanosized metal oxides in the mesopores of MCM-41 and MCM-48 silicates // Catalysis Today. 68. - 2001. - 63-68.
- [3]. Масалов В. М., Самаров Э. Н., Волкодав Г. И. Ультрафиолетовая люминесценция ZnO инфильтрованного в опаловую матрицу // Физика и техника полупроводников. Т. 38. - 2004. - 884-889.
- [4]. Li Fei, Li Zhen, Jin Fujiang. Fabrication and characterization of ZnO micro and nanostructures prepared by thermal evaporation // Physica. B 403. - 2008. - 664-669.
- [5]. Burova L. I., Pelukhov D. I., Eliseev A. A. Preparation and properties of ZnO nanoparticles in the mesoporous silica matrix // Superlattices and Microstructures 39. - 2006. - 257-266.
- [6]. Viswanalha R., Sapra S., Salpali B., Satyam P. V. Understanding the quantum size effects in ZnO nanocrystals // J. Mater. Chem. 14. - 2004. - 661-668.
- [7]. Shibata T., Unno K., Makino E., Ito Y., Shimada S. Characterization of sputtered ZnO thin film as sensor and actuator for diamond AFM probe // Sens. Actuators. A 102. - 2002. - 106-113.
- [8]. Yang T.L., Zhang D. H., Ma J., Ma H. Z., Chen Y. Transparent conducting ZnO:Al films deposited on organic substrates deposited by r.f. magnetron-sputtering // Thin Solid Films. 326. - 1998. -60-62.
- [9]. Gorla C. R., Emanetoglu N. W., Liang S. Epitaxial ZnO piezoelectric thin films for saw filters // J. Appl. Phys. 85. - 1999. - 247-252.
- [10]. Shi J., Hua Z., Zhang L. Nanocomposites from ordered mesoporous materials // J. Mater. Chem. 14. - 2004. - 795-806.
- [11]. Chen H. G., Shi J. L., Chen H. R., Yan J. N. The preparation and photoluminescence properties of ZnO-MCM-41 // Optical materials. 25. - 2004. - 79-84.
- [12]. Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism // Nature. 359. - 1992. - 710-712.
- [13]. Koch U., Fojtik A., Weller H., Henglein A. Photochemistry of semiconductor colloids. Preparation of extremely small ZnO particles, fluorescence phenomena and size quantization effects // Chem. Phys. Lett. 122. - 1985. - 507-510.
- [14]. Jin B.J., Im S., Lee S. Y. Violet and UV luminescence emitted from ZnO thin films grown on sapphire by pulsed laser deposition // Thin Solid Film. 366. - 2000. - 107-110.
- [15]. Liu B., Zeng H. C., Am J. Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods in the Diameter Regime of 50 nm // Am. Chem. Soc. 125. - 2003. - 4430.
- [16]. Rossetti R., Hall R., Gibson J. M., Brus L. E. Hybrid electronic properties between the molecular and solid state limits: Lead

- sulfide and silver halide crystallites // J. Chem. Phys. 83. - 1985. - 1406.
- [17]. *Dalas E., Kallitsis J., Sakkopoulos S., Viloratos E., Koutsoukos P. G.* Cadmium sulfide precipitation in aqueous media: Spontaneous precipitation and controlled overgrowth on polyaniline // *Colloid Interface Sci.* 141. - 1991. - 137.
- [18]. *Zeng W., Wang Z., Qian X-F., Yin J.* ZnO clusters in situ generated inside mesoporous silica // *Materials Research Bulletin.* 41. - 2006. - 1155-1159.
- [19]. *Xiong Y., Zhang Lei Z., Tang G.-Q., Zhang G.L., Chen W.-J.* ZnO nanoparticles included within all-silica MCM-41: preparation and spectroscopic studies // *J. Luminescence.* 110. - 2004. - 17-20.
- [20]. *Wu J. J., Liu S. C., Wu C. T., Chen K. H., Chen L. C.* Heterostructures of ZnO-Zn coaxial nanocables and ZnO nanotubes // *Appl. Phys. Lett.* 81. - 2002. - 1312.
- [21]. *Vanheusden K., Warren W. L., Ceager C. H., Tallant D. R., Voigt J. A.* Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders // *J. Appl. Phys.* 79. - 1996. - 7983.
- [22]. *Ryu Y. R., Zhu S., Budai J. D., Chandrasekhar H. R.* Optical and structural properties of ZnO films deposited on GaAs by pulsed laser deposition // *J. Appl. Phys.* 88. - 2000. - 201.
- [23]. *Bunn C. W.* The lattice-dimensions of zinc oxide // *Proc. Phys. Soc. London.* 47. - 1935. - 835.
- [24]. *Özgül Ü., Alivov Ya. I., Liu C.* A comprehensive review of ZnO materials and devices // *J. Appl. Phys.* 98. - 2005. - 041301.
- [25]. *Galli G., Coker J. E.* Epitaxial ZnO on sapphire // *Appl. Phys. Lett.* 16. - 1970. - 439.
- [26]. *Croxall D. F., Ward R. C., Wallace C. A., Kell R. C.* Hydrothermal growth and investigation of Li-doped zinc oxide crystals of high purity and perfection // *J. Cryst. Growth.* 22. - 1974. - 117.
- [27]. *Shibata T., Umno K., Makino E., Ito Y., Shimada S.* Characterization of sputtered ZnO thin film as sensor and actuator for diamond AFM probe // *Sens. Actuators. A* 102. - 2002. - 106-113.
- [28]. *Vang T. L., Zhang D. H., Ma J., Ma H. L., Chen Y.* Transparent conducting ZnO:Al films deposited on organic substrates deposited by r. f. magnetron-sputtering // *Thin Solid Films.* 326. - 1998. - 60-62.
- [29]. *Lin C.-L., Pang Yi-S., Chao M.-C., Chen Bi-C., Lin H.-P.* Synthesis of SBA-16 and SBA-15 mesoporous silica crystals templated with neutral block copolymer surfactants // *J. Phys. Chem. Sol.* - 69. - 2008. - 415-419.
- [30]. *Kurbanov S. S., Panin G. N., Kim T. W., Kang T. W.* ZnO filled opal arrays: Photo and cathodoluminescence studies // *Solid State Communications.* - 145. - 2008. - 577-581.
- [31]. *Abrarov S. M., Yuldashev Sh. U., Kim T. W.* Dominant ultraviolet-blue photoluminescence of ZnO embedded into synthetic opal // *J. Luminescence.* - 114. - 2005. - 118-124.
- [32]. *Zhang M., Ciocan E., Bando Y., Wada K., Cheng L. L.* Bright visible photoluminescence from silica nanotube flakes prepared by the sol-gel template method // *Appl. Phys. Lett.* - 80 (3). - 2002. - 491-493.
- [33]. *Chang H. J., Chen Y. F., Lin H. P., Mou C. Y.* Strong visible photoluminescence from SiO<sub>2</sub> nanotubes at room temperature // *Appl. Phys. Lett.* - 78 (24). - 2001. - 3791-3793.
- [34]. *Vanheusden K., Seager C. H., Warren W. L., Tallant D. R., Voigt J. A.* Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors // *Appl. Phys. Lett.* - 68. - 1996. - 403.
- [35]. *Bouvy C., Marine W., Su B.-L.* ZnO/mesoporous silica nanocomposites prepared by the reverse micelle and the colloidal methods: Photoluminescent properties and quantum size effect // *Chem. Phys. Lett.* - 438. - 2007. - 67-71.
- [36]. *Raghvendra S Yadav, Priya Mishra, Avinash C. Pandey.* Growth mechanism and optical property of ZnO nanoparticles synthesized by sonochemical method // *Ultrasonics Sonochemistry.* - In Press. - 2007.
- [37]. *Омельченко Т.А., Грузинцев А. Н., Кулакова Б., Сахаров Э. Н.* Люминесценция микростержней оксида цинка // *Физика и техника полупроводников.* - 47 (2). - 2007. - 182-185.
- [38]. *Lin C.-L., Pang Yi-S., Chao M.-C., Chen Bi-C.* Synthesis of SBA-16 and SBA-15 mesoporous silica crystals templated with neutral block copolymer surfactants // *J. Phys. Chem. Sol.* - 69. - 2008. - 415-419.
- [39]. *Anunziata O. A., Bellramone A. R., Martinez M. L., Belon L. L.* Synthesis and characterization of SBA-3, SBA-15 and SBA-I nanostructured catalytic materials // *J. of Colloid Interface Sci.* - 315. - 2007. - 184-190.

*A. O. Kovalchuk, G. Yu. Rudko*

## LIGHT EMITTING PROPERTIES IN COMPOSITE MATERIALS CONTAINING ZnO QUANTUM DOTS

*The present review summarizes recent achievements in the field of synthesis of light-emitting silica nanocomposite materials with ZnO quantum dots. Main methods of fabrication of porous silica matrices and introduction of ZnO quantum dots into the pores are described. Typical photoluminescence characteristics of these materials and mechanisms of light emission are analyzed.*